

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 205/06	(45) 공고일자 1999년03월20일	(11) 등록번호 특0164447	(24) 등록일자 1998년09월12일
(21) 출원번호 특 1995-032526	(65) 공개번호 특 1997-015562	(43) 공개일자 1997년04월28일	
(22) 출원일자 1995년09월28일			
(73) 특허권자 동부한농화학주식회사 우종일 서울특별시 강남구 논현동 6-13			
(72) 발명자 이본수 서울특별시 서초구 잠원동 신반포 26차아파트 347동 601호 정규현 서울특별시 양천구 목3동 동신아파트 9동 905호 이윤식 경기도 안양시 동안구 관양동 현대아파트 10동 104호 정종구 대전광역시 유성구 전민동 426-5 세종아파트 103동 506호			
(74) 대리인 신동준			

심사관 : 이승실

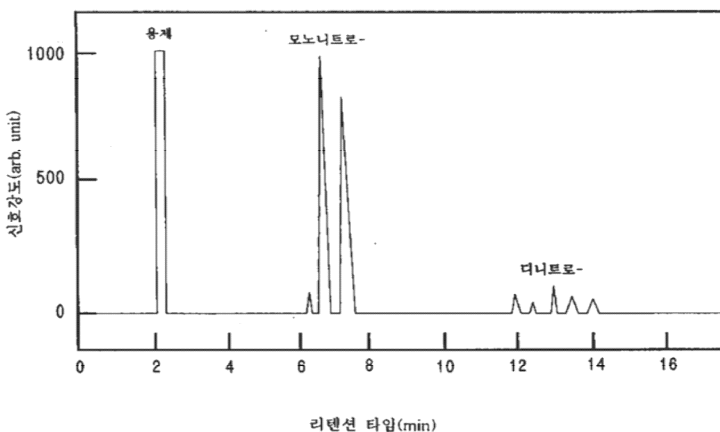
(54) 방향족 화합물의 니트로화 방법

요약

본 발명은 방향족 화합물을 소량의 질산 및 이산화질소 또는 일산화질소를 함유한 이산화질소와 함께 유기용매에 녹이고, 오존을 반응용기에 불어 넣어줌으로써 낮은 온도에서도 혼산을 쓰지 않고 니트로화 반응을 수행하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 특징은 소량의 질산을 니트로화 반응시약으로 직접 사용하고, 이산화질소와 오존에 의해서 생성되는 오산화질소는 대부분 니트로화 반응시 생성되는 물과 반응하여 다시 질산을 생성시키기 때문에, 니트로화 반응과 질산 생성 반응이 연쇄적으로 이루어져 질산의 농도가 떨어짐 없이 계속 일정한 값을 갖게 되는 것이다. 이로써 물생성으로 질산의 농도가 떨어져서 니트로화 반응성이 감소되는 것을 막을 수 있으므로 반응성이 약한 방향족 화합물의 경우에까지 폭 넓게 니트로화시킴으로써 기존의 혼산법에 의해서 기대할 수 없는 반응성 및 선택성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

방향족 화합물의 니트로화 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 일실시예에 따른 생성물의 기체 크로마토그래피를 보여주는 도면이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 현재까지 대부분의 니트로화 공정에서 일반적으로 쓰이는 방법인 진한 질산과 진한 황산으로 구성된 혼산을 이용한 혼산법 대신에 유기용매 내에서 최소량의 질산과 이산화질소(NO₂) 및 오존(O₃)을 넣어 반응시킴으로써, 기존의 공정보다 반응 조건이 온화하고, 폐산의 발생이 없으며, 니트로화 반응의 위치 선택성을 조절할 수 있고, 특히 클로로벤젠과 같이 벤젠핵이 비활성화된 방향족 화합물까지도 모노 니트로화(mononitration) 뿐만 아니라 디니트로화(dinitration) 반응까지도 마음대로 조절할 수 있는 새로운 공정에 관한 것이다.

