

5-3급부틸-1,3-디메틸벤졸의 합성

리현일, 리상룡

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

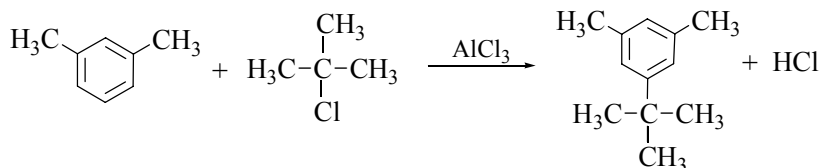
《향료연구소에서는 향료에 대한 연구를 심화시켜 질좋은 향료를 우리 나라에서 자체로 생산보장하도록 하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제25권 199페이지)

세계적으로 향료에 대한 수요가 높아짐에 따라 화장품의 질제고에서 중요한 의의를 가지는 향보류제를 개발하기 위한 연구[1-4]가 활발히 진행되고있다. 현재 비누 및 화장품용향료로서 널리 쓰이고있는 니트로사향은 자체의 냄새도 좋을뿐아니라 보류특성도 가지고있으며 일반적으로 쓰이는 알긴산소다, 키토산을 비롯한 고체보류제들과는 달리 액체상태로 리용할수 있기때문에 세계적으로 생산량이 날로 늘어나고있다.

우리는 니트로사향중에서도 천연사향의 향기에 가장 가까우면서도 향보류성능이 높은 사향케톤을 개발하기 위하여 그 중간체인 5-3급부틸-1,3-디메틸벤졸을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 교반기, 온도계, 적하깔때기, 3구플라스크(500mL), 항온수욕조, 분액깔때기, 직관냉각기, 진공뿔프, 전자천평, 항온건조로를, 시약으로는 *m*-크실롤(화학순), 염화3급부틸(화학순), 무수염화알루미늄(화학순), 3% 염산, 5% 탄산소다용액, 무수염화칼슘, 얼음을 리용하였다. 반응식을 보면 다음과 같다.



교반기, 온도계, 적하깔때기가 설치된 3구플라스크에 질소기체를 통과시킨 다음 *m*-크실롤을 넣고 얼음욕에서 교반하면서 무수염화알루미늄을 첨가한다. 다음 여기에 염화3급부틸을 교반하면서 천천히 적하하고 일정한 반응온도에서 일정한 시간 반응시킨다. 이 반응용액을 다시 얼음물속에 넣고 교반하면서 가수분해시킨 다음 분액깔때기로 유기상을 갈라낸다. 얻어진 유기상물질을 3% 염산으로 세척하고 5% 탄산소다용액으로 중화한다. 이것을 물로 여러번 세척하고 무수염화칼슘으로 건조시킨 다음 감압증류하여 생성물을 얻는다.

실험결과 및 해석

물질량비의 영향 반응시간 6h, 반응온도 30℃, 무수염화알루미늄촉매 4g일 때 물질량비(*m*-크실롤 : 염화3급부틸)에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 1과 같다.

표 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들임변화

| 물질량비 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 거둬들임/% | 48.5 | 66.8 | 76.1 | 82.3 | 82.7 |

표 1에서 보는바와 같이 물질량비가 증가함에 따라 5-3급부틸-1,3-디메틸벤졸의 거둬들이 증가하다가 물질량비 1.3이상부터는 거의 변화가 없었다. 따라서 합리적인 물질량비는 1.3이다.

반응시간의 영향 반응온도 30℃, 무수염화알루미늄촉매 4g, 물질량비 1.3일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들임변화

| 반응시간/h | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 거둬들임/% | 48.5 | 66.8 | 76.1 | 82.3 | 82.5 |

표 2에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 생성물의 거둬들은 증가하다가 반응시간 6h이후부터는 거의 변화가 없었다. 이로부터 반응시간을 6h로 선정하는것이 합리적이다.

반응온도의 영향 반응시간 6h, 무수염화알루미늄촉매 4g, 물질량비 1.3일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 표 3과 같다.

표 3. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들임변화

| 반응온도/℃ | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 거둬들임/% | 50.3 | 75.3 | 82.6 | 79.1 | 72.3 |

표 3에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 생성물의 거둬들은 급격히 증가하다가 반응온도 30℃이상부터는 거둬들이 점차적으로 감소하였다. 이것은 일정한 온도이상부터는 부반응에 의해 생성물의 거둬들이 떨어지기때문이라고 볼수 있다. 따라서 합리적인 반응온도는 30℃이다.

