

가압하에서 *p*-히드록시벤조산-*n*-부틸과 다른 에스테르의 합성

張 炳 斗  
 고려대학교 이공대학 화학과  
 (1972. 7. 5 접수)

For Technical Synthesis of *n*-Butyl *p*-Hydroxybenzoate and Other Ester

Byung Doo Chang  
 Department of Chemistry, College of Science and Engineering  
 Korea University, Seoul, Korea  
 (Received July 5, 1972)

황산 또는 염화수소를 촉매로 사용한 *p*-히드록시벤조산의 에스테르화에 관하여 지금까지 여러 사람에게 의하여 지적된바 있다.

Fritz<sup>1</sup>은 *p*-히드록시벤조산과 요오드화메틸을 220°C로 가열하여 *p*-히드록시벤조산메틸을 Grabe<sup>2</sup>, Hartmann<sup>3</sup>, Stohmann<sup>4</sup>은 *p*-히드록시벤조산을 프로필 및 에틸알코올에 녹힌 후 염화수소를 통하여 해당하는 프로필, 에틸에스테르를 합성할 수 있음을 보고 한바 있다. 또한 Reverdin<sup>5</sup>은 황산촉매하에서 알코올에 *p*-히드록시벤조산을 가하고 가열함으로써 에틸에스테르를 합성할 수 있음을 보고 하였다.

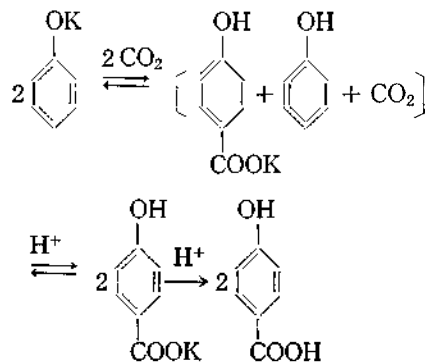
본 연구자는 *p*-히드록시벤조산의 여러 에스테르가 식품,<sup>6</sup> 화장품,<sup>7</sup> 의약품,<sup>8</sup> 방부제로 널리 사용되어지므로 그 공업적 생산을 목적으로 반응물질의 양을 대량 사용하여 보다 간편하고 수득률을 높여 코스트가 절하되는 여러가지 방법을 시도하여 본 결과 Reverdin의 방법을 수정하여 지금까지 보고된 바 없는 고압술에서 해당하는 알코올의 끓는점 보다 20~30°C 높혀 거의 당량의 알코올을 사용하여 짧은 시간내에 좋은 수득률로 *p*-히드록시벤조산메틸, *p*-히드록시벤조산에틸, *p*-히드록시벤조산프로필, *p*-히드록시벤

조산부틸, *p*-히드록시벤조산헥실, *p*-히드록시벤조산옥틸을 합성할 수 있었으므로 그 결과를 비교 검토하여 보고자 한다.

실 험

1. 시 약

본 실험에 사용한 알코올은 공업용알코올(일본 무전약품제품 순도 98% 이상)을 사용 하였고 *p*-히드록시벤조산은 본 연구자가 Kolbe<sup>9</sup>, Hartmann<sup>10</sup>의 방법에 의하여 페놀로부터 합성하여 사용하였다(수득률 60% 이상, m.p. 215~217°C, 순도 98% 이상).



**2. 실험방법**

*p*-히드록시벤조산과 일정량의 알코올을 혼합한 용액에 소량의 진한 황산을 촉매로 가하고 (2~3%) 3~4 시간 동안 환류하여 반응을 완결시켰다. 또한 고압솥에 소량의 건조한 이산화탄소를 가하여 압력을 80~100 psi 로 유지하면서 해당하는 알코올의 끓는점 보다 20~30 °C 높혀 젓개로 저으면서 1~2 시간만 응시켜 에스테르화할 수 있었고 이렇게 반응을 완결시킨 후 여분의 알코올을 회수하고 찬물속에서 냉각시켜 결정을 얻었고 메틸알코올(또는 에틸렌글리콜)로 2~3 번 정제하여 생성물을 좋은 수득률로 얻을 수 있었다(수득률 89~92%). 그리고 이것과 종래의 방법에 의해서 얻은 에스테르와의 혼합용점을 측정하여 생성물을 확인하였다.