니트로화 공정을 이용하여 생산되는 방향족 니트로화합물들은 석유화학 제품 및 농약, 의약, 염료, 화약, 고무약품 등의 정밀화학 제품 또는 그 중간체의 원료로 널리 쓰이고 있다.

니트로화 공정은 유기단위 공정 중 가장 중요한 공정 중 하나이며, 대단위 니트로화 공정이 필요한 중요 석유화학 제품으로는 염료합성의 출발물질인 아닐린, 톨루이딘, 폴리우레탄의 원료가 되는 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 톨리렌 디이소시아네이트(TDI) 등이 있다. 최근 정밀화학 산업의 급속한 발달로 관련된 제품 생산량이 90년 이후 년평균 10% 이상씩 증가하는 추세에 있으나, 여기에 쓰이는 니트로화 공정은 아직도 100년이 넘은 혼산법을 그대로 쓰고 있는 실정이다.

현재 니트로화 공정에 가장 보편적으로 사용하고 있는 혼산법은 진한 질산과 진한 황산을 사용하고 있는 데(Euler, H, Ann. Chem. 1093, 330, 280), 이 방법은 많은 양을 생산하기 위한 유기단위 공정으로는 많은 문제점을 가지고 있다. 우선, 이러한 혼산을 이용할 경우 막대한 양의 폐황산의 발생은 필연적이며, 세척공정에서 투입되는 세척수를 포함한 폐수량은 국내 니트로 화합물의 생산량을 기준으로 연간 최소 300,000톤 이상으로 추정된다. 이러한 폐수 발생문제는 요사이 강조되는 환경적인 측면에서 볼 때 앞으로 반드시 해결되어야 할 문제로 대두되고 있다. 또한, 이러한 강산 조건의 반응은 작업처리가 위험하고, 반응기의 부식을 촉진시킬 뿐만 아니라, 반응 중 발생하는 막대한 반응열로 인해 작업의 자동화에도 어려움이 크다. 이러한 문제들을 해소하기 위해 선진국에서는 새로운 니트로화 공정에 대해 다각도로 연구가 진행 중인 것으로 알려져 있으나, 뚜렷한 대안은 나오지 못하고, 아직도 대부분의 공장에서는 질산과 황산의 혼산을 이용한 니트로화 공정이 그대로 사용되어지고 있다.

방향족 화합물의 니트로화 반응에서 생성되는 물은 앞서 언급했듯이 심각한 폐산처리문제를 야기시키고, 현재와 같은 질산과 황산의 혼산계 반응에서는 이 문제가 훨씬 더 심각하다. 또한, 이러한 혼산계 반응의 경우 반응성이 강하여 반응 조절이 용이하지 못하며 톨루엔과 같은 일부 화합물의 니트로화 반응에서는 아실니트레이트(acylnitrate)와 같은 폭발성이 강한 물질이 부산물로 생성될 수 있어 매우 위험하다.

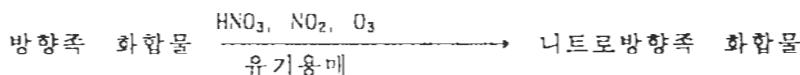
그래서 황산과 같은 강산을 산촉매로 사용하는 대신 질산 자체를 그대로 사용하기도 하지만, 질산의 농도가 높을 때에도 폭발의 위험을 갖고 있으며 반응이 진행되면서 생성된 물 때문에 질산의 농도가 떨어지면 반응속도는 급격히 낮아진다. 따라서 혼산법의 니트로화 반응의 문제점을 해결하기 위한 새로운 니트로화 반응법으로 1956년 올라(Olah)와 쿤(Kuhn)은 질산-HF-BF₃법을 소개하였고(Olah, G. A., Kuhn, S. J. Chem. Ind. 1956, p. 98 ; Olah, G. A., Kuhn, S. J., Mlanko, A. J. Chem. Soc. 1956, p. 4257.), 그후에도 헤니온(Hennion) 등에 의해 NO₂BF₄가 니트로화 반응에 쓰일 수 있다고 보고된 바 있지만(Thomas, R. J., Anzilotti, W. F., Hennion, G. F. Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 408 ; Hennion, G. F. U.S. Patent, 2,314,212(1943)), 시약이 워낙 고가이므로 경제적이지 못하고, 여전히 부식성이 강하며, 부산물로 생성되는 HBF₄는 폭발의 위험이 크기 때문에 바람직하지 못하다.

