Pure resin	90°C	15分~30分
	70°C	15分~30分
	50°C	10時間~30時間
Bakelite Compound	90°C	15分~30分
	70°C	30分~90分
	50°C	50時間以後

(4) 第1~2報를 通하여 硬化曲線은 同一한 高次曲線이며 硬化溫度의 低下에따라 時間單位는 急速度로 커진다。그러므로 本實驗結果로서는 90°C가 가장 實用的이며 溫度의 低下에 따라 實用價値는 急速度로 적어진다。

(5) 第1~2報에있어서 硬化量의 抽出%가 96.88%이고 100%에 未及하였다는것은

(i) resin 中에 水分揮發性不純物의 含有

(ii) Soxlet 中에서 硬化하여 抽出되지 않는點

(iii) Soxlet 中에서 硬化하므로 縮合에 依하여 生成한 水分에 因한點

以上의 原因에 依한것이라고 生覺하였다。

(6) 第2報에 있어 硬化量의 抽出%가 第1報와 一致하지않고 93.5%라는 것은 木粉에 浸透한 resin이 pure resin 보다 抽出이 困難하다는것과 抽出中 硬化의 進行이 pure 狀態에 있을때보다 速하다는것을 意味한다。

(7) 重量減少率測定은 抽出實驗의 補正程度이고 硬化度와의 關係를 本實驗에서는 發見치못하였다。

(8) 色調의 變化는 硬化에따라 急速히 變化하나 安定性이 없으므로 硬化度와의 關係는 一定치못하다。

(中央工業試驗所 有機化學科) (1282年10月15日受理)

甘味劑의 合成

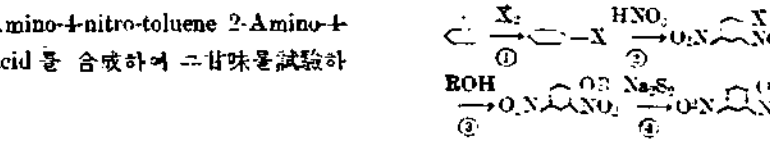
成 佐 慶

要 約

最近 2-Amino-4-nitrophepol 및 그Alkyl ether 의甘味에對한 News가 傳하여지고있어 特히 n-Propylether는 蔗糖의 4,000 倍의甘味를 가졌다한다。本報에서는 그合成條件을檢討하였고 同時에 2-Amino-4-nitro-toluene 2-Amino-4-nitro benzoic acid 를 合成하여 그甘味를試驗하였다。

序 論

炭水化物系天然甘味劑以外에 多數의人工甘味劑가있으나 最近에(Verkade, A.C.S. News. 1946)從來의化合物과는 比較할수없는 強甘味의化合物이 發見되었다。이것은 m-Nitraniline 系化合物로 特히2-Amino-4-nitrophenol의 alkyl ether 가 顯著하며 그中 n-Propyl ether는 蔗糖의 4,000 倍의甘味를가졌고 人體에無害하며 弱酸에安定하고 今次大戰中 歐洲에서 많이使用되었다한다。다만 물에對한溶解度가 大端작으(1%at 20°C)나 甘味가 너무나 크므로 實用上에는 無妨하다한다。그리하여 이化合物의合成條件을 決定하기爲한 若干의實驗을하였다。著者가取한經路는 다음과같다。



그밖에 2-Amino-4-nitrotoluene 및 2-Amino-4-nitro-benzoic acid도合成하여 그甘味를確認하였다。

[1] 1-Ethoxy-2-Amino-4-nitrobenzene. 의合成

上記反應經路에있어 alkyl 基로 Ethyl 基를 採擇하였다。

1) 普通方法(Vanino, Praeparat. Chem.)으로 Bromobenzene을 만들었다。即 Flask에 100cc의 Benzene과 2g의 鐵粉을 넣고 17—18℃에서 50cc의 Br_2를 約 1.5時間內에 滴下한後 生成物을 一夜放置하고 上部液을 採取하여 5%NaOH 물의順序로 씻은後 $CaCl_2$로 乾燥한後 蒸溜하여 135—170℃部를 採取하고 이를 再蒸溜하여 150—160℃部를 Bromobenzene으로하였다。收量 約 107g

