

α, α, α -Trimethyltoluene의 합성

趙成棟[†] · 金一斗 · 曹在興* · 鄭振淳**

조선대학교 자연대 화학과

**전남대학교 화학과

(1990. 5. 16 접수)

A Synthesis of α, α, α -Trimethyltoluene

Sung Dong Cho, Il Doo Kim, Jai Heung Jo*, and Jin Soon Chung**

Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

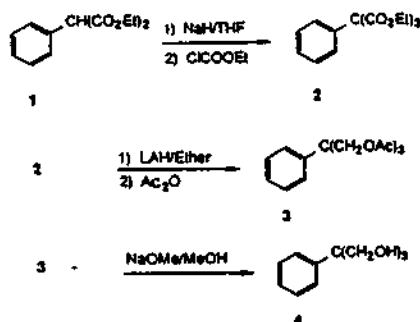
*Department of Science Education (Chemistry major), Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

**Department of Chemistry, Chonnam University, Kwangju 500-757, Korea

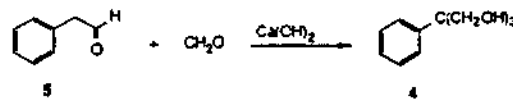
(Received May 16, 1990)

고분자 물질을 합성하는데 폭넓게 이용될 수 있는 monomer인 α, α, α -Trimethyltoluene (4)의 합성은 1983¹에 보고되었다. Ethyl-2-phenylmalonate(1)로부터 3단계에 걸쳐 이루어진 4의 합성은 2.3% 수율 밖에 되지 않았으며, Lithium aluminum hydride(LAH)로 α, α, α -Triethoxycarbonyltoluene(2)을 환원하는 데는 alumina salt가 생겨서 3을 추출하는데 어려운 점이 있었다(Scheme 1).

본 연구는 Cannizzaro Reaction^{2,3}에 의해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 촉매하에서 Phenylacetaldehyde와 Paraformaldehyde로부터 4을 합성하였으며(Scheme 2), 반응조건



Scheme 1.



Scheme 2.

Table 1. Reaction conditions and temperature

Temperature	Solvent	Formaldehyde (Molar Equiv.)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Molar Equiv.)	Yield (%)
Reflux (24H)	H_2O	6.0 ^a	0.5	5.4 ^b
Ambient (48H)	Dioxane	6.0 ^a	1.5	39.2 ^b
74-75 °C (48H)	Dioxane	4.0 ^c	4.0	28.6 ^d
55-60 °C (24H)	THF	4.0 ^c	2.0	28.4 ^b
60-65 °C (48H)	THF	4.0 ^c	4.0	75.6 ^c
65-70 °C (48H)	THF	4.0 ^c	4.0	57.6 ^c
78-80 °C	THF	4.0 ^c	4.0	56.2 ^c
90-100 °C	THF	4.0 ^c	4.0	46.4 ^b

^aFormaldehyde solution (37%), ^bUnpurified product, ^cParaformaldehyde, ^dRecrystallized product, ^eDistilled product

과 반응온도에 따른 결과를 Table 1에 나타내었다.

Pyrex 유리로 만든 반응용기에 Paraformaldehyde (40 mmol), Ca(OH)₂ (40 mmol), Phenylacetaldehyde (10 mmol), THF (15 ml) 용매를 넣고 가스를 없앤다음(3-freeze-pump-thaw cycle) 진공하에서 (0.03 mmHg) 반응용기 끝을 밀폐시켰다. 60~65°C로 48시간 자석젓개로 저어준 다음 냉각시켜, 여과한 후 Kugelrohr 증류(145°~150°C, 0.1 mmHg) 하였을 때 최적의 조건(mp. 80~82°C, 76%)이었으며, 60~65°C보다 낮은 온도에서는 부분적인 aldehyde가 생성되었고, 보다 높은 온도에서는 고분자 물질의 부생성물이 각각 나타남을 확인하였다.

¹H-NMR(300 MHz, CD₃OD) δ 3.94(s, 6 H, 3 CH₂O), 7.0~7.5(m, 5 H, C₆H₅)

¹³C-NMR(69.79 MHz, CD₃OD) δ 129.22, 128.44,

127.33, 125.06, 66.00, 50.00

IR(neat) 3382, 1640, 1498, 1217, 1027, 759, 699 cm⁻¹

Anal. Calcd for C₁₀H₁₄O₃: C, 65.93%; H, 7.69%.

Found: C, 65.65%; H, 7.89%

인 용 문 헌

1. K. Saigo, W. J. Bailey, T. Endo, and M. Okawara, *J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed.*, **21**, 1435(1983).
2. C. G. Swain, A. L. Powell, W. A. Sheppard, and C. R. Morgam, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 3576 (1979).
3. F. A. Carey and R. J. Sundbery "Advanced Organic Chemistry", 2nd Ed., part B, p.219, Plenam press, New York, U.S.A. 1984.