

단 신

Napthalene-1,4-dicarboxylic Acid의 새로운 합성법에 관한 연구

嚴星一 · 姜龍漢* · 咸慶宇† · 梁正信† · 李潤坤†

한양대학교 이과대학 화학과

*삼원산업(주)

(1999. 10. 15 접수)

New Synthetic Approach to the Synthesis of Napthalene-1,4-dicarboxylic Acid

Sungil Um, Yonghan Kang*, Kyungwoo Ham†, Jungshin Yang†, and Yoonkon Lee†

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan, Kyunggi-do 425-791, Korea

†Samwon Co. Ltd., Ansan, Wonsi-dong 785-8, Kyunggi-do 425-090, Korea

(Received October 15, 1999)

서 론

천연의 상태에서 기본적으로 유기물질로 이루어져 있는 섬유, 종이, 펄프 등은 400 nm~500 nm의 가시광선을 흡수하여 황갈색을 나타내게 한다.¹ 이들의 섬유류 등에 존재하는 황갈색의 색소를 제거하여 회색 보이도록 하기 위하여 산화제 또는 환원제를 이용하여 표백을 하는데, 이러한 화학표백법으로 갈색성분은 분해되어 제거되지만 섬유류에 남아있는 소량의 황색성분을 완전히 제거하는 것은 불가능하다. 소량의 황색성분이 들어있는 섬유류를 회색 보이도록 화학표백처리 후 청자광염료를 가하는 방법과 형광증백제(Fluorescent Brightener)를 사용하는 방법이 알려져 있다. 형광증백제는 스스로 어떠한 가시광선도 흡수하지 않고 400 nm~500 nm 영역에서 빛을 발산하여 노란색을 상쇄시킨다. 형광증백제는 회색 보임으로써 깨끗함을 추구하는 모든 물질을 대상으로 하는 중요한 염료 중의 하나이다.²

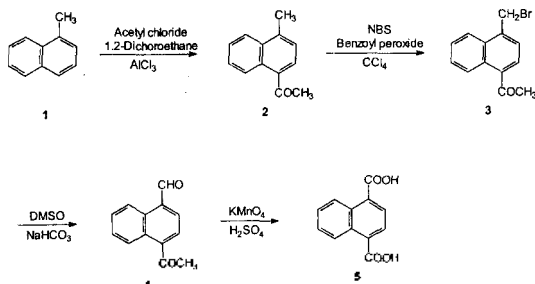
주로 폴리에스터 섬유에 사용되는 옥사졸계 형광증백제의 기초 원료물질 중의 하나인 naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5)는 1-acetyl-4-methylnaphthalene (2)을 고온고압(30 bar/250°C)하에서 중크롬산염으로 산화시켜 합성된다는 것으로 알려져 있다.³ 참고문헌에 따라 화합물 2를 autoclave에서 같은 조건으로 반응시킨 결과 naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5) 뿐 아

니라 1-acetyl(기만이 산화된 4-methylnaphthalene-1-carboxylic acid도 함께 얻어졌으며, 이 혼합물을 분리할 적절한 방법을 찾을 수 없었다. 순순한 화합물 5를 합성하기 위해서는 200°C 이상의 반응온도와 40 bar 이상의 압력이 필요한 것으로 실험 결과 확인되었으며, 압력이 증가할 시에는 수득률이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 또한 이 산화반응에서 출발물질 2와 산화제인 중크롬산염이 1:4 이상의 무게비로 사용되어 부생성물로서 다량의 크롬 이온이 발생되며 이는 환경오염 방지를 위한 폐기물 처리를 요구한다. 따라서 본 연구에서는 naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5)의 합성법을 개선함으로써 생산현장에서 손쉽게 접근할 수 있는 온화한 반응조건과 부생성 물질인 중금속의 발생을 억제할 수 있는 반응 경로를 제시하고자 하였다.

결과 및 고찰

형광증백제 합성의 중요한 중간체인 naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5)의 새로운 합성과정은 Scheme 1과 같다.

출발물질인 1-acetyl-4-methylnaphthalene (2)은 참고문헌에 따라⁴ 1-methylnaphthalene (1)과 acetyl chloride를 이용한 Friedel-Craft acylation을 통하여 합성하였다. 1-Acetyl-4-methyl-naphthalene (2)의 ¹H-NMR spectrum에서는 2.70 ppm에서 -CH₃ 피이크와



Scheme 1.

-COCH₃ 피이크가 같이 나타났다.

