

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07D 335/16	(45) 공고일자 2001년02월01일
(21) 출원번호 10-1998-0049397	(11) 등록번호 10-0280925
(22) 출원일자 1998년11월18일	(24) 등록일자 2000년11월14일
(65) 공개번호 특2000-0032801	(43) 공개일자 2000년06월15일

(73) 특허권자	주식회사서울화학연구소 오흥택
(72) 발명자	문중근
(74) 대리인	인천광역시 부평구 삼산동 380-2 영주빌라 13동 302호 김원식

심사관 : 이태영

(54) 2-니트로티오잔톤의 제조방법

요약

본 발명에 따르면, 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드를 폴리포스폰산-아세트산 혼합반응매질 중에서 고리화 반응시켜, 2-니트로티오잔톤을 고수율로 수득하는 방법에 제공된다.

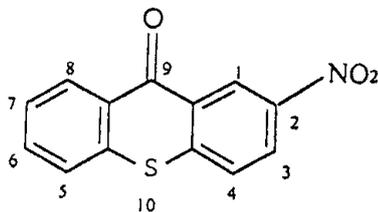
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다음식 (II)로 표시되는 2-니트로티오잔톤(2-nitrothioxanthone)[CAS No. : 72534-70-4 / 화학식 : C₁₃H₇NO₃S]의 제조방법에 관한 것이다.



(II)

더욱 상세하게는, 본 발명은 폴리포스폰산-아세트산의 혼합 반응매질 중에서 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드를 고리화하여, 삼고리성(tricyclic) 화합물인 2-니트로티오잔톤을 고수율로 수득하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조되는 2-니트로티오잔톤은 광화학 분야에서 광개시제(photoinitiator) 또는 광스위치의 소재(photoswitching agent)로 사용되며, 의약분야에서 항결핵제(antitubercular agent)의 합성 중간체(신티온, synthone)으로, 또한 농화학 분야에서의 합성 중간체로 유용하게 사용된다.

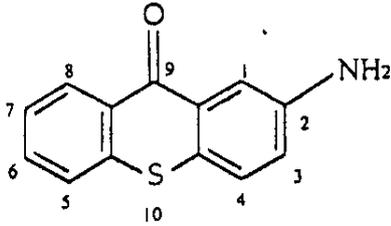
2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드 화합물을 고리화하여 삼고리성(tricyclic) 헤테로 화합물을 합성하는 방법은 유기합성 분야, 특히, 광화학 및 의약화학 분야에서 매우 중요한 방법이다.

그러나, 니트로기가 도입된 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드 화합물을 고리화하는 방법은 알려져 있지 않고, 유사한 설파이드 화합물을 고리화하는데, 황산, 할로겐산, 무수산 등의 무기산을 이용하는 방법이 알려져 있다.

상기와 같은 종래의 방법을 도입하여 니트로 기를 갖는 화합물을 고리화하고자 할 경우에는, 치환기에 대한 선택성이 나타났고, 반응 결과 많은 양의 불순물이 포함된 생성물이 얻어지므로 수율이 낮아, 대응하는 화합물을 순수하게 고수율로 수득하는 것이 불가능하였다.

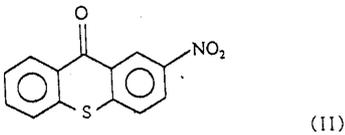
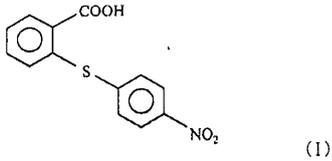
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자는 위와 같은 문제점을 해결하여 2-니트로티오잔톤을 고수율로 수득할 방법을 개발하고자 연구노력을 거듭하여, 화합물에 대한 선택적 용해도를 갖는 특정의 혼합 반응매질을 사용할 경우, 만족할 만한 결과가 수득됨을 발견하고 본 발명을 완성하였다.



발명의 구성 및 작용

즉, 본 발명은, 하기 식(1)의 화합물을 폴리포스폰산-아세트산의 혼합 반응 매질 중에서 고리화하여 하기 식(11)의 2-니트로티오잔톤을 제조하는 방법에 관한 것이다.



본 발명의 방법에서 사용되는 아세트산은 단순한 반응 용매로서 뿐만 아니라 화합물의 선택적 용해도를 갖는 매체로서 사용되고 있다.

본 발명의 고리화 반응에 사용되는 혼합 반응매질 중 폴리포스폰산과 아세트산의 비율은 3:1 내지 4:1 사이에서 선택되는 것이 바람직하다. 폴리포스폰산 대 아세트산의 비율이 상기 범위보다 적으면, 수득률이 좋지 않아 바람직하지 않으며, 위 비율이 상기 범위보다 크게 되면 저온에서 좋지 않아 바람직하지 않다.

