

산드마이아반응을 리용한 2-클로로안식향산의 합성

최정국, 김명복

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《인민보건사업을 발전시키자면 의약품과 의료기구, 위생재료 같은것을 집중적으로 생산하여 병원들에 보장해주어야 합니다.》(《김정일선집》증보판 제17권 58페이지)

모기를 비롯한 유해곤충의 피해를 미리막는것은 인민들의 건강을 보호하고 여러가지 질병을 제때에 예방하는데서 중요한 문제로 나서고있다.

2-클로로안식향산은 세계적으로 모기기피제로 널리 리용되고있는 N, N-디에틸-2-클로로안식향산아미드합성의 중간체이다.

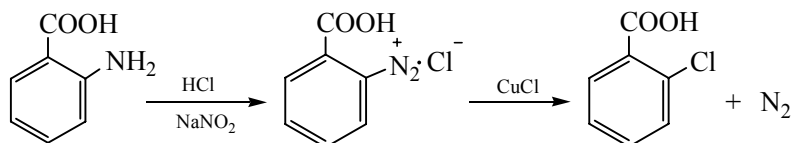
지금까지 산드마이아반응을 리용하여 2-아미노안식향산으로부터 2-클로로안식향산을 합성한 연구결과들[1-4]에서는 구체적인 반응조건들을 거의 밝히지 않고있다.

우리는 2-아미노안식향산으로부터 2-클로로안식향산을 합성하는 반응의 합리적인 조건을 확립하였다.

실험 방법

시약으로는 2-아미노안식향산(공업순을 재결정화법으로 정제한것), 아질산나트륨(98%이상), 염산(20%), 염화동(I)(99%이상)을, 기구로는 자석교반기, 환류장치, 얼음욕을 리용하였다.

2-아미노안식향산으로부터 2-클로로안식향산을 합성하는 반응방정식은 다음과 같다.



디아조화반응 500mL들이 플라스크에 2-아미노안식향산 46g(0.34mol)을 넣고 20% 염산 114mL(0.68mol)와 증류수 150mL를 첨가한 다음 완전히 풀릴 때까지 교반하였다. 이때 반응용액의 온도가 높아지는것을 막기 위하여 얼음욕을 리용하였다.

100mL들이 비커에 10℃의 증류수 40mL와 아질산나트륨 24g(0.35mol)을 넣어 아질산나트륨용액을 만들었다. 이것을 2-아미노안식향산의 염산염용액에 천천히 적하하면서 계속 교반하였다. 디아조화반응중점은 요드농마지로 판정하였다.

산드마이아반응 반응용액에 촉매인 염화동(I) 0.36g(0.002 5mol)을 첨가하고 자동온도조절자석교반기가 설치된 환류반응장치에서 50~60℃의 온도를 보장하면서 반응시켰다. 이때 많은 량의 질소기체가 방출되면서 용액의 색은 룩색으로 변하고 검은회색의 침전물이 생긴다. 침전물을 분리하고 재결정화법으로 정제하여 생성물을 얻었다.

생성물의 구조는 적외선분광기(《Nicolet 6700》)로 동정하였다.

실험결과 및 해석

2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비의 영향 촉매인 염화동(I)의 량을 2-아미노안식향산의 5질량%로 고정하고 반응온도 50℃, 반응시간 1h인 조건에서 2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화를 고찰한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비가 증가함에 따라 생성물의 거둢률이 증가하다가 2.0이상에서는 감소하였다. 2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비가 2.0이하일 때에는 형성된 디아조기가 린접한 위치의 니트로기와 순간적으로 작용하면서 안정한 디아조옥시드를 이루기때문에 생성물의 거둢률이 감소한다. 한편 물질량비가 2.0이상일 때에는 과잉의 염산에 의하여 아민염산염이 형성되면서 아민의 안정성이 높아져 디아조화반응성이 떨어지게 된다.

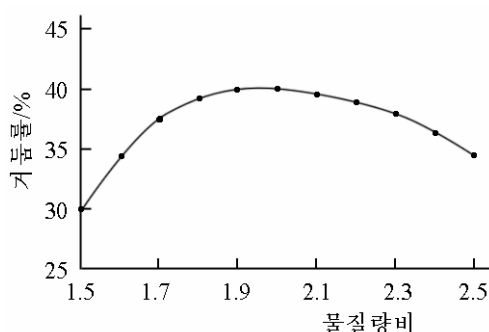


그림 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둢률변화

따라서 2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비를 2.0으로 하였다.

반응온도의 영향 2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비 2.0, 염화동(I)의 량 2-아미노안식향산의 5질량%, 반응시간 1h인 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화를 고찰한 결과는 그림 2와 같다.

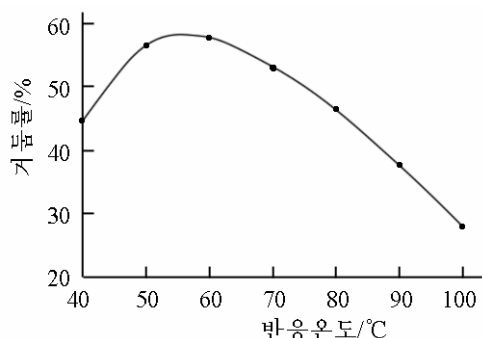


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화

반응시간의 영향 2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비 2.0, 염화동(I)의 량 2-아미노안식향산의 5질량%, 반응온도 50~60℃인 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화를 고찰한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 2-클로로안식향산의 거둢률은 점차 증가하다가 2h이상에서는 거의 변화가 없었다.

따라서 반응시간을 2h로 하였다.

최적조건에서 2-클로로안식향산의 거둢률은 약 65%였다.

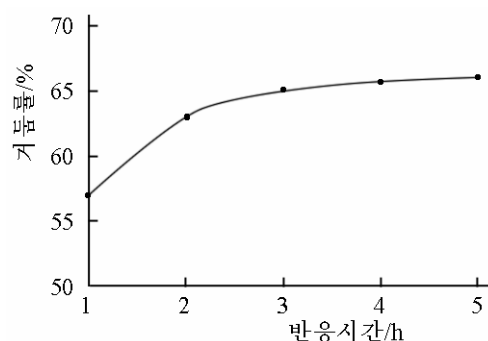


그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화

맺는말

2-아미노안식향산을 디아조화 및 산드마이어반응시켜 2-클로로안식향산을 합성하였다. 2-클로로안식향산합성반응의 합리적인 조건은 2-아미노안식향산과 HCl의 물질량비 2.0, 염화동(I)의 량 2-아미노안식향산의 5질량%, 반응온도 50~60°C, 반응시간 2h이다.

참고문헌

- [1] J. P. Sauvage et al.; WO 2011/103478, 2011.
- [2] L. A. Castal et al.; WO 2011/022790, 2011.
- [3] C. I. Basett et al.; WO 2010/14753, 2010.
- [4] 张彬 等; 精细化学品及中间体手册, 北京大学出版社, 271~298, 2013.

주체106(2017)년 5월 5일 원고접수

Synthesis of 2-Chlorobenzoic Acid by using Sandmeyer Reaction

Choe Jong Guk, Kim Myong Bok

We synthesized 2-chlorobenzoic acid from 2-aminobenzoic acid through sandmeyer reaction. The reasonable reaction conditions are as follows: the molar ratio of 2-aminobenzoic acid and HCl is 2.0, the amount of CuCl is 5wt% of 2-aminobenzoic acid, the reaction temperature is 50~60°C and the reaction time is 2h.

Key words: 2-aminobenzoic acid, 2-chlorobenzoic acid, sandmeyer reaction