

## 2-메틸-3-아세틸키녹살린-1,4-디옥시드의 합성

김현철, 김래문, 박명찬

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《여러가지 효능높은 첨가제들을 자체로 개발하여 고기생산에 도입하여야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제22권 241페이지)

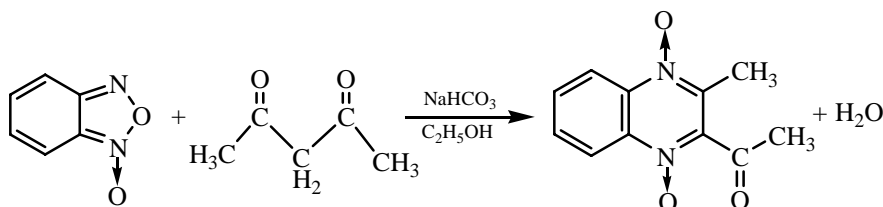
2-메틸-3-아세틸키녹살린-1,4-디옥시드(MAQO)는 키노세톤의 합성중간체이다.[2] 키노세톤은 축산, 수산부문에 광범하게 리용되는 항균, 설사멧이, 성장촉진제로서 이미 전부터 널리 리용되고있던 올라쿠인독스, 카르바독스 등을 대신하는 새 세대 물질이다.[1] 현재 MAQO를 용매로 메타놀을, 촉매로 트리에틸아민과 같은 유기염기를 리용하여 합성하고있다.[3, 4]

우리는 촉매로 유기염기가 아니라 탄산수소나트륨을 리용하여 MAQO를 합성하였다.

### 실험 방법

기구로는 교반기, 온도계, 랭각기, 1L들이 4구플라스크, 비커, 약절구, 약술가락, 저음대, 깔때기를, 시약으로는 벤즈푸라잔-1-옥시드(BFO)(98%, 연한 노란색의 결정, 녹음점 71~72°C), 에타놀(99%), 아세틸아세톤(99%), 탄산수소나트륨(순), 탄산나트륨(순), 수산화나트륨(순), 무수류산마그네시움(순)을 리용하였다.

2-메틸-3-아세틸키녹살린-1, 4-디옥시드의 합성반응식은 다음과 같다.



교반기, 온도계, 랭각기가 설치된 4구플라스크에 벤즈푸라잔-1-옥시드 137g(1mol)과 무수에타놀 600mL를 넣고 교반하면서 40°C에서 완전용해시켰다. 여기에 아세틸아세톤 111g(1.1mol)과 무수류산마그네시움 120g, 탄산수소나트륨 1g(0.01mol)을 넣었다. 이때 반응물은 연한 노란색의 맑은 용액이다. 온도를 60°C까지 천천히 올리고 8h동안 교반환류시킨 다음 방온도까지 식히고 려과하여 노란색의 고체를 얻었다. 반응종점은 용액이 연한 노란색으로부터 어두운 노란색의 현탁상태로 변하는것으로 판정하였다.

려액을 다시 진공증류하여 용매를 회수하여 생성물을 더 얻었다. 얻어진 생성물을 *n*-부틸알콜로 재결정화하여 최종생성물(MAQO)을 얻었다. 생성물의 거둬들은 91.0%이다.

생성물은 적외선스펙트르분석과 녹음점측정방법으로 동정하였다.[2]

## 실험결과 및 해석

아세틸아세톤과 BFO의 물질량비의 영향 생성물의 거둬름에 미치는 아세틸아세톤과 BFO의 물질량비의 영향은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 1.1일 때 거둬름이 제일 높고 그 이상에서는 변화가 거의 없다. 이것은 이 반응이 전형적인 축합반응이고 아세틸아세톤이 과잉으로 반응계에 존재해도 다른 부반응이 일어나지 않기때문이다. 또한 여러가지 염기촉매들중에서  $\text{NaHCO}_3$ 을 리용할 때 거둬름이 제일 높다. 이것은 반응출발물질인 벤조푸라잔-1-옥시드가 염기성이 세질수록 부분적으로 분해되기때문이다.

이로부터 아세틸아세톤과 BFO의 물질량비는 1.1로 하는것이 좋다.

반응온도의 영향 생성물의 거둬름에 미치는 반응온도의 영향은 그림 2와 같다.

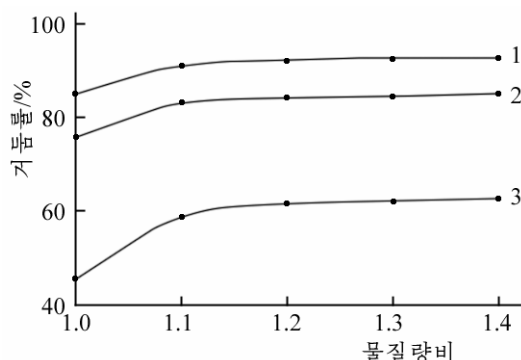


그림 1. 생성물의 거둬름에 미치는 아세틸아세톤과 BFO의 물질량비의 영향  
1-NaHCO<sub>3</sub>, 2-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3-NaOH