용매의 양은 특별히 제한적이지 않으나, 반응물질인 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드의 중량을 기준으로 약 15배 내지 20배의 양으로 사용되는 것으로 바람직하다.

본 발명의 고리화 반응은 촉매 없이, 또는 적절한 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다.

본 발명의 따른 반응은 130°C 내지 150°C의 반응온도에서 수행될 수 있으나, 상기 혼합매질의 환류온도에서 특히 바람직하게 수행되며, 일반적인 반응압력 하에서 바람직하게 수행된다.

본 발명에서 출발물질로 사용되는 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드는 상업적으로 입수가 가능한 제품을 사용하거나, 통상의 방법으로 제조하여 사용할 수 있다. 특히, p-클로로니트로 벤젠을 티오살리실산과 수산화 나트륨으로 처리하는 방법에 의해 합성하여 재결정함으로써, 순수한 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드를 고수율로 합성할 수 있다.

[실시에]

본 발명을 하기 제조예 및 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예에 국한되는 것은 아니다.

[제조예]

2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드의 합성

300ml의 DMF에 수산화나트륨(93%) 20g(0.46몰)과 티오살리실산 32g(0.205몰)을 가하여 교반하여 주면서, 거기에 p-클로로니트로벤젠 36g(0.22몰)을 서서히 가한다. 상기 반응혼합물을 가열환류하면서 3시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응이 종결되면 냉각시키고, 찬물을 과량 가한 후, 클로로포름으로 미반응 물질을 세척하여 제거한다. 분리된 물층을 합한 후, 35% 염산을 가하여 침전물을 형성하고, 이를 여과한다. 여과된 물질을 탄산 칼륨 수용액으로 중화시키고, 충분한 물로 여액이 중성이 될 때까지 세척한 후, 메탄올로 세척하고 건조하여 황색 분말을 수득한다. 정제를 위해 과량의 에탄올로 재결정한다.

수율 : 93%

녹는점 : 232 - 234℃

IR (KBr, cm^{-1}) : 3300-2500 (OH), 1680 (C=O), 1530, 1350 (NO_2)

^1H NMR (ppm) : 7.2(t,1H), 7.4-7.54(m,2H), 7.59(d,2H), 7.94(dd,1H),
8.23(dd,2H), 13.50(bs,OH)

[실시에]

2-니트로티오잔톤의 합성

250ml들이 이구 둥근 플라스크에 폴리포스폰산(116%) 90g과 아세트산 30g을 넣고, 교반에 의해 혼합한 후, 상기 제조예 1에서 수득된 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드 10g을 서서히 주의하면서 가한다. 상기 반응 혼합물을 가열하여 148℃의 온도조건 하에서 1시간 동안 반응시킨 다음, 실온으로 냉각시켜 얼음물에 붓고 교반하여 결정을 석출시킨다. 침전물을 과량의 클로로포름으로 추출하여 분리한 후, 5% 탄산칼륨 수용액을 적당량 가하여 교반한다. 클로로포름 층을 분리하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과한 뒤, 여액을 감압농축시켜 담황색의 침상 결정을 수득한다.

수율: 85%

녹는점: 226 - 228℃

IR (KBr, cm^{-1}) : 1650 (C=O), 1600, 1520, 1340 (NO_2), 750

^1H NMR (ppm) : 7.66-7.71(m,1H), 7.84-7.90(m,1H), 7.96(t,1H), 8.17(d,1H),
8.49-8.53(m,2H), 9.12(d,1H)

^{13}C NMR (ppm) : 123.9; 126.2; 126.9; 127.7; 127.8; 128.4; 128.6; 129.1;
133.8; 135.6; 143.9; 145.6; 177.9

UV 흡수 (nm) : 250, 293, 343

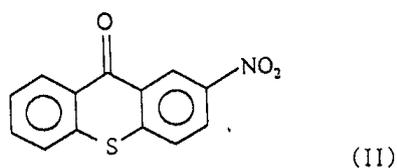
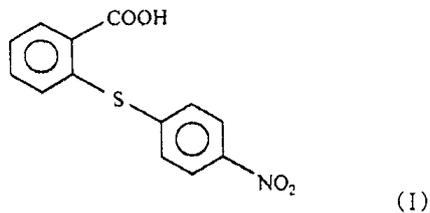
발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명의 방법에 의하여 목적물질인 2-니트로티오잔톤을 별도의 복잡한 정제과정 없이, 높은 수율로 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 식 (I)의 2-카르복시-4'-니트로디페닐 설파이드를 폴리포스폰산-아세트산의 혼합 반응매질 중에서 고리화하여 하기 식(II)의 2-니트로티오잔톤을 제조하는 방법.



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합 반응매질 중 폴리포스폰산과 아세트산의 비율이 3 : 1 내지 4 : 1 이고, 반응 온도는 상기 매질의 환류온도인 것을 특징으로 하는 방법.