

(漢陽工科大学 大学院) (4290. 5. 受理)

Tetramethyl-4, 4'-diaminobenzophenone 합성에 관한 研究

田 豊 鎮 金 鎮 一

The Studies on the Synthesis of a Tetramethyl-4, 4'-diaminobenzophenone

The synthetic method of tetramethyl-4, 4'-diaminobenzophenone accomplished by W. Michler is to pass gaseous carbonyl chloride in dimethylaniline until theoretical value of weight increases at room temperature and synthesize the ketone by heating it at above 120°C

In the result of the experiment to synthesize the ketone by Michler's method, it was observed that if gaseous phosgen was to be used at room temperature according to the method, the gas inhaling tube would be closed up by reaction products (gruel-like crystals) before the theoretical amount of gases passed in and causing difficulty for gas to be produce or inhaled. With a view to remove the difficulty, the author examined an article published by W. Michler entitled. "The synthesis of organic acid with phosgen" and guessing that the use of liquid phosgen could overcome the difficulty, succeeded in synthesizing the substance in good yield easily by reacting dimethylaniline with phosgen that was condensed into liquid state.

Han yang Engineering College
Poong Jin Jeon, Jin Il Kim

I. 緒 論

Tetramethyl-4,4'-Diamino benzophenone 은 1876年 Michler⁽¹⁾가 처음 합성하였고 同年 十二月 Michler 와 Dupertuis⁽²⁾는 이 합성법을 再檢討하였다. 故로 本物質을 1名 Michlers Ketone 이라고도 한다. Michler 氏의 합성법은 Dimethylaniline

에 氣體 Carbonylchloride 를 常溫에서 理論量의 重量增加가 있을때 까지 通過 시킨後 120°C 에서 加熱하는 것이다. 1879年 W. Michler 와 G. Moro⁽³⁾는 少量의 Trichloromethylsulphochloride 와 Dimethylaniline 으로서, 1886年 Wichelhaus⁽⁴⁾는 Crystal violet 를 鹽酸과 끓여서, 1887年 Fehrmann⁽⁵⁾는 Auramine 을 稀鹽酸과 作用시켜서, 1895年 Roseustiehl⁽⁶⁾는 Tetramethyl-4, 4'-diaminobenzhydrol 를 濃黃酸과 加熱하여서, 1905年 V. Georgievics⁽⁷⁾는 前記한 Crystal violet 를 過酸化水素 或은 NaOH 로서 處理하여서, 1906年 Kliegel⁽⁸⁾은 Tetramethyldiaminodiphenylmethane 을 Chloranil 로 酸化하여서, 1907年 Guyot⁽⁹⁾는 Tetramethyl-4, 4'-diaminoglycolic acid-ethylester 를 濃黃酸으로 140°C 에서 加熱하여서, 1918年 Fierz, 와 Kolchlin⁽¹⁰⁾은 Dimethyl-aniline 과 CCl₄ 를 AlCl₃ 와 作用시켜서 本 Ketone 을 합성하였다. 以外에도 N-phenyl auramine 을 稀鹽酸으로 分解하여 本物質을 합성하는 特許⁽¹¹⁾와 또 Friedel-Craft 反應을 利用하여 Tetramethyl-4, 4'-diamino benzoyl chloride 를 AlCl₃ 或은 ZnCl₂ 와 Dimethylaniline 과를 作用시켜 合成하는法⁽¹²⁾도 있다.

前述한 가장 一般的인 方法인 Michler 氏法에 準하여 本 Ketone 合成實驗을 實施한 結果 常溫에서 가스狀 phosgen 을 使用할 境遇에는 가스吹入管이 理論量의 가스를 吹入시키기 前에 反應生成物(糊狀結晶物)로 因하여 閉塞되어 가스發生 및 吹入에 困難이 있음으로 1876年 W. Michler 가 發表한 研究⁽¹³⁾를 檢討하여 液體 phosgen 을 使用함으로써 前記 隘路를 除去할수 있으리라 推測하고 phosgen 을 液化凝縮 시킨後 Dimethylaniline 과 作用시켰든바 圓滑하게 本物質을 合成할 수

었다.