***p*-히드록시벤조산메틸의 합성.** *p*-히드록시벤조산(m. p. 215~217 °C) 138 g(1 mole)에 일정량의 메탄올을(순도 98%) 혼합하고 소량의 진한 황산을 촉매로 가하여(2~3%) 가열하므로써 *p*-히드록시벤조산메틸을 얻었다.

알코올의 양 그리고 반응시간과 압력을 달리 하였을 때의 실험 결과를 요약하면 Table 1 과 같다.

Table 1에서 지적된 바와같이 *p*-히드록시벤

조산에 이론량의 4 배의 메틸알코올을 넣고 80~100 psi 로 압력을 유지하면서 4 시간 동안 반응시켰을 때에 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다(수득률 90%, m. p. 120 °C).

***p*-히드록시벤조산에틸의 합성.** 에틸에스테르의 합성에서와 동일한 방법으로 *p*-히드록시벤조산 138 g(1 mole)에 이론량의 4 배의 에틸알코올 184 g(4 mole)을 혼합하고 4 시간동안 가열하였을 때 가장 좋은 수득률로 얻을 수 있었다(수득률 89%, m. p. 116 °C). 실험결과를 요약하면 Table 2와 같다.

***p*-히드록시벤조산-*n*-프로필의 합성.** 위와 같은 방법으로 *p*-히드록시벤조산 138 g(1 mole)에 프로판올 90 g(1.5 mole)을 넣고 압력을 유지하면서 3 시간 동안 가열하였을 때에 *p*-히드록시벤조산의 프로필에스테르를 얻을 수 있었다(m. p. 96.2 °C, 수득률 92%). 반응물질의 양 및 실험조건을 달리 하였을 때의 결과를 요약하면 Table 3와 같다.

***p*-히드록시벤조산-*p*-부틸의 합성.** 프로필에스테르와 같이 순조롭게 에스테르화하여 좋은 수득률로 얻을 수 있었다(수득률 94%, m. p. 69~70°C). 그 실험결과를 요약하면 Table 4와 같다.

Table 1. Preparation of the methyl-*p*-hydroxybenzoate

Exp. No.	Starting material <i>p</i> -hydroxybenzoic acid	Methanol g(mole)	Reactions		Yield of methyl- <i>p</i> -hydroxybenzoate (%)
			Time (hr)	Press (psi)	
1	138(1)	256(8)	2	14.5	30
2	138(1)	256(8)	4	14.5	85
3	138(1)	128(4)	4	14.5	54
4	138(1)	128(4)	2	80~100	67
5	138(1)	128(4)	4	80~100	90

Table 2. Partipation of the ethyl-*p*-hydroxybenzoate

Exp. No	Starting material <i>p</i> -hydroxybenzoic acid	Ethanol g(mole)	Reactions		Yield of Ethyl- <i>p</i> -hydroxybenzoate (%)
			Time (hr)	Press (psi)	
1	138(1)	368(8)	4	14.5	80
2	138(1)	184(4)	2	80~100	67
3	138(1)	184(4)	4	80~100	89

Table 3. Preparation of the *n*-propyl-*p*-hydroxybenzoate

Exp. No.	Starting material <i>p</i> -hydroxybenzoic acid	Propanol g (mole)	Reactions		Yield of <i>n</i> -propyl- <i>p</i> -hydroxybenzoate (%)
			Time (hr)	Press (psi)	
1	138(1)	150(2.5)	4	14.5	no react
2	138(1)	240(4)	4	14.5	89
3	138(1)	90(1.5)	2.5	80~100	75
4	138(1)	90(1.5)	3	80~100	92

Table 4. Preparation of the *n*-butyl-*p*-hydroxybenzoate

Exp. No.	Starting material <i>p</i> -hydroxybenzoic acid	Butanol g (mole)	Reactions		Yield of <i>n</i> -butyl- <i>p</i> -hydroxybenzoate (%)
			Time (hr)	Press (psi)	
1	138(1)	296(4)	4	14.5	91
2	138(1)	97(1.3)	2	80~100	94

*p*-히드록시벤조산-*n*-헥실 및 *p*-히드록시벤조산옥틸의 합성. 부틸 에스테르와 같이 *p*-히드록시벤조산 138 g(1 mole)에 이론량의 1.3 배에 해당하는 헥실 및 옥틸알코올을 가하고 2 시간 동안 압력을 80~100 psi로 유지하면서 가열하였을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

*p*-히드록시벤조산헥실(m. p. 51~52 °C, 수득율 89%), *p*-히드록시벤조산옥틸(m. p. 51~53 °C, 수득율 86%).

