

Polymer Support를 이용한 알데히드類의合成

李學沂 · 張寶鉉 · 金鴻洛

慶北大學校 工科大學 工業化學科

(1985년 8월 5일 접수)

Synthesis of Aldehydes Using Polymer Support

Hak-ki Lee, Bo Hyun Chang, and Hong Rak Kim

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University

(Received August 5, 1985)

Abstract: Polymer-supported acid chromate was applied in the synthesis of phthalaldehydes from xylene substituents. This synthetic method was useful and convenient as excess and unreacted reactants could be easily removed from the final reaction mixture, and also purification process was simplified. While p- and m-xylene substituents were converted to the corresponding phthalaldehydes in good yield, o-xylene was not converted to o-phthalaldehyde but to phthallide.

1. 緒 論

프탈알데히드는 1876年 Grimaux가 처음으로 합성한 이래 유기합성의 중간체로 널리 사용되고 있을뿐만 아니라工業적으로도 중요한化合物이기도 하다. 그以後 많은 합성法들이開發되었으며最近에 와서도 Snell¹, Ackerman² 그리고 Bill³ 등이 새로운 합성法을發表한 바 있다. 그러나 이 方法들은 工程中에 高濃度의 強酸들을 使用하고 있어 副反應이 많고 精製方

法이 複雜하여 收得率이 낮다.

有機合成에 있어서 이와 類似한 問題들을 解決하기 위하여 最近 polymer support를 利用한 새로운 合成法들이 여러 分野에서 研究되고 있다⁴. 特히 Merrifield가 peptide合成에 이 方法을 利用한 이래 이 分野의 研究는 더욱 活潑해졌다.

即, 不溶性 高分子에 한 試藥을 붙인後 이 試藥과 溶媒에 녹아있는 다른 反應物質을 固液相 反應을 시키는 方法과 反對로 高分子에 主反應

物質을 결합시키고 이것을 용매에 녹아있는 試藥과 反應시킨後 高分子에 結合되어 있는 生成物을 精製過程이 끝난 後에 高分子로부터 떼어 내는 方法이 있다.

本 研究에서는 알데히드 中에서도 工業的으로 重要的한 프탈알데히드를 이 새로운 合成法을 써서 合成하였다.

2. 實 驗

2-1. 試藥 및 機器

크실렌置換體 및 크롬酸은 1級試藥을 精製하지 않고 그대로 使用하였으며 클로로포름은 精製方法에 따라 精製하여 使用하였다. 이온交換樹脂는 美國 Romm and Hass 製品인 強塩基性 陰이온 交換樹脂인 Amberlyst A-26을 使用하였다.

分析機器中 HPLC는 Waters Model 244, NMR은 Varian EM 360L, 그리고 IR은 JASCO Model A-20을 各各 使用하였다.

2-2. 크롬酸樹脂의 製造

500 ml 三角플라스크에 蒸溜水 100 ml 와 無水크롬酸 15g(0.15mole)을 넣고 攪拌하여 잘 녹인 後 陰이온 交換樹脂 35g(0.165mol)을 넣은 다음 다시 30分間 反應시켜 크롬酸을 固着시켰다. 이때 이온 交換樹脂의 색깔이 淡橙色에서 朱紅色로 되었다.

上澄液을 따라내고 크롬酸이 붙은 이온 交換樹脂 卽, 크롬酸樹脂를 蒸溜水로 여러번 씻고 아세톤과 에테르로 다시 씻은 後 50°C 에서 24時間 眞空乾燥시켰다.

이렇게 하여 만든 크롬酸樹脂의 酸化能力은 다음과 같이 요오드 滴定法⁵으로 測定하였다. 0.5g의 크롬酸樹脂를 10ml의 2N-KOH 溶液에 넣어 24時間 攪拌한 後 濾過하고 濾液을 50ml의 물로 희석한 다음 여기에 KI 3g을 6N-HCl 5 ml와 물 50ml로써 만든 溶液을 넣고 0.1N-Na₂S₂O₃溶液으로 滴定하였다.