II. 實驗方法 및 結果

1. Phosgen의 發生

Phosgen의 發生은 Berichte 26, 1993, (1893)⁽¹⁴⁾와 淺野三千三著 化學實驗學(17, 1951)⁽¹⁵⁾에 記載되어 있는法에 基準하여三口후라스코 中에 一部の 精製한 四鹽化炭素와 少量의 乾燥시킨 珪藻土를 넣어 이것을 砂浴上에 裝置하고 이것에 還流冷却器(擦合付)와 分液濾斗(擦各付)를 달고 一口는 密閉하였다. 冷却器의 上端에서부터 安全瓶과 洗氣瓶은 고무관을 使用치않고 모다 유리관(擦合付)으로 連結시켰다. 加熱을 시작하면서 一部の 15% 發煙黃酸을 分液濾斗를 通하여 滴下하고 砂浴의 溫度를 120~140°C로 維持하여서 繼續 Phosgen을 發生시켰다.

2. Phosgen의 檢知⁽¹⁶⁾

無色, 有毒인 Phosgen은 P-Dimethylaminobenzaldehyde 5g과 Diphenylmethane 5g을 無水 에타놀 100 c.c에 溶解시킨 것을 濾紙에 적신後 이를 CO₂ 氣流中에서 乾燥시켜 그色調의 變化(淡黃色에서 橙黃色으로)로서 檢知하였다.

3. Phosgen의 液化凝縮

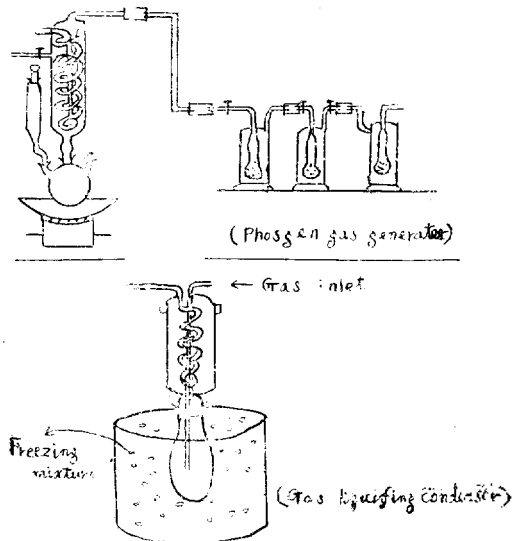
前記와 같이 繼續發生시킨 過量의 phosgen 가스를 液化凝縮瓶에 導入시키면서 凝縮瓶을 外部에서 寒劑(100g 어름 : 33g 食鹽)로서 -10°C以下로 冷却시켜 容易하게 25g을 取할수 있었고 副生하는 SO₂ 가스는 洗氣瓶中의 濃黃酸에 吸收시켰으며 HCl 가스는 液化時 沸點이 높으므로 液化되지않고 液化凝縮瓶의 가스放出口를 通하여 放出되므로, 本 液體Phosgen은 純粹한 것으로 認定된다.

4. Dimethylaniline과 液化 Phosgen의 反應

Dimethylaniline과 液化 Phosgen을 W. Michler의 法에따라 4 mol 對 1 mol의 比로서 Dimethylaniline 120 c.c.와 液體 Phosgen 25g을 다음과 같이 反應시켰다. 液體 Phosgen이 들어있는 液化凝縮器에 미리 0°C로 冷却시킨 Dimethylaniline을 即時 注加하고 凝縮瓶을 開檢한 蓋 Autoclave에 넣은 다음 密閉하고 2時間 放置한後 直火로서 110~120°C에서 5時間 加熱하고 Autoclave 中에 殘留하는 未反應의 Phosgen 가스를 除去키

爲하여 安全瓣의 一端에 고무관을 連結하고 고무관의 他端은 Toluol 吸收瓶에 連結하고 Toluol 吸收瓶의 枝管에서 다시 고무관을 連結하여 屋外下水溝中에 집어넣은 다음 安全瓣을 徐徐히 열어서 未反應 Phosgen 가스를 安全하게 放出시켰다. 反應瓶中에는 青色色素와 더불어 粥狀結晶이 生成되어있어 反應의 完結을 認定할수 있었다. 未反應의 Dimethylaniline을 除去키 爲하여 水蒸氣蒸溜를 行하며 殘留하는 青色沈澱物을 유리濾器로서 濾取한後 3N-HCl 100 c.c.로 洗滌, 溶解시키고 濾過하여 不純物을 除去하였다. 3N-NaOH 水溶液 120 c.c.로서 다시 沈澱物을 生成케 한後 濾過하여 濾取한 沈澱物을 93~94% 에타놀 70 c.c.로서 再結晶하여 小片狀 淡黃色 結晶物 45g을 얻었다.