## 고 찰

위의 실험결과로 알수 있듯이 *p*-히드록시벤조산의 메틸, 에틸, 프로필, 부틸에스테르의 공업적 생산을 시도 하기 위하여 산 및 알코올의 양을 대량으로 사용하여 반응시킨 결과 반응계에 압력을 가하였을 때 보다 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

본 연구자가 얻은 실험결과에 의하면 상압하에서 환류하였을 때에는 메틸에스테르와 에틸에스테르에서는 이론량의 8 배의 알코올을 사용하여 4 시간 반응시켰을 때에 반응이 완결됨에 비하여 프로필, 부틸, 헥실알코올과 같은 고분자의 높은 끓는점을 가진 알코올의 에스테르화에 있어서는 반응시간의 차는 없었지만 알코올의 양을 이론량의 4 배 정도로 줄여서 반응을 완결할 수

있었다.

보다 흥미있는 사실은 반응계에 압력을 80~100 psi로 유지하면서 반응온도를 높혔을 때에는 반응시간이 상압하에서 보다 반응시간을 반으로 단축시킬 수 있었으며 알코올의 양도 이론량의 가까운 양을 취하였을 때(이론량의 1.3~1.5 배) 반응이 완결되었다. 이와같은 결과로 보아 끝으로 한가지 주목되는 사실은 비교적 물보다 낮은 끓는점을 가진 알코올의 에스테르화에 비하여 부틸, 헥실과 같은 물보다 높은 끓는점을 가진 알코올의 에스테르를 좋은 수득량으로 얻을 수 있었다는 사실은 이 실험의 결과만을 가지고는 뭐라 일반적 결론을 내릴수는 없으나 본 연구자는 앞으로 이 문제와 관련하여 각종 치환기를 가진 산의 에스테르화에 대하여 더 검토하는 한편 보다 시간을 단축하여 좋은 수득물로 합성할 수 있도록 고찰하여 보려고 한다.

## 결 론

1) *p*-히드록시벤조산의 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 에스테르의 공업적 생산을 목적으로 고압하에서 반응온도를 높혀 시도한 결과 각각의 해당하는 에스테르 즉 *p*-히드록시벤조산메틸, *p*-히드록시벤조산에틸, *p*-히드록시벤조산-*n*-프로필, *p*-히드록시벤조산-*n*-부틸, *p*-히드록시벤조

인 인 문 헌

산-*n*-헥실, *p*-히드록시벤조산옥틸을 좋은 수득률로 얻을 수 있었다.

2) 메틸, 에틸에스테르의 합성에 있어서는 상압하에서 알코올을 이론량의 8 배를 사용하여 4 시간 반응 시켰을 때에 가장 좋은 결과를 얻었고 고압하에서는 이론량의 4 배의 알코올을 사용 하였을때 좋은 수득률로 합성할 수 있었다.

3) 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸에스테르에 있어서는 상압하에서는 이론량의 2.5 배의 알코올을 사용 하였고 고압하에서는 이론량의 1.5 배를 사용하였어도 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

4) 반응시간은 고압하에서는 상압하에서 보다 거의 배나 빨리 반응을 종결할 수 있었다.

1. Fritz, *Ann. Chem.*, **141**, 250 (1867).
2. Grabe, *Ann. Chem.*, **139**, 146 (1866).
3. Hartmann, *J. Prakt. Chem.*, (2)**16**, 49(1877).
4. Stohmann, *J. Prakt. Chem.*, (2)**36**, 368(1880).
5. V. H. Reverdin, *Bl.* (4)**3**, 592(1908); *C.*, **11**, 159(1908).
6. Frank and Willies, *Food Technology*, **15**, 1 (1961).
7. Boehm and Jones, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, No. I (1957).
8. F. J. Boldelin, *J. Amer. Pharm. Assoc.* Vol. XLVII., No. 10(1659)
9. Kolbe *J. Prakt. Chem.*, (2)**10**, 100(1874).
10. Hartmann, *J. Prakt. Chem.*, (2)**16**, 39(1877).