2-3. 크롬酸樹脂와 크실렌置換體의 反應

還流冷却器를 裝置한 100 ml의 3口플라스크

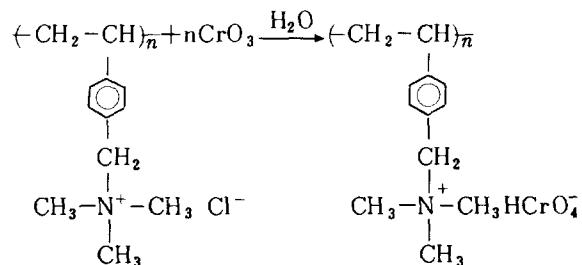
에 크실렌 置換體 5mmol과 溶媒 30ml를 넣어 攪拌하면서 녹인다음 크롬酸樹脂 5.7g(20mmol)을 加하고 계속 攪拌하면서 還流下에 加熱反應시켰다. 時間이 지남에 따라 크롬酸樹脂의 색깔이 朱紅色에서 綠色으로 變하는 것을 볼 수 있었다. 反應後 反應混合物를 常溫으로 冷却시켜 濾過하고 溶媒를 回轉蒸發器로 除去함으로써 生成物을 쉽게 얻을 수 있었다. 이때 크실렌置換體中 α,α'-dibromo-p-xylene은 7時間 反應後 얻어진 生成物을 10% 메탄올로써 再結晶한 結果 테레프탈알데히드를 순수한 상태로 얻을 수 있었다(0.60g, 90%, mp 116°C), (lit 115~116°C).

한편, 濾過에 의해 除去한 이온交換樹脂는 回收하여 2N-NaOH와 1N-HCl 溶液으로 各各 處理해 줌으로써 簡單히 Cl⁻形의 陰이온 交換樹脂로 再生하여 다시 使用할 수 있었다.

3. 結果 및 考察

3-1. 크롬酸樹脂

製造된 크롬酸樹脂의 酸化能力을 測定한 結果에 依하면 크롬酸樹脂 1g當 固着된 크롬酸은 3.5mmol이었다. 이것을 高分子物質의 單位分子量으로 換算해 보면 每分子마다 한分子의 크롬酸이 結合되어 있다는 結果가 된다.



3-2. 테레프탈알데히드의 合成

p-크실렌置換體를 各種 溶媒 속에서 크롬酸樹脂와 反應시킴으로써 테레프탈알데히드를 簡便한 工程으로 쉽게 얻을 수 있었으며 그 結果를 Table 1에 나타내었다.

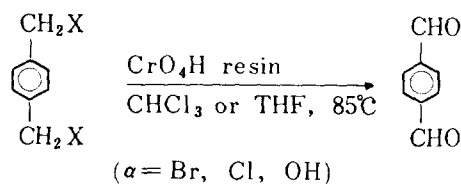


Table 1. Synthesis of Terephthalaldehyde

Reactant	Solvent	Rx. time hr	Yield, %
BrCH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ Br	CHCl ₃	7	99
ClCH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	CHCl ₃	7	93
ClCH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	CHCl ₃	10	98
HOCH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ OH	THF	7	85
HOCH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ OH	THF	10	98

a) Reactant ratio of chromic acid resin/reactant was 2/1(mole/mole).

b) Yield was determined by HPLC analysis. (C-18 column, UV detector)

表에 나타난 바와 같이 反應時間은 차이가 있으나 反應物質에 關係없이 99% 程度의 높은 收得率로 테레프탈알데히드를 얻을 수 있었다. 一般적으로 이와같은 反應에서 使用한 酸化劑를 分離한다는 것이 그리 쉬운일이 아니다. 本實驗에서는 크롬酸樹脂를 單純히 析過만으로 分離할 수 있었으며 溶媒를 除去함으로써 別途로 다른 精製를 하지않고도 純粹한 生成物을 얻을 수 있었다. 테레프탈알데히드의 NMR 은 -CHO 피크가 δ 10.2 (s) 에서 aromatic 피크가 δ 8.1 (s) 에서 나타났으며 IR 과 NMR 스펙트럼은 보고된 스펙트럼^{6,7} 과 잘 一致하였다.

