

2-디에틸아미노에틸-4-클로로페닐에테르의 합성

리석철, 표주원, 이정우

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《화학공업부문에서는 농촌경리의 화학화에 필요한 효능이 높은 살초제와 살충제, 성장촉진제, 성장억제제를 비롯한 여러가지 농약들을 더 많이 생산하여야 하겠습니다.》

(《김일성전집》 제66권 82페이지)

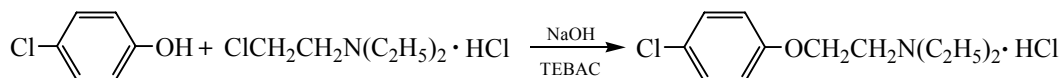
2-디에틸아미노에틸-3, 4-디클로로페닐에테르(DCPTA)를 고무나무에 분무할 때 고무생산량을 2~6배 높일수 있다는것이 발표[3, 4]된 후 DCPTA를 각이한 농작물에 적용하여 수확을 훨씬 높이기 위한 연구와 이 계열의 화합물들을 합성하고 식물성장자극활성을 밝히기 위한 연구[1, 2, 5]가 활발히 진행되고있다.

우리는 우리 나라의 실정에 맞게 4-클로로페놀과 디에틸아미노에틸클로리드의 축합반응에 의하여 2-디에틸아미노에틸-4-클로로페닐에테르를 합성하였다.

실험 방법

시약으로는 4-클로로페놀(ClArOH, 분석순), NaOH(분석순), 디에틸아미노에틸클로리드 염산염($\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$, 분석순), 트리에틸벤질암모늄클로리드(TEBAC, 분석순), 톨루올(분석순)을 리용하였다.

4-클로로페놀과 디에틸아미노에틸클로리드와의 축합반응식은 다음과 같다.



적하깔때기, 교반기, 온도계가 달린 3구플라스크에 4-클로로페놀과 상간이동촉매(TEBAC), 톨루올을 넣고 일정한 량의 NaOH용액을 넣은 다음 수욕에서 가열교반한다. 이때 TEBAC의 량은 4-클로로페놀에 대하여 물질량비로 1 : 0.05이다.

온도를 일정하게 유지하면서 디에틸아미노에틸클로리드염산염용액을 일정한 시간동안 적하한다. 다음 얇은층크로마토그래프에서 4-클로로페놀이 나타나지 않을 때까지 반응시킨다. 반응이 끝나면 반응액을 려과하고 톨루올층과 물층을 분리한 다음 물층을 톨루올로 3회 추출하여 추출액을 톨루올층과 합친다. 톨루올추출액에 20% 염산을 넣어 pH 4로 될 때까지 중화시킨 다음 물층을 분리하고 톨루올추출액을 증류수로 3회 세척하여 염산염용액과 합친다. 염산염용액에 NaOH를 넣어 갈라지는 기름층을 분리하고 물층을 벤졸로 3회 추출한다. 벤졸액을 기름층과 합치고 증류수로 3회 세척한 다음 무수류산마그네슘으로 건조시킨다. 수욕에서 벤졸을 증류회수하고 진공농축하여 미량의 벤졸을 제거한다.

얻어진 생성물을 석유에테르-초산에틸을 전개용매로 하여 실리카겔탑크로마토그래프로 분리하여 정량하였다.

실험결과 및 해석

NaOH의 영향 NaOH량에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 반응물과 NaOH의 물질량비가 2 : 2.0일 때 생성물의 거둬들이 제일 높고 그 이상에서는 약간 감소하였다. 이것은 NaOH의 양이 너무 많으면 페놀라트음이온의 친핵성이 세지기때문이다.

표 1. NaOH량에 따르는 생성물의 거둬들변화

$n_{\text{반응물}} : n_{\text{NaOH}}$	2 : 1.5	2 : 2.0	2 : 2.5	2 : 3.0	2 : 3.5
거둬들/%	79.2	82.2	81.5	78.3	76.9
반응온도 70°C, 반응시간 4h, $n_{\text{ClArOH}} : n_{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}} = 1 : 1$					

반응온도의 영향 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 2와 같다.

표 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화

반응온도/°C	50	60	70	80	90	100
거둬들/%	73.8	80.3	82.0	85.5	83.8	81.4
반응시간 4h, $n_{\text{ClArOH}} : n_{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}} : n_{\text{NaOH}} = 1 : 1 : 2$						

물질량비의 영향 4-클로로페놀과 $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ 의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 3과 같다.