촉매의 영향 반응온도 30℃, 반응시간 6h, 물질량비 1.3일 때 촉매량에 따르는 생성물의 거둬들임변화는 표 4와 같다.

표 4. 촉매량에 따르는 생성물의 거둬들임변화

| 촉매량/% | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|------|------|------|------|------|
| 거둬들임/% | 65.1 | 78.3 | 82.3 | 82.7 | 82.8 |

표 4에서 보는바와 같이 촉매량이 증가함에 따라 생성물의 거둬들은 증가하다가 3%(알킬화제인 염화3급부틸)이상부터는 변화가 거의 없었다. 따라서 합리적인 촉매의 량은 3%이다. 결과 *m*-크실룰과 염화3급부틸로부터 5-3급부틸-1,3-디메틸벤졸을 합성하기 위한 가장 합리적인 반응조건은 *m*-크실룰 : 염화3급부틸의 물질량비 1.3, 반응시간 6h, 반응온도 30℃, 무수염화알루미늄촉매량은 3%라는것을 알수 있다.

생성물의 구조확인 생성물의 적외선투과스펙트르는 그림과 같다.

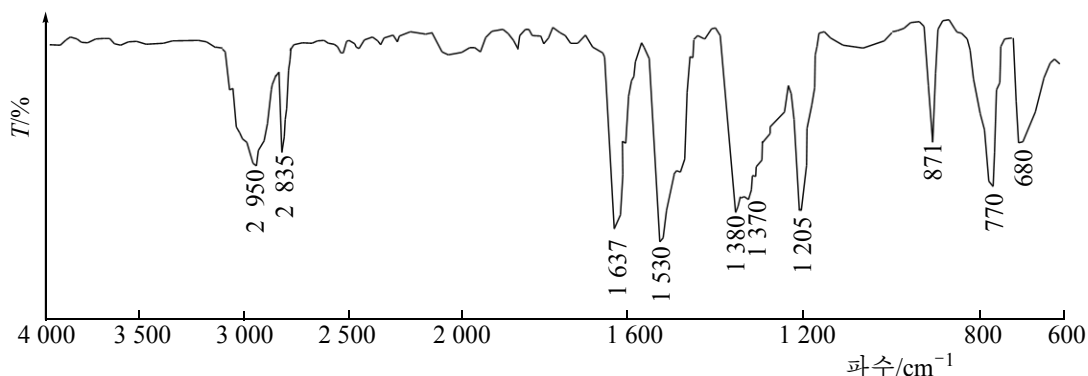


그림. 생성물의 적외선투과스펙트럼

그림에서 보는바와 같이 $2950, 2835\text{cm}^{-1}$ 에서 5-3급부틸-1,3-디메틸벤질의 메틸기와 $1380, 1370\text{cm}^{-1}$ 에서 3급부틸기의 특성 흡수띠들이 나타났다. 이로부터 생성물이 5-3급부틸-1,3-디메틸벤질이라는것을 알수 있다.

맺는 말

m-크실롤과 염화3급부틸로부터 5-3급부틸-1,3-디메틸벤질을 합성하고 합리적인 반응조건을 검토하였다. 결과 *m*-크실롤 : 염화3급부틸의 물질량비 1.3, 반응시간 6h, 반응온도 30°C , 무수염화알루미늄촉매량 3%일 때 5-3급부틸-1,3-디메틸벤질이 82.3%의 거둬들로 얻어진다.

참고 문헌

- [1] E. Khlebnikova; International Journal of Chemical Engineering and Applications, 1, 8, 61, 2017.
- [2] M. Manman; RSC Advances, 12, 1, 2015.
- [3] Ling Xu et al.; BMC Complementary and Alternative Medicine, 16, 3, 2016.
- [4] O. R. P. David; Macromol. Eur. J. Org. Chem, 10, 1, 2016.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of 5-Tert-Butyl-*m*-Xylene

Ri Hyon Il, Ri Sang Ryong

We synthesized 5-tert-butyl-*m*-xylene from *m*-xylene and tert-butyl chloride. The reasonable reaction conditions are as follows: the molar ratio of *m*-xylene and tert-butyl chloride is 1.3, the reaction time is 6h, the reaction temperature is 30°C and the amount of anhydrous aluminum chloride catalyst is 3%. Then the yield of 5-tert-butyl-*m*-xylene is 82.3%.

Key words: tert-butyl, alkylation, Friedel-Crafts reaction