2) Chlorobenzene Bromobenzene의 Dinitration은 普通 發煙硝酸을使用한다。 27g의 Bromobenzene을 比重 1.5의 發煙硝酸 50cc中에 氷冷下에滴下하고 攪拌하여 溶解시킨다。赤色反應生成物(Mononitrobromobenzenes)에 攪拌下에 다시 50cc의濃硫酸을添加한後 1時間 水浴上에서 加熱攪拌하고 얼음에 注加하면 Dinitrobromobenzene은 黃色結晶으로分離된다 이것을分離하여 數回 물로씻고「알콜」로 再結晶하여 融點 71.5℃의 Dinitrobromobenzene39g (收率 91%)를 얻는다。(黃白色結晶 皮膚를猛烈히 刺戟함)

Chlorobenzene의 Dinitro化合物도 上記와같은方法으로 좋은收率로 얻었다。다음 低濃度硝酸(s.g. 1.38)을 使用하는 方法에對한 若干의實驗을하였으나 大體로 溫度높고 (100℃)大過剩의 混酸을使用하면 收率은적으나 얻을수있다。

3) Austen (Ber. 8. 666)은 Na의 存在下 Willgerodt는 KOH의存在下에 (Ber, 12. 764) 이反應을實施하였는데 著者는 다음과같은方法을取하였다。逆流冷却器를裝置한 Flask內에 Dinitrohalogenobenzene을넣고 一定量의「알콜」(92%)을넣어 加熱溶解시킨後 冷却器위로부터 一定量의「알칼리」水溶液을 滴下하면 內容物은 淡黃色으로부터 赤褐色으로變한다。滴下後 一定時間 끓이고 冷却하여 生成한結晶을壓濾한 다음 洗滌液에 黃色이 보이지않을때까지 물로 씻는다。남은結晶은 再結晶할必要가 없을만큼 거의純粹한 Ethoxydinitrobenzene(融點 85.5℃)의結晶이다。(白黃色)若干의實驗結果를 다음 第一表에 表示한다。

第 一 表

No.	試料 g	알콜 cc	알칼리	g	물 cc	時間	收量 g	收率
1	5	25	KOH	1.2	5	30分	2.9	67.4%
2	5	25	〃	1.3	5	〃	3	70
3	5	25	〃	1.5	5	〃	3	70
4	5	25	〃	2.0	4	〃	2.7	63
5	5	25	〃	2.5	5	〃	1.75	41
6	5	25	NaOH	1.0	5	〃	3.1	72
7	5	25	〃	1.5	5	〃	1.6	37
8	5	30	KOH	1.5	5	〃	2.5	59
9	5	20	〃	2.0	3.5	〃	2.5	59
10	5	25	KOH	1.5	3	1時間	未反應物多	
11	5	25	〃	1.5	5	5〃	2.5	47.7
12	5	5	KOH 1.8 알콜 20			4.5〃	2.4	45.8
13	5	5	〃	〃		〃	2.3	44 (MnO_2 3g添加)

(1—9. Bromodinitrobenzene. 10以下 Chlorodinitrobenzene)

이表에서 볼수있는바와같이 Dinitrobromobenzene의 境遇에는 容易하게 反應이 일어나고 「알칼리」添加後 約30分加熱로 反應은 完結된다。(事實은「알칼리」添加와同時에 反應은 거의 完了되는것같다)「알칼리」는 理論量(KOH 1.15 NOH 0.8g)보다 若干 過剩한便이 좋다。그러나 Dinitrochlorobenzene의境遇에는相當한 長時間의反應이 必要하다。또 MnO_2같은 金屬酸化物의添加가 Mononitrochlorobenzene으로부터 Alkoxynitrobenzene製造時 有効하다고도하나 (青山. 七井. 森田. 日衛試報 42. 222) 여기서는 簡單한實驗이나 그効果를 그리認定할수없었다

그리고 이反應에였어 「알칼리」에依한 Dinitrophenol 生成의 副反應은 不可避하나 Dinitrophenol은 水溶性인故로 結晶洗滌時 容易하게 물에溶解(黃色)除去된다。 그리고 母液及洗滌液을濃縮하면 相當量의 Dinitrophenol 及 그 Ether를 回收할수있다。

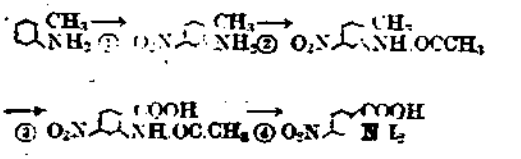
4) 一般으로 Polynitro 化合物의 部分還元은 容易하지않고 特히 使用하는還元劑의種類에따라 獨特한位置의 NO_2基가 還元을받는例가 많다。(例컨데 Dinitrotoluene의境遇에는$SnCl_2$에 依하여는CH_3의o-位의NO_2가 Na_2S使用時는p位의 NO_2가 還元된다)現在의 Dinitrophenolether