방향족 화합물의 benzylic 위치의 브롬화 반응은 실제로 라디칼경로에 의해 일어난다는 것은 잘 알려져 있다.⁵ 따라서 1-acetyl-4-methylnaphthalene (2)의 메틸기에 브롬화 반응으로 *N*-bromosuccinimide (NBS)와 benzoyl peroxide를 사용한 라디칼 반응으로 1-acetyl-4-bromomethylnaphthalene (3)을 합성하였다. 일반적으로 메틸기에 대한 브롬화 반응으로 monobromomethyl기와 dibromomethyl기가 동시에 생성되는 경우가 많지만^{6,7} NBS와 1-acetyl-4-methylnaphthalene (2)의 몰비를 1:2로 사용한 경우에 1-acetyl-4-bromomethyl-naphthalene (3)을 주 생성물로 얻을 수 있었으며 얻어진 생성물을 *n*-hexane과 petroleum ether의 혼합용매에서 재결정하여 86%의 수율로 분리할 수 있었다. 1-Acetyl-4-bromo-methylnaphthalene (3)의 ¹H-NMR spectrum에서는 2.66 ppm에서 -COCH₃ 피이크를, 4.87 ppm에서 -CH₂Br 피이크를 확인하였다.

Dimethyl sulfoxide(DMSO)는 다양한 화합물의 산화제로 쓰인다.⁸ 특히 일차 할로겐알킬 유도체를 DMSO와 반응시키면 알데하이드가 생성되는 반응이 알려져 있다.^{9,10} 1-Acetyl-4-bromomethylnaphthalene (3)과 염기로 사용되는 NaHCO₃를 용매 겸 산화제인 DMSO에 녹인 후 질소가스를 주입하며 30°C로 유지하면서 15시간 동안 환류시키 1-acetyl-4-formylnaphthalene (4)을 합성할 수 있었으며, 이 반응은 반응온도에 따라 큰 수율의 변화를 나타내었다. 반응온도가 높아짐에 따라 출발물질이 빠른 속도로 감소됨을 TLC에 의해 확인할 수 있었으나 화합물 4의 수율은 감소하였으며, 반응온도를 실온이하로 한 경우에도 수율의 감소가 일어났다. 이는 화합물 3이 고온에서는 열에 의해 쉽게 분해되는 것과, 30°C 이하에서는 DMSO가 4-bromomethyl기를 공격할 충분한 에너지를

확보하지 못하기 때문인 것으로 예상하였다. 화합물 4의 ¹H-NMR spectrum으로부터 2.71 ppm에서 -COCH₃ 피이크, 10.41 ppm에서 -CHO 피이크가 나타남을 확인하였다.

1-Acetyl-4-formylnaphthalene (4)의 결가지 사슬인 알데하이드와 아세틸기를 산화시킴으로서 목표화합물인 naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5)를 합성할 수 있다. 알데하이드는 쉽게 산화되어 카르복실 산을 생성하지만 케톤류는 대부분의 산화제에 비활성이지만 뜨거운 염기성 과망간산칼륨으로 처리하면 서서히 분해 반응이 진행된다.^{11,12} 1-Acetyl-4-formylnaphthalene (4)와 과망간산칼륨을 증류수에서 열을 가해 녹인 후 과망간산칼륨을 소량씩 첨가한 다음 2 시간 동안 환류시킨 후 여과하고 산성화하여 naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5)를 53%의 수율로 분리할 수 있었다. 화합물 4와 과망간산칼륨의 몰비를 4:1, 3:1, 2:1로 줄여가며 실험을 한 결과 모두 반응이 진행되는 것으로 확인되었고 소량의 산화제로서도 목표 화합물인 naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5)를 합성할 수 있었다. 화합물 5의 ¹H-NMR spectrum으로부터 13.53 ppm에서 -COOH 피이크가 나타남을 확인하였다.

실 험

시약은 SIGMA, ALDRICH 제품을 정제없이 사용했으며, 용매는 YAKURI, JUNSEI, TEDIA 및 국내 덕산 제품을 증류하여 사용하였다. 녹는점은 METTLER FP62와 BUCHI 530으로 측정하였으며 보정하지는 않았다. ¹H-NMR은 VARIAN UNITY PLUS 300을 사용했으며, IR spectrum은 BIO-RAD FTS-6000으로 측정하였다. UV-Vis spectrum은 Shimadzu 2401 PC를 사용하였으며 λ_{max}=[nm]/(logε)을 표시하였다. 원소분석은 FISONS EA 1108로 측정하였다. TLC plate는 MERCK TLC aluminium sheet silica gel 60 F₂₅₄를 사용했고, flash column chromatography는 MERCK silica gel 60(70-230 mesh)를 이용했고 전개용매들은 증류하여 사용하였다.