또 다른 니트로화 반응시약으로 연구된 질산-무수초산계(Redlich, O., Hood, G. C. Discuss Faraday Soc. 1957, 24, 87.)나 오스트로미슬렌스키(Ostromyslenkskii)와 베르너(Werner)에 의해 개발된 C(NO₂)₄의 경우(Ostromyslenkskii, I. I. Chem. Ber. 1920, 53, 1537 ; Werner, A. Chem. Ber. 1908, 42, 4326)는 반응성이 약해지는 단점 이외에도 폭발의 위험성을 여전히 해결할 수 없어 산업에 응용하기에는 문제점이 많은 것으로 알려져 있다. 최근들어 교토대의 스즈끼(Suzuki) 등에 의해 기체상의 이산화질소와 산화제로서 오존을 사용하여 유기용매 상에서 비교적 용이하게 니트로화 반응을 진행시킬 수 있다는 것을 발표하였으나(Suzuki H., et al., Chem Letters, pp 1421~1424, 1993 ; Suzuki H., et al., J.C.S. Chem. Commun. 1049, 1991 ; EP 0 497 989 A1, 1991), 아직 연구단계에 있으며, 기존 방법에 비해 니트로화 반응성이 강하지 못하여 클로로벤젠과 같이 반응성이 약한 방향족 화합물의 니트로화 반응의 경우 디니트로화까지 진행이 힘든 것으로 알려져 있다.

따라서 본 발명은 현재 대단위 니트로화 공정에 쓰이고 있는 혼산법과 비교하여 그 반응성 면에서 뒤떨어지지 않고, 원하는 이성질체를 자유롭게 선택적으로 만들 수 있으며, 반응 후 생성되는 많은 산성 폐수의 처리문제와 강한 혼산계 반응조건으로 인한 작업상의 위험도를 줄이는 등의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 니트로화 반응공정을 제공하는 것이다.

본 발명은 유기 용매 상에서 질산을 니트로화 시약으로 사용하는데 있어 이산화질소를 오존으로 산화시킨 오산화이질소(N₂O₅)가 니트로화 반응시 생성되는 물과 반응하여 질산을 계속 공급하는 역할을 하게 함으로써 별도의 산촉매를 쓰지 않고 적은 양의 질산 만으로도 방향족 화합물들의 니트로화 반응을 비교적 용이하게, 선택적으로 진행시키는 것을 기본으로 한다.

본 발명에 있어서, 니트로화 반응 온도는 -30℃ 내지 +30℃로 하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서, 이산화질소 대신 일산화질소와 이산화질소의 혼합물, 오존대신 오존과 공기의 혼합물을 사용할 수도 있다.



방향족 화합물의 니트로화 반응은 친전자적 치환반응의 기구를 통하여 진행되며, 특히 니트로화 반응의 친전자체는 니트로늄이온(NO_2^+)으로 알려져 있다. 본 발명에서는 이산화질소를 오존으로 처리하여 오산화이질소로 산화시킨 후, 이 오산화이질소가 NO_2^+ 와 NO_3^- 로 분해될 때 생성되는 NO_2^+ 를 니트로화 반응의 친전자체로 이용함과 동시에 NO_3^- 를 반응성 감소의 결정적인 요인으로 작용하는 부산물인 물을 제거하는 데 이용하였다. 반응은 유기용매의 선택, 오존의 유속, 이산화질소의 당량에 따라 선택적으로 조절이 가능했으며, 몇몇 경우 방향족 화합물을 반응물 겸 용매로 사용할 수도 있었으며, 특히 클로로벤젠과 같이 니트로화 반응성이 비교적 약한 방향족 화합물의 경우는 반응성과 반응의 선택성을 현저히 높여 디니트로화까지 용이하게 반응을 진행시킬 수 있었다. 이것을 반응 기구 측면에서 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