以上에서 使用한 裝置의 裝置圖는 다음과 같다.



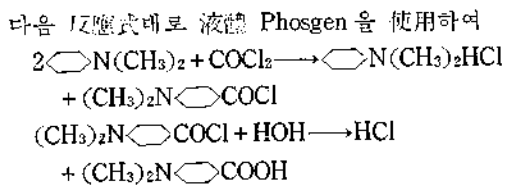
5. 確認

(1) Michler's Ketone의 融點은 172°C인바 本 合成物의 融點도 172°C 이었다.

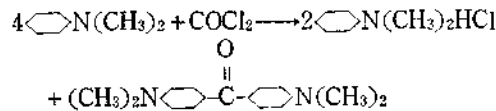
(2) 芳香族 Ketone의 一種인 本 Ketone의 >C=O 基를 證明한 Richard Mühler와 M. Heinze (Ber. 35, 360~359)⁽¹⁷⁾의 法에따라 1.34g의 Ketone을 95% 에타놀 70 c.c.에 溶解시켜 끓이면서 3% Na-Hg 8g을 徐徐히 加하여 反應液이 徐徐히 끓게하여 3時間反應을 進行시킨 다음 冷却하여 流動性水銀의 生成으로 反應의 完結을 認定

하였다. 다음 濾過하여 濾液을 물에 注加하여 淡綠色小葉結晶을 分離시키고 濾取하여 乾燥한後 融點을 測定하여 96°C의 Tetramethyldiaminobenzhydrol을 定量的으로 얻었다.

III. 考 察



Dimethylaminobenzoylchloride를 거쳐 有機酸을 合成한 Michler氏는 過剩의 Dimethylaniline과 Phosgen을 強하게 加熱하면 Ketone狀物質이 된다고 暗示한바 있으나 (Ber. 9, 400(1876))⁽¹³⁾ 이것이 Tetramethyl-4, 4'-diaminobenzophenone임을 明白히 指摘치 못하였다. 著者는 이에 着限하여 實驗한 結果 豫測한바와 같이 Tetramethyl-4, 4'-diaminobenzophenone을 合成할수있었고 確認할수 있었으며



또한 本法은 氣體 Phosgen을 使用할時보다 操作도 比較的 簡單하고 收率도 좋으며 本 Ketone 合成을 爲한 가장 좋은 方法이라고 思慮된다.

VI. 總 括

以上에서 著者는 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 液體 Phosgen과 Dimethylaniline을 強하게 加熱하여 反應시킬 境遇 生成하는 淡黃色結晶物을 Tetramethyl-4, 4'-diaminobenzophenone임을 確認 하였고

(2) Michler法과 같이 氣體 Phosgen을 使用하는것 보다 液體 Phosgen을 使用하는것이 收率이 좋고 操作도 簡便하였다.

Literatures cited:

- (1) W. Michler *Ber* **8**, 715
- (2) W. Michler & Cu. Dupertuis. *Ber* **9**, 1899~190
- (3) W. Michler & G. Moro *Ber* **19**, 1168~1170
- (4) W. ichelhaus *Ber.* **19**, 109
- (5) W. Fehrmann *Ber.* **20**, 2844
- (6) Riseustiehl *Bl.* [3] **13**, 273
- (7) V. Georgievics *Ber.* **38**, 885
- (8) Kliegel *Ber.* **39**, 1274
- (9) Guyot C.R. **144**, 1052, 1121 : *Bl* [4] **1**, 395, 941 (1907)
- (10) Furz & Kaechlin *Hel. Chem. Act* **1**, 223(1918)
- (11) Hüchser *Farbw D.R.P* 44077 · *Frdl.* **2**, 24, 25.
- (12) Louis F. Fisher & Mary Fisher *Org. Chem.* **548** (1950)
- (13) W. Michler *Ber.* **9**, 400
- (14)*ibid.* **26**, 1693(1893)
- (15) 淺野三千三著 化學實驗學 **17**, (1951)
- (16) 森棟賢隆著 毒ガスと 其の治療 **44**(1951)
- (17) Richard Möhlan *Ber.* **35**, 360~359