1-Acetyl-4-bromomethylnaphthalene (3)의 합성. 정제한 시염화탄소 660 mL에 *N*-bromo-succinimide (20.2 g, 0.1 mol)과 1-acetyl-4-methylnaphthalene (2)¹ (18 g, 94.8 mmol)과 benzoyl peroxide 1.2 g을 가한 후 100°C에서 2시간 동안 환류시키며 가온하였다. 반

용물을 냉각한 후 침전물인 succinimide를 여과하여 제거하고 여과액을 0.1 N 가성소다 수용액으로 4회, 증류수로 4회씩 세척하였다. 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시킨 다음 감압증발시켰다. 잔유물을 *n*-hexane-petroleum ether혼합용매에서 재결정하여 22.0 g(86%)의 노란색의 결정을 얻었다; mp 209°C~211°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.49~8.64(m, 6H, *Naphthalene*), 4.87(s, 2H, CH_2Br), 2.66(s, 3H, COCH_3) ppm; IR(KBr) 1666, 1524, 1473 cm^{-1} ; UV-Vis(MeOH) $\lambda_{\text{max}}=[\text{nm}]/(\log\epsilon)=212.6(4.80)$; Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}$: C, 59.34; H, 4.21. Found C, 59.09; H, 4.08.

1-Acetyl-4-formylnaphthalene (4)의 합성. 화합물 3(4.6 g, 17.6 mmol)과 NaHCO_3 (24.4 g, 0.3 mol)을 dimethyl sulfoxide 180 mL에 녹인 후 30°C 에서 15 시간동안 질소가스 하에서 가온하였다. 반응물을 실온으로 냉각시킨 후 증류수 250 mL를 첨가하고 CH_2Cl_2 로 추출한다. 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시킨 다음 감압증발시켜 얻은 노란색의 잔유물을 톨루엔을 전계용매로 하여 실리카겔 판 크로마토그래피법으로 정제하였다. 얻어진 시럽을 48 시간동안 동결건조하여 0.9 g (40%)의 노란색 결정을 얻었다; mp 189°C~190°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.60~9.20(m, 6H, *Naphthalene*), 10.41(s, 1H, CHO), 2.71(s, 3H, COCH_3) ppm; IR (KBr) 2739, 2855, 1596, 1527, 1692 cm^{-1} ; UV-Vis (MeOH) $\lambda_{\text{max}}=[\text{nm}]/(\log\epsilon)=310.8(3.35)$; Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 78.77; H, 5.08. Found C, 78.46; H, 5.37.

Naphthalene-1,4-dicarboxylic acid (5)의 합성. 화합물 4(0.5 g, 2.5 mmol)와 가성소다(0.5 g)를 증류수 40 mL에 첨가한 후 끓는점 근처까지 환류시킨다. 과망간산칼륨(0.82 g, 5.2 mmol)을 소량씩 첨가한 후 2 시간동안 환류시킨다. 뜨거운 반응물을 celite를 사용하여 감압여과를 하고 뜨거운 증류수로 세척한다. 여과액을 가온하고 10% H_2SO_4 를 사용하여 pH 1로 조절한 후 냉각하여 연갈색의 침전물을 얻었다. 생성된 침전물

을 감압여과하고 건조하여 0.29 g(53%)의 연갈색 고체를 얻었다; mp>300°C(Lit.² 319~321°C); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 7.6~8.80(m, 6H, *Naphthalene*), 13.53 (s, 2H, COOH).

본 연구는 1998년도 제4차 안산시 중소기업 기술개발 지원사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. 南成祐; 徐輔永; 李大秀 染料化學; 보성문화사: 서울, 1993; p 373.
2. Venkataraman, K. *The Chemistry of Synthetic Dyes*; Academic Press: New York, U.S.A., 1971; Vol. 5, p 535.
3. Frischkorn, H.; Schnizel, E. US., 1969, 1,173,704.
4. Lyssy, M. T. *J. Org. Chem.* 1962, 27, 5.
5. Ziegler, K.; Spaeth, A.; Schaaf, E.; Schumann, W.; Wiekermann, E. *Liebigs Ann. Chem.* 1942, 551, 80.
6. Gribble, W. G.; Keavy, J. D.; Davis, A. D.; Saulnier, G. M.; Pelcanan, B.; Barden, C. T.; Sibi, P. M.; Olson, R. E.; Bel Bruno, J. J. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 5878.
7. Anzalone, L.; Hirsch, A. J. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2128.
8. Tashiro, M.; Yamato, T. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2939.
9. Kornblum, N.; Dowers, J. W.; Anderson, G. J.; Jones, W. J.; Larson, H. O.; Levaud, O.; Wearer, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 6562.
10. Epstein, W. W.; Sweat, W. F. *Chemical Reviews* 1967, 67, 3, 247
11. Nace, R. H.; Monagle, J. J. *J. Org. Chem.* 1959, 24, 1792.
12. Dave, P.; Byun, H. S.; Engel, R. *Synthetic Communications* 1986, 16(11), 1343.
13. Kornblum, N.; Jones, W. J.; Anderson, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4113.
14. Frigerio, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 6200.
15. Perez-Beeito, J.; Arias, C.; Brillas, E. *Gazz. Chim. Ital.* 1992, 122, 181.