우선 질산 중 존재하는 니트로늄이온에 의해서 방향족 화합물의 이중결합이 공격당하고 아레니움 중간체를 거쳐 니트로기가 도입된다. 이 때 부산물로 물이 생성되며, 여기서 생성된 물은 오존에 의해 산화된 오산화이질소가 분해되어 생긴 NO_3^- 와 반응하여 다시 질산을 생성하게 되어 질산의 농도를 반응 초기와 같은 수준으로 유지시킬 수 있다. 또한, 오산화이질소의 분해시 동시에 생성된 NO_2^+ 가 니트로화 반응의 친전자체로 직접 방향족 화합물의 이중결합을 공격할 수 있어 반응성을 더욱 증가시키게 된다. 이러한 반응은 연쇄반응의 형태를 띠게 되고, 별도의 강한 산촉매없이 질산을 높은 농도로 유지시킬 수 있다.

물의 생성으로 인한 질산의 농도 감소는 니트로화 반응성을 떨어뜨리는 가장 중요한 요인으로 지적되고 있으며(Ridd, J. H. Draper, M. R. J. Chem. Soc., Perkin II. 1981, 94.), 지금까지 니트로화 반응을 혼산계로 진행시킬 수밖에 없는 가장 큰 이유가 되고 있다. 혼산계의 니트로화 반응의 경우 질산을 산화시키기 위한 산촉매로 황산을 질산의 50% 이상 쓰고 있으며, 만약 질산 자체로 니트로화 반응을 시키기 위해서는 질산 농도를 유지시키기 위한 상당량의 질산이 추가로 요구되어지기 때문에 폐산 처리등의 문제는 물론 작업의 위험성도 가중시키는 결과를 가져온다.

질산의 처리량과 처리하는 시간은 반응물질과 조건에 따라 적절하게 조절되어야 한다. 그 구체적인 내용은 실시예를 통하여 상세히 설명한다.

[실시예 1]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 클로로벤젠과 30mmol(6.0 당량)의 액상의 이산화질소와 5mmol(1.0 당량)의 질산을 서로 다른 용매에 각각 녹이고, 5mmol/h의 유속으로 3시간 동안 오존을 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 반응 후 질소가스를 불어 넣어 용액 속에 섞여있는 오존을 날려버리고, 다시 감압하여 생성물에 남아 있는 미반응 이산화질소를 완전히 제거하였다. 이 때 수율은 반응의 조건에 따라 약간의 차이를 보이긴 하지만 대부분 97% 이상을 나타냈다. 구체적인 이성질체의 분석은 기체크로마토그래피를 통하여 행하였고, 기체크로마토그래피의 양상은 제1도에 제시하였으며, 분석결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	오르토치환	메타치환	파라치환	오르토/파라 생성비
디클로로메탄	44.7%	0.7	54.6	0.82
클로로포름	30.3%	0.7	69.0	0.44
사염화탄소	19.9%	0.8	79.3	0.25

[실시예 2]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 10mmol의 톨루엔과 30mmol(3.0 당량)의 액상의 이산화질소와 10mmol(1.0 당량)의 질산을 서로 다른 용매에 각각 녹이고, 20mmol/h의 유속으로 2시간 동안 오존을 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 이 때 수율은 반응의 조건에 따라 약간의 차이를 보이긴 하지만 대부분 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	2,4-디니트로	2,6-디니트로	3,4-디니트로	2,4-/2,6 생성비
디클로로메탄	70.9%	21.5%	3.8%	3.7
사염화탄소	73.8%	19.9%	3.0%	3.3

[실시예 3]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 10mmol의 톨루엔과 30mmol(3.0 당량)의 액상의 이산화질소와 10mmol(1.0 당량)의 질산을 40ml의 서로 다른 용매에 각각 녹이고, 10mmol/h의 유속으로 2시간 동안 오존을 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0°C로 유지시켰다. 이 때 수율은 반응의 조건에 따라 약간의 차이를 보이긴 하지만 대부분 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 3에 나타내었다.