표 3. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화

$n_{\text{ClArOH}} : n_{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}}$	1 : 1.0	1 : 1.1	1 : 1.2	1 : 1.3	1 : 1.4
거둬들/%	85.5	86.3	88.7	84.2	80.6
반응온도 80°C, 반응시간 4h, $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{ClArOH}} + n_{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}}$					

표 3에서 보는바와 같이 4-클로로페놀과 디에틸아미노에틸클로리드염산염의 물질량비가 1 : 1.2일 때 생성물의 거둬들이 최대이며 그 이상에서는 감소하였다. 그것은 $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ 의 양이 너무 많으면 반응생성물인 2-디에틸아미노에틸-4-클로로페닐에테르와 작용하여 4급암모니움염을 형성하기때문이다.

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화는 표 4와 같다.

표 4. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

반응시간/h	2	3	4	5	6
거둬들/%	79.9	83.2	88.7	89.3	89.4
반응온도 80°C, $n_{\text{ClArOH}} : n_{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}} : n_{\text{NaOH}} = 1 : 1.2 : 2.2$					

표 4에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둬들은 약간씩 증가하다가 5h이상에서는 변화가 거의 없었다. 즉 반응시간은 5h이면 충분하다는것을 보여준다.

적외선흡수스펙트럼분석 적외선분광광도계

(《Shimadzu IR-440》)로 생성물의 적외선흡수스펙트럼을 측정하였다.

2 944 cm^{-1} 에서 방향족C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 2 850 cm^{-1} 에서 3급아민의 지방족C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 665~1 430 cm^{-1} 에서 C=C신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 또한 1 240, 1 026 cm^{-1} 에서 C-O비대칭신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 163 cm^{-1} 에서 C-Cl신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 085, 996 cm^{-1} 에서 3급아민의 C-N신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 이것은 반응생성물이 2-디에틸아미노에틸-4-클로로페닐에테르라는것을 보여준다.

질량스펙트럼분석 질량스펙트럼분석기(《JEOL JMS DX-300》)로 생성물의 질량스펙트럼을 측정한 결과는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 분자이온 봉우리(M^{+})값이 227이므로 우리가 합성한 물질이 분자량이 227인 2-디에틸아미노에틸-4-클로로페닐에테르라는것을 알수 있다.

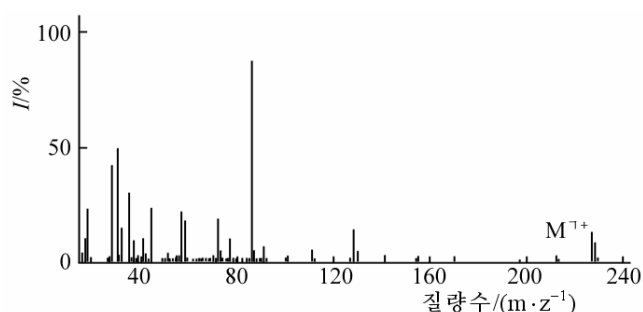


그림. 생성물의 질량스펙트럼

맺 는 말

NaOH용액에서 상간이동촉매를 리용하여 4-클로로페놀과 디에틸아미노에틸클로리드 염산염을 축합시켜 2-디에틸아미노에틸-4-클로로페닐에테르를 합성하였다. 적합한 반응조건은 반응온도 80°C , $n_{\text{ClArOH}} : n_{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}} : n_{\text{NaOH}} = 1 : 1.2 : 2.2$, 반응시간 5h이다.

참 고 문 헌

- [1] 김영남 등; 화학과 화학공학, 3, 24, 주체98(2009).
- [2] Gu Wanrong et al.; Journal of Northeast Agricultural University, 21, 2, 1, 2014.
- [3] 郑先福; 植物生长调节剂应用技术, 中国农业大学出版社, 36, 2009.
- [4] 柳惠 等; 山东师大学报, 15, 1, 19, 2000.
- [5] 刘天麟 等; 精细化工, 11, 5, 35, 1994.

주체105(2016)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of 2-Diethylaminoethyl-4-Chlorophenylether

Ri Sok Chol, Phyjo Ju Won and Ri Jong U

We synthesized 2-diethylaminoethyl-4-chlorophenylether by the condensation reaction of 4-chlorophenol and diethylaminoethylchloride hydrochloride under the phase transfer catalyst in solution of sodium hydroxide.

The suitable reaction condition is as follows: the reaction temperature is 80°C , $n_{\text{ClArOH}} : n_{\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}} : n_{\text{NaOH}} = 1 : 1.2 : 2.2$ and the reaction time is 5h.

Key words: 2-diethylaminoethyl-4-chlorophenylether, 4-chlorophenol, diethylaminoethylchloride