

3-메틸아니졸의 합성

김병훈, 이상룡

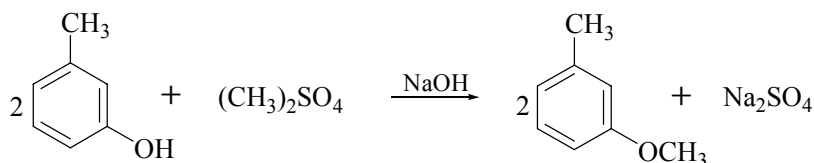
세계적으로 보류제(향료의 휘발성 또는 증발속도를 조절하는 물질)로 많이 리용되고있는것들중에는 사향무스크계통의 보류제들인 사향암브레트, 사향케톤도 있다. 3-메틸아니졸은 사향암브레트합성의 중간체로서 이것으로부터 사향암브레트를 합성하기도 한다.[2, 3]

3-메틸아니졸은 *m*-크레졸을 메틸화하여 얻는데 메틸화제로는 디메틸류산, 벤졸술폰산메틸에스테르, 염화메틸, 상간이동촉매 등을 리용하는데 이러한 시약들은 매우 유독하며 값비싸다.[1] 그러므로 우리는 메타놀과 류산을 리용하여 *m*-크레졸로부터 3-메틸아니졸을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

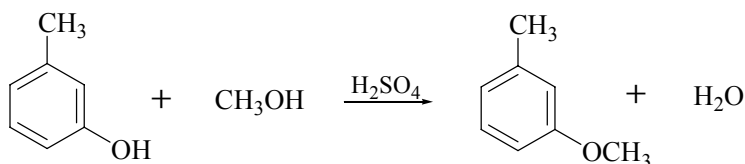
기구로는 환류랭각기, 온도계, 방울깔때기, 3구플라스크, 진공증류장치, 푸리에변환적외선분광기 (《FTIR-8101》), 수류뿔프(《SHB-III》)를, 시약으로는 *m*-크레졸(순), 디메틸류산, 메틸알콜, 가성소다, 염산, 질은류산, 탄산나트륨을 리용하였다.

디메틸류산에 의한 3-메틸아니졸의 합성반응식은 다음과 같다.



합성방법을 보면 일정한 량의 *m*-크레졸을 가성소다용액에 풀고 디메틸류산을 천천히 적하한 다음 반응시간과 온도를 변화시키면서 반응시킨다. 반응후 염산으로 중성을 맞추고 유기층을 물로 세척한 다음 건조하여 4kPa, 110℃에서 감압증류하여 3-메틸아니졸을 얻는다.

메타놀에 의한 3-메틸아니졸의 합성반응식은 다음과 같다.



합성방법을 보면 환류랭각기, 온도계, 방울깔때기가 설치된 3구플라스크에 *m*-크레졸과 무수메타놀을 넣고 여기에 질은류산을 조금씩 첨가한다. 다음 온도를 높이면서 6h 환류시키면서 반응을 진행시킨다. 반응후 가성소다로 중성을 맞추고 유기층을 탄산소다로 세척한 다음 물로 다시 세척하여 건조시키고 얻어진 생성물을 4kPa, 110℃에서 감압증류하여 정제품을 얻는다.

실험결과 및 고찰

1) 디메틸류산에 의한 3-메틸아니졸의 합성에 미치는 인자들의 영향

디메틸류산과 *m*-크레졸의 물질량비의 영향 반응온도 80℃, 반응시간 5h, 가성소다 10% 일 때 디메틸류산과 *m*-크레졸의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화를 보면 그림 1과 같다.

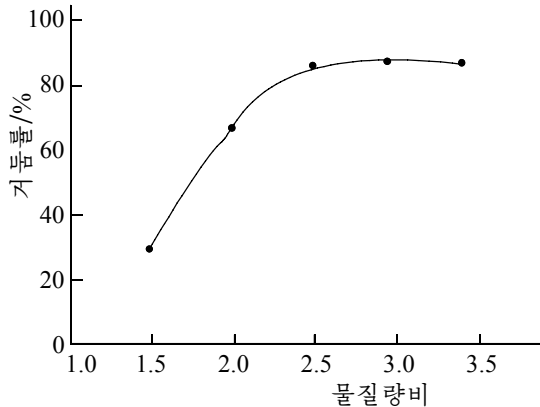


그림 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 1에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 *m*-크레졸에 대한 디메틸류산의 물질량비가 증가함에 따라 증가하다가 2.5이상부터는 거의 일정하다. 때문에 합리적인 물질량비는 2.5이다.