[표 3]

	오르토치환	메타치환	파라치환	오르토/파라 생성비
디클로로메탄	46.5%	4.2	31.5	1.5
사염화탄소	49.1%	4.0	37.7	1.3

[실시예 4]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 클로로벤젠과 12.5mmol(2.5 당량)의 액상의 이산화질소와 12.5mmol(2.5 당량)의 질산을 10ml의 사염화탄소에 넣고, 5mmol/h의 유속으로 1시간 동안 오존을 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0°C로 유지시켰다.

이 때 수율은 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 4에 나타내었다.

[표 4]

오르토치환	메타치환	파라치환	오르토/파라 생성비
26.3%	1.2	72.5	0.36

[실시예 5]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 클로로벤젠과 50mmol(10 당량)의 액상의 이산화질소와 5mmol(1.0 당량)의 질산을 사염화탄소에 녹이고, 5mmol/h의 유속으로 12시간 동안 오존을 불어 넣어 주었다. 8시간 후에는 25mmol(5 당량)의 이산화질소를 추가로 가하였다. 이때 반응온도는 0°C로 유지시켰다. 수율은 평균 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 5에 나타내었다.

[표 5]

2,4-디니트로	2,6-디니트로	3,4-디니트로	2,4-/2,6 생성비
98.5%	1.5%	혼적량	65.7

[실시예 6]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 클로로벤젠과 12.5mmol(2.5 당량)의 액상의 이산화질소와 12.5mmol(2.5 당량)의 질산을 10ml의 사염화탄소에 넣고, 5mmol/h의 유속으로 7.5시간 동안 오존과 공기의 혼합물을 불어 넣어 주었다. 12.5mmol(2.5 당량)의 이산화질소를 매 3시간마다 가하였다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 수율은 평균 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 6에 나타내었다.

[표 6]

2,4-디니트로	2,6-디니트로	3,4-디니트로	2,4-/2,6 생성비
98.5%	1.5%	혼적량	65.7

[실시예 7]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 2-니트로클로로벤젠과 12.5mmol(2.5 당량)의 일산화질소가 포함된 액상의 이산화질소와 12.5mmol(2.5 당량)의 질산을 10ml의 사염화탄소에 넣고, 5mmol/h의 유속으로 5시간 동안 오존과 공기의 혼합물을 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 수율은 평균 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 7에 나타내었다.

[표 7]

2,4-디니트로	2,6-디니트로	3,4-디니트로	2,4-/2,6 생성비
93.8%	6.3%	혼적량	15.0

[실시예 8]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 4-니트로클로로벤젠과 12.5mmol(2.5 당량)의 일산화질소가 포함된 액상의 이산화질소와 12.5mmol(2.5 당량)의 질산을 10ml의 사염화탄소에 넣고, 5mmol/h의 유속으로 12시간 동안 오존에 불어 넣어 주었다. 12.5mmol(2.5 당량)의 액상의 이산화질소를 매 3시간마다 가하였다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 수율은 평균 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 8에 나타내었다.

[표 8]

2,4-디니트로	2,6-디니트로	3,4-디니트로	2,4-/2,6 생성비
100%	0%	0	-

[실시예 9]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 반응물과 동시에 용매로 사용하기 위하여 20ml의 클로로벤젠(197mmol)에 20mmol의 액상의 이산화질소와 10mmol의 질산을 넣고, 5mmol/h의 유속으로 3시간 동안 오존에 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 생성물로 7.7mmol의 모노니트로화합물을 얻을 수 있었으며, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 9에 나타내었다.

[표 9]

오르토치환	메타치환	파라치환	오르토/파라 생성비
34.1%	5.1	60.8	0.56

[실시예 10]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 10mmol의 톨루엔과 25mmol(2.5 당량)의 액상의 일산화질소와 25mmol(2.5 당량)의 질산을 40ml의 사염화탄소에 넣고, 20mmol/h의 유속으로 1시간 동안 오존에 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 수율은 평균 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 10에 나타내었다.