또 反應時間에 따른 反應도와 反應經路를 알아보기 위하여 一定時間別로 反應混合物을 取하여 HPLC로 分析했으며 各各의 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. Retention time 1.23에서 反應物인 α, α'-디브로모크실렌이, 1.96에서 生成物인 테레프탈알데히드의 피크가 나타났으며, 反應時間이 經過함에 따라 反應物이 減少하고 生成物이 점차 增加하다가 7時間

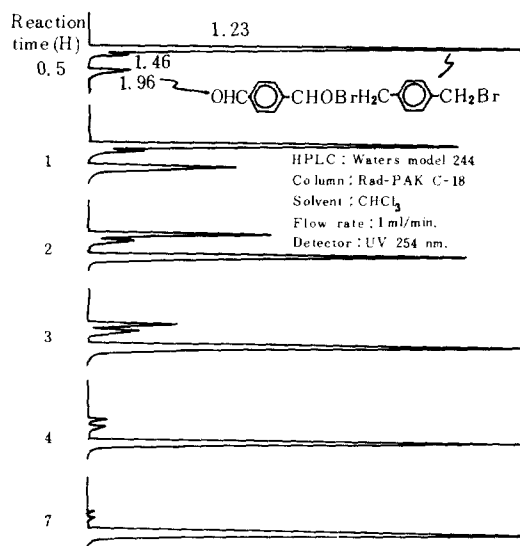
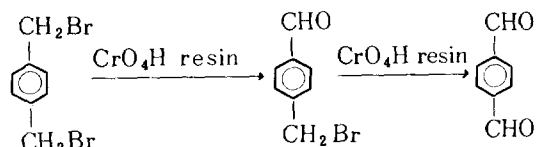


Fig. 1. Analysis of the reaction mixture with HPLC in the oxidation of p-xylenedibromide to terephthalaldehyde.

後에는 反應物이 微量만 남고 大部分이 生成物로 되었다.

그런데 反應物과 生成物 中間의 R_t 1.46에서 피크가 계속 나타났었다. 이 物質을 確認하기 위하여 反應 2時間 後의 反應溶液을 採取濃縮하여 TLC로 分離, NMR 스펙트럼을 얻었다. δ4.8 (-CH₂Br, 2H), δ7.6~7.8(aromatic H, 4H), δ10.1(-CHO, 1H)로 이 物質이 p-bromomethylbenzaldehyde임을 알 수 있었다. 따라서 이 物質은 反應物인 α, α'-dibromo-p-xylene의 2개의 bromomethyl 基中 하나만 酸化되어 알데히드로 되고, 다른 하나는 그대로 남아있는 反應中間體임을 알았다. 이 p-bromobenzaldehyde가 反應中間體가 아니고 副產物이라고도 생각할 수 있으나 反應終了時間에서는 그 피크가 줄어들어 거의 없어지는 것으로 보아 이 酸化가 2段階로 進行된다고 推定할 수 있다.



3-3. 異性體의 反應

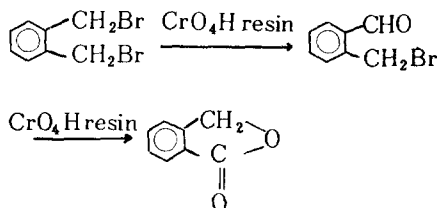
同一한 合成方法으로 α, α' -디브로모-m-크실렌과 α, α' -디브로모-o-크실렌을 各各 反應시킨後 α, α' -디브로모-p-크실렌의 反應結果와 比較 檢討 했으며 그 結果를 Table 2에 나타내었다.