가성소다농도의 영향 디메틸류산 : *m*-크레졸의 물질량비 2.5, 반응시간 5h, 반응온도 80℃일 때 가성소다의 농도에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 2와 같다.

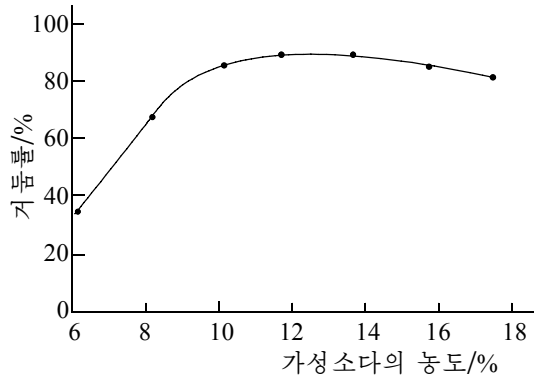


그림 2. 가성소다의 농도에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 2에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 가성소다의 농도가 증가함에 따라 급속히 증가하다가 10~12%에서는 완만하게 증가하며 14%이상부터는 감소하기 시작한다. 이것은 가성소다의 농도가 한계이상으로 짙어질 때 메톡시기가 탈리되고 산화되어 부반응생성물들이 생기기때문이라고 볼수 있다. 따라서 합리적인 가성소다의 농도는 12%이다.

반응온도의 영향 디메틸류산 : *m*-크레졸의 물질량비 2.5, 반응시간 5h, 가성소다농도 12%일 때 반응온도에 따르는 거둢률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 생성물의 거둢률은 반응온도가 증가함에 따라 급속히 증가하다가 60°C이상에서는 완만하게, 70°C이상에서는 거의 일정하였다. 이로부터 반응온도를 70°C로 하는것이 보다 적합하다고 보았다.

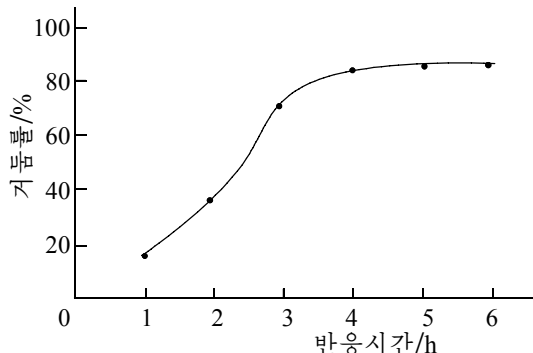
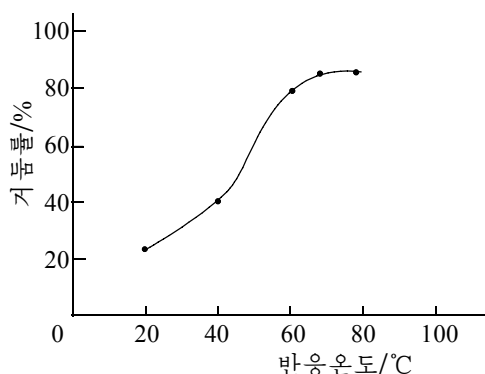


그림 3. 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화 그림 4. 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화

반응시간의 영향 디메틸류산 : *m*-크레졸의 물질량비 2.5, 반응온도 70°C, 가성소다농도 12%일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 생성물의 거둢률은 반응시간 3h까지는 급격히 증가하며 4h이상부터는 거의 일정하였다. 따라서 합리적인 반응시간은 4h이다.

이상의 결과로부터 디메틸류산에 의한 3-메틸아니졸합성의 합리적인 반응조건은 디메틸류산 : *m*-크레졸의 물질량비 2.5, 반응온도 70°C, 가성소다농도 12%, 반응시간 4h이며 이때 3-메틸아니졸의 거둢률은 92.8%이다.

2) 메타놀에 의한 3-메틸아니졸의 합성에 미치는 인자들의 영향

메타놀과 *m*-크레졸의 물질량비의 영향 반응시간 6h, 류산 10.0%, 반응온도 120°C일 때 메타놀과 *m*-크레졸의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 5와 같다.