[표 10]

2,4-디니트로	2,6-디니트로	3,4-디니트로	2,4-/2,6 생성비
76%	24	-	3.17

[실시예 11]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 10mmol의 4-니트로톨루엔과 12.5mmol(2.5 당량)의 액상의 이산화질소와 25mmol(2.5 당량)의 질산을 40ml의 사염화탄소에 넣고, 20mmol/h의 유속으로 1시간 동안 오존에 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 수율은 평균 97% 이상을 나타냈고, 실시예 1에서와 같은 분석에 의한 구체적인 이성질체의 분석결과는 표 11에 나타내었다.

[표 11]

2,4-디니트로	2,6-디니트로	3,4-디니트로	2,4-/2,6 생성비
100%	0	0	-

[실시예 12]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 벤젠과 12.5mmol(2.5 당량)의 액상의 이산화질소와 12.5mmol(2.5 당량)의 질산을 10ml의 사염화탄소에 넣고, 5mmol/h의 유속으로 30분간 동안 오존에 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 100%의 수율로 니트로벤젠을 얻었다.

[실시예 13]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 벤젠과 12.5mmol(2.5 당량)의 액상의 이산화질소와 12.5mmol(2.5 당량)의 질산을 10ml의 사염화탄소에 넣고, 5mmol/h의 유속으로 2.5시간 동안 오존에 불어 넣어 주었다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 수율 평균 98%이상을 나타내는 메타-디니트로벤젠을 얻었다.

[실시예 14]

드라이아이스 냉각기를 설치한 3구 둥근바닥플라스크에 5mmol의 벤젠과 15mmol(3 당량)의 액상의 이산화질소와 5mmol(1.0 당량)의 질산을 10ml의 사염화탄소에 넣고, 5mmol/h의 유속으로 2시간 동안 오존처리하여 모노니트로화 반응이 끝난 후, 계속해서 12.5mmol(2.5당량)의 액상의 이산화질소와 12.5mmol(5 당량)의 질산을 넣어 3시간 동안 동일한 유속으로 오존을 가하였다. 이때 반응온도는 0℃로 유지시켰다. 평균 97%이상의 수율로 메타-디니트로벤젠을 얻었다.

이상에서와 같은 본 발명은 혼산법에 비하여 보다 위험성이 적은 반응으로 니트로화를 수행할 수 있도록 하는 효과가 제공된다. 또한 본 발명은 진한 황산을 사용하지 않으며, 또한 진한 질산의 사용량을 줄여 이들 무기산의 다량 사용에 의한 폐수의 발생량을 현저하게 감소시켜 환경을 보호할 수 있도록 하는 효과가 제공된다. 본 발명은 이상과 같이 기재된 구체예에 대하여만 상세히 설명되었지만 본 발명의 사상과 범위내에서 변경이나 변형할 수 있음은 본 발명이 속하는 분야의 당업자에게는 명백한 것이며 이러한 변경이나 변형은 첨부된 특허청구범위에 의하여 제한되어져야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

질산을 이용하여 방향족 화합물을 니트로화 반응시킴에 있어서, 방향족 화합물과 질산을 유기 용매에 녹이거나 분산시키고 여기에 이산화질소 또는 일산화질소와 이산화질소의 혼합물과 오존 또는 오존과 공기의 혼합물을 가하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물의 니트로화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 방향족 화합물을 반응물 겸 용매로 동시에 사용함을 특징으로 하는 상기 방향족 화합물의 니트로화 반응.

청구항 3

제1항에 있어서, 질산(HNO₃), 이산화질소, 오존의 양을 조절하여 모노니트로화, 디니트로화, 트리니트로화를 선택적으로 조절함을 특징으로 하는 상기 방향족 화합물의 니트로화 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 니트로화 반응을 -30 내지 +30℃의 온도범위에서 수행함을 특징으로 하는 상기 방향족 화합물의 니트로화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 디클로로메탄, 트리클로로메탄 및 사염화탄소의 유기 할로겐 화합물중 하나 또는 둘이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 상기 방향족 화합물의 니트로화 방법.

도면

도면1