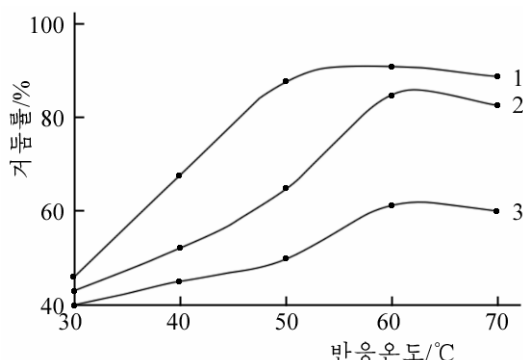


그림 2. 생성물의 거둬름에 미치는 반응온도의 영향  
1-NaHCO<sub>3</sub>, 2-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3-NaOH

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 생성물의 거둬름이 증가하다가 60°C에서 최대로 되며 그 이상에서는 약간 감소한다. 이것은 60°C이상에서는 수지상축합생성물들이 생기므로 거둬름이 떨어지기때문이다. 따라서 반응온도를 60°C로 하는것이 좋다.

반응시간의 영향 생성물의 거둬름에 미치는 반응시간의 영향은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이  $\text{NaHCO}_3$ 을 리용한 경우 반응시간이 8h일 때 생성물의 거둬름이 제일 높고 그 이상에서는 떨어진다는것을 알수 있다. 그것은 반응시간이 길어짐에 따라 얻어진 생성물의 일부가 수지상물질로 축합되고 반응출발물질인 벤조푸라잔-1-옥시드가 분해되기때문이다.

촉매량의 영향 생성물의 거둬름에 미치는 촉매량의 영향은 그림 4와 같다.

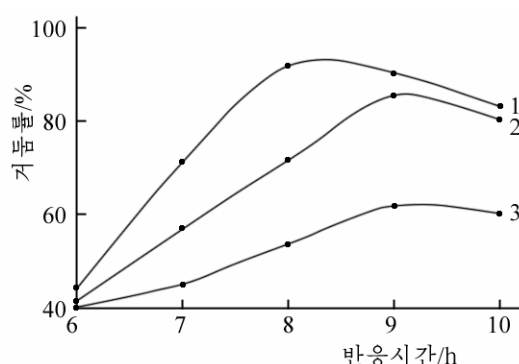


그림 3. 생성물의 거둬름에 미치는 반응시간의 영향  
1-NaHCO<sub>3</sub>, 2-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3-NaOH

그림 4에서 보는바와 같이 촉매량이 1% 이상일 때 부반응이 진행되면서 생성물의 거둬들이 감소한다. 그것은 염기성물질인 촉매의 량이 증가하면 반응출발물질인 벤조푸라잔-1-옥시드의 분해반응이 진행되기때문이다.

이로부터 적합한 촉매의 량은 BFO의 1% 정도라는것을 알수 있다.

생성물의 녹음점은 156~158°C로서 표준물질의 녹음점(157°C)과 일치하였다.

적외선흡수스펙트르분석 생성물의 적외선 흡수스펙트르를 측정하였다.

측정결과 파수 2 992, 2 919cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>3</sub>의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 673cm<sup>-1</sup>에서 -C=O의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 327, 1 444cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>3</sub>의 변각진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 또한 =N-O의 대칭신축진동에 해당하는 흡수띠는 1 287cm<sup>-1</sup>에서, C=N의 신축진동에 해당하는 흡수띠는 1 616cm<sup>-1</sup>에서, 벤졸고리에서 C-H의 신축진동에 해당하는 흡수띠는 3 077, 3 053cm<sup>-1</sup>에서, 벤졸고리의 C=C의 신축진동에 해당하는 흡수띠는 1 625cm<sup>-1</sup>에서 나타났다.

이로부터 목적하는 생성물인 MAQO가 정확히 합성되었다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

2-메틸-3-아세틸키녹살린-1, 4-디옥시드합성의 합리적인 반응조건은 아세틸아세톤과 BFO의 물질량비 1.1, 반응온도 60°C, 반응시간 8h, 촉매 탄산수소나트륨, 촉매량 1%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] M. L. Vranic; Analytica Chimica Acta, 483, 251, 2003.
- [2] 李筱芳; CN 102408384 A, 2012.
- [3] 于贤勇; CN 102311397 A, 2012.
- [4] 戴述诚; 中国兽药杂志, 39, 10, 42, 2005.

주제105(2016)년 4월 5일 원고접수

## Synthesis of 2-Methyl-3-acetylquinoxaline-1, 4-dioxide

Kim Hyon Chol, Kim Thae Mun and Pak Myong Chan

The rational synthesis reaction conditions of 2-methyl-3-acetylquinoxaline-1, 4-dioxide are the molar ratio of BFO and acetylacetone 1.1, the reaction temperature 60°C, reaction time 8h, catalyst sodium hydrogen carbonate and the amount of catalyst 1% of BFO.

Key words: quinocetone, quinoxaline, growth promoter