에있어서 o-位의 NO_2 만을還元시킬目的으로는 Alkali sulfide가좋다。Blanksma C. 1906. II. 1826) Alkali sulfide 中에도 生成物의 精製를容易하게하고 副反應을 避하기爲하여 Na_2S_2를使用하였다。이때 Na_2S의 純度가 反應에 큰 影響을줄 이므로 Alkali와 H_2S 로부터 製造 (Vamino Praeparat. Chem.)하여 卽時 使用하였다。第一 좋은反應條件의例를 든다。

Ethoxydinitrobenzene 2g을 6cc의「알콜」에加熱溶解시키고 따로 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 2.2g과 0.3g의硫黃을 混合 加熱하여 均一하게 溶解反應시키고 물 2cc를加한溶液을 前記「알콜」溶液에 添加한다。 卽時에 猛烈한 發熱로表現되는 急激한反應으로 液은 淡黃色으로부터 黑赤褐色으로 變化한다。 이것을 그대로冷却하면 結晶이 析出한다。 濾過하여 물로 結晶을씻고 「알콜」로 再結晶하여 約1g의 目的物 1-Ethoxy-2-amino-4-nitrobenzene을 얻는다。收率約 58% 融點 96°C의 帶 Orange 黃色結晶이다。

〔II〕 2-Amino-4-nitrotoluene 및 2-Amino-4-nitrobenzoic acid의合成

Amino-nitrophenol ether 以外의 Nitraniline 系化合物로 上記二化合物을 다음과같이하여 合成하였다。



1) o-Toluidine 5g을攪拌下 濃硫酸 74cc에 溶解시키고 이것을 氷冷하에 濃硫酸 17g 濃硝酸 5g의混合物을 冷却한것을 5°C附近에서 少量式 加한後 常溫에서 約 40分 攪拌한다。赤褐色反應液을 얼음에넣으면 結晶析出한다。이를「암모니아」로 中和하여 黃色結晶을얻는다。「알콜」로 再結晶하여 黃色結晶 5g을얻었다。 融點 107°C (Ullmann. Org-Chem. Prakt.)

2) Nitrotoluidine 5g을 25cc의 無水醋酸과 混合하면 發熱反應한다。이것을 200cc의물에 넣으면 帶黃白色結晶이생긴다。濾過하고알콜 (50%)로再結晶하여 融點 150.5°C의 目的物 約 6g을 얻는다。(收率約 93%)

3) Nitro-aceto-o-toluidide 5g과 Mg-sulfat 10.5g을 約 500cc의 混合物을 끓이며 15g의 $KMnO_4$를加하고 約2時間後 濾過하고 濾液을 稀硫酸을써서 酸性으로하면 黃白色結晶이 생긴다。融點 209—210°C 收量 4g(68.9%)

4) (3)의生成物 3g을 稀硫酸(濃硫酸50cc+물150cc)과 끓인다(醋酸의 냄새가 없어질때까지)液은 淡黃色으로부터 漸次 濃黃色으로變한다。다음에 이液을 濃縮하고「알칼리」로 若干 鹽을中和하고 冷却시키면 Orange色結晶이 생긴다。融點(264°C 分解)

〔III〕 甘味力의比較

甘味力의 絶對的定量比較는 不可能하고 味覺에依한方法을 使用할수밖에없다。故로 試驗物溶液과 標準蔗糖溶液을 만들고 兩者中 하나를 漸次 稀釋하여 같은程度의甘味를 보여줄때의 兩溶液의 濃度를 比較하였다。上記 合成化合物은 모다 물에對한溶解度가 매우 작은故로 于先 이런化合物의 飽和溶液을 調製하고 濃蔗糖(市販 白雪糖)溶液과比較하였다。그結果 1 Ethoxy-2-Amino-4-nitrobenzene 0.1g을 1.5 l의 물에溶解한溶液이 大略 8% 蔗糖溶液과 같은程度의甘味 따라서 蔗糖의 1,200倍의 甘味를 가졌고 Nitrotoluidine 은 0.1g의 1.5 l 溶液이 3% 蔗糖液과같은程度인故로 約450 倍가된다。 Nitroaminobenzoic acid 는 이보다 훨씬甘味가 떨어졌다。