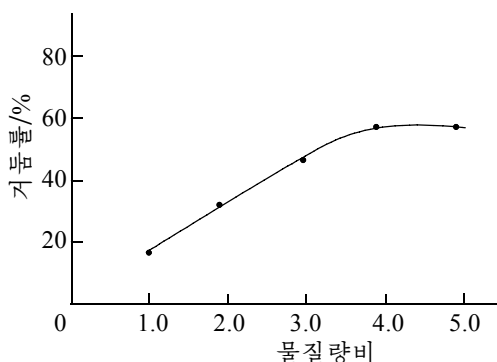


그림 5. 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화

그림 5에서 보는바와 같이 생성물의 거둢률은 *m*-크레졸에 대한 메타놀의 물질량비가 증가함에 따라 증가하다가 4.0이상부터는 거의 일정하였다. 그러므로 물질량비를 4.0으로 하는것이 보다 적합하다고 보았다.

반응온도의 영향 메타놀 : *m*-크레졸의 물질량비 4.0, 반응시간 6h, 류산의 농도 10% 일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 6과 같다.

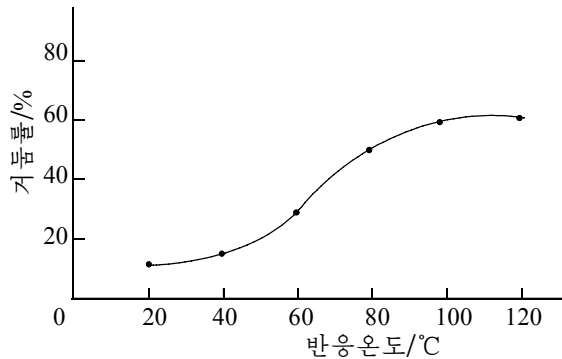


그림 6. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 6에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 반응온도가 증가하는데 따라 증가하다가 100°C이상부터는 거의 일정하므로 반응온도를 100°C로 하는것이 보다 합리적이다.

류산농도의 영향 메타놀 : *m*-크레졸의 물질량비 4.0, 반응온도 100°C, 반응시간 6h일 때 류산농도에 따르는 생성물의 거둬들변화는 그림 7과 같다.

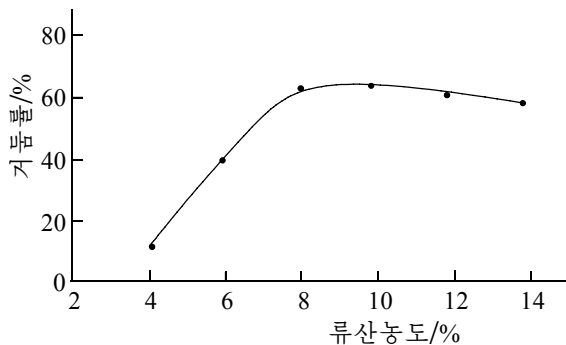


그림 7. 류산농도에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 7에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 류산의 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하다가 10%이상부터는 점차적으로 감소하였다. 이것은 류산의 농도 8%까지는 메타놀과 류산과의 반응에 의해 모노메틸류산이 많아져 생성물의 거둬들이 증가하며 8%이상의 류산농도에서는 류산에 의한 산화반응에 의하여 부생성물들이 많이 생기기때문에 생성물의 거둬들이 감소한다고 볼수 있다. 따라서 합리적인 류산의 농도는 8%이다.

반응시간의 영향 메타놀 : *m*-크레졸의 물질량비 4.0, 반응온도 100°C, 류산농도 8%일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화를 보면 그림 8과 같다.

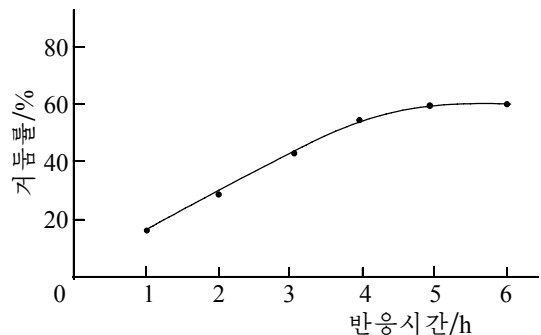


그림 8. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬들변화

그림 8에서 보는바와 같이 생성물의 거둬들은 반응시간이 길어짐에 따라 증가하다가 5h이상부터는 거의나 변화가 없었다. 때문에 합리적인 반응시간은 5h이다.