表에 나타난 바와 같이 m-異性體는 높은 收得率로 이소프탈알데히드로 되었으나 o-異性體는 o-프탈알데히드가 되지않고 이의 異性體인 프탈리드로 되었다.

이 生成物 역시 NMR과 IR로써 確認하였다^{6,7}.

o-異性體가 프탈리드로 되는 過程에는 두개의 經路가 可能하다고 볼 수 있다. 卽, 하나는 o-프탈알데히드가 일단 生成된 다음 2개의 알데히드基가 고리화하면서 水素가 再配列하여 프탈리드로 되는 경우이고, 다른 하나는 o-프탈알데히드가 生成되지 않고 바로 프탈리드로 되는 경우이다. Schönberg⁸는 o-프탈알데히드는 햇빛에 依해 프탈리드로 된다고 하였다. 이 事實을 究明하기 위하여 o-異性體를 酸化시키는 過程에서 빛을 遮斷하여 反應시켜 보았으나 結果는 마찬가지로였다. 뿐만 아니라 反應途中의 反應混合物를 p-異性體에서와 같은 方法으로 調査해 본 結果 o-프탈알데히드는 確認할 수 없었으며 o-bromomethylbenzaldehyde라고 생각되는 反應

中間體를 確認할 수 있었다. 이와 같은 事實로 미루어 볼 때 α, α' -디브로모-o-크실렌을 크롬酸樹脂로 酸化시키는 反應에서 프탈리드의 生成은 2段階의 酸化過程을 거쳐 直接 生成되는 것으로 생각된다.



4. 結 論

1. 크실렌置換體의 酸化反應에 크롬酸을 붙인 polymer support를 利用하여 簡便한 工程으로 純度 높은 프탈알데히드類를 合成할 수 있었고 收得率도 높았다.

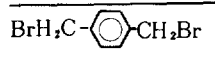
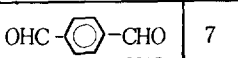
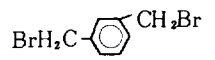
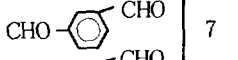
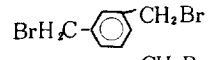

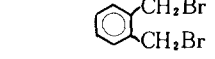
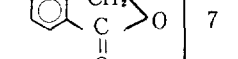
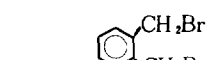
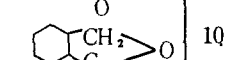
2. o-크실렌置換體는 프탈알데히드로 되지 않고 프탈리드가 生成되었다.

3. 이온交換樹脂의 再使用이 可能함으로 本研究에 依한 工程이 工業化에 利用될 수 있을 것으로 생각된다.

參 考 文 獻

1. J. M. Snell and A. Weissberger, *Org. Synth.* Vol. III, John Wiley and Sons Inc., New York (1955).
2. J. H. Ackerman and A. R. Surrey, *Org. Synth.* Vol. V, John Wiley and Sons Inc., New York (1973).
3. J. C. Bill and D. S. Tarbell, *Org. Synth.* Vol. IV, John Wiley and Sons Inc., New York (1963).
4. A. Akelah and D. C. Sherrington, *Chemical Reviews*, **6**, 557 (1981).
5. D. A. Skoog and D. M. West, *Analytical Chemistry*, 3rd ed., Saunders College, Philadelphia (1978).

Table 2. Reaction of o, m, p-Isomers of Xylene Dibromide

Reactant	Product	Rx. time hr	Yield %
		7	99
		7	94
		9	97
		7	87
		10	98

Polymer Support를 이용한 알데히드類의 합성

6. C. J. Pouchert and J. R. Campbell, The aldrich library of NMR Spectra, Vol. IV, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin (1974).
7. C. J. Pouchert, The aldrich library of infrared spectra, 2nd ed., Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin (1975).
8. A. Schönberg and A. Mustafa, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5755 (1955).