따라서 메타놀에 의한 3-메틸아니졸합성의 합리적인 반응조건은 메타놀 : *m*-크레졸의 물질량비 4.0, 반응온도 100℃, 류산농도 8%, 반응시간 5h이며 이때 생성물의 거둬들은 63.5%이다. 이로부터 메타놀을 리용하여 3-메틸아니졸을 합성할수 있다는것을 확인하였으며 생성물의 거둬들은 메타놀을 리용할 때보다 디메틸류산을 리용할 때 높다는 것을 알수 있다.

3) IR스펙트르에 의한 생성물분석

합성한 생성물의 IR투과스펙트르를 그림 9에 주었다.

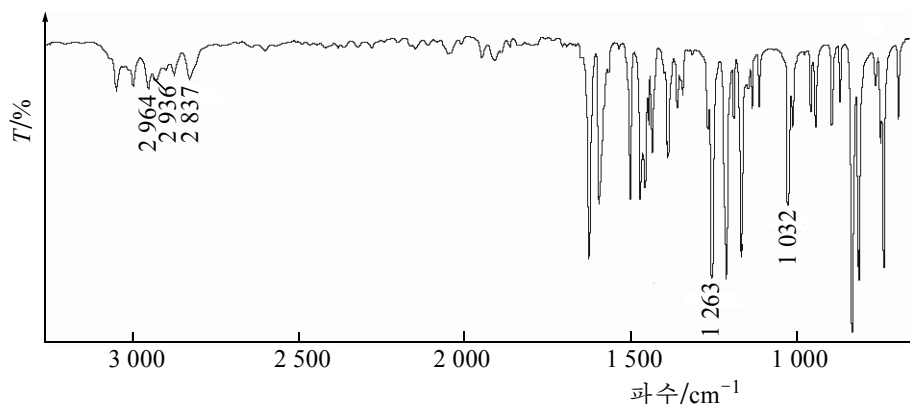


그림 9. 생성물의 IR투과스펙트르

그림 9에서 보는바와 같이 IR투과스펙트르에서는 2 964, 2 936cm⁻¹에서 방향족핵에서의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 2 837cm⁻¹에서 메톡시기의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 263, 1 032cm⁻¹에서 C-O신축진동에 해당하는 특성흡수띠가 나타났다. 따라서 합성한 생성물이 3-메틸아니졸이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

m-크레졸과 디메틸류산 및 메타놀로부터 3-메틸아니졸을 합성하기 위한 합리적인 반응조건을 확립하였다. 디메틸류산인 경우 디메틸류산 : *m*-크레졸의 물질량비 2.5, 반응온도 70℃, 가성소다농도 12%, 반응시간 4h이며 이때 3-메틸아니졸의 거둬들은 92.8%이다. 메타놀인 경우 메타놀 : *m*-크레졸의 물질량비 4.0, 반응시간 5h, 반응온도 100℃, 류산농도 8%이며 이때 거둬들은 63.5%이다.

참 고 문 헌

- [1] Georg L. Mina et al.; CN107417537A, 2017.
- [2] Deng Yu-Mei; Tianjin Chemical Industry, 24, 2, 47, 2010.
- [3] 王虎; CN103601642A, 2013.

Synthesis of 3-Methyl Anisole

Kim Pyong Hun, Ri Sang Ryong

We established the reasonable reaction conditions to synthesize 3-methyl anisole from *m*-cresol and dimethyl sulfuric acid or methanol. In case of dimethyl sulfuric acid, the reaction conditions are the molar ratio of dimethyl sulfuric acid and *m*-cresol 2.5, the reaction temperature 70°C, the concentration of caustic soda 12% and the reaction time 4h and then the yield of 3-methyl anisole is 92.8%. In case of methanol, the reaction conditions are the molar ratio of methanol and *m*-cresol 4.0, the reaction time 5h, the reaction temperature 100°C and the concentration of sulfuric acid 8% and then the yield is 63.5%.

Keywords: 3-methyl anisole, perfume