

2-아미노나프탈렌술폰산류의 합성에 관한 연구

金 宙 元 · 孫 周 煥

仁荷大學校 工科大學 化學工學科

Studies on the Synthesis of 2-Aminonaphthalene Sulfonic Acids

Kim, Joo-Youn · Sohn, Joo-Hwan

Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 160, Korea

(Received Aug. 20, 1986)

ABSTRACT

The sulfuric acid sulfonation of 2-aminonaphthalene was preformed at 30°C~200°C for 1~15 hours, using 4~10 parts of 90% sulfuric acid~20% oleum.

This reaction was influenced by many factors such as reaction temperature, reaction time, strength of sulfuric acid and amount of sulfuric acid and among these factors, the effect of the reaction temperature was considerable.

The main products of this reaction were Dahl's acid (2-aminonaphthalene-5-sulfonic acid, Broenner's acid (2-aminonaphthalene-6-sulfonic acid), amnio-F-acid(2-aminonaphthalene-7-sulfonic acid), and Baden acid (2-aminonaphthalene-7-sulfonic acid) and another isomers such as Tobia's acid (2-aminonaphthalene-1-sulfonic acid) and 2-aminonaphthalene-4-sulfonic acid were not formed. Of these isomeric acids, those containing the sulfonic acid group in an α -position, namely, Dahl's acid and Baden acid, are simultaneously formed by sulfonation at low-temperature (30~100°C), whilst those containing the sulfonic acid group in a β -position, namely, Broenner's acid and amino-F-acid, are formed simultaneously by sulfonation at high temperatures (150°~200°).

I. 서 론

오늘날 허다한 계면활성제가 알려져 있으나 이 가운데 양쪽성 계면활성제는 일반적으로 양이온성기와 음이온성기의 균형있는 조합에 의하여 이루어진다. 이것은 용액의 pH에 따라 이온성이 변하는 것으로 이것의 이온성은 당연히 분자내의 이온기의 pka 값에 의존한다. 따라서 분자내에 pka 값이 매우 작은 술폰산기와 pka 값이 매우 큰 제 4 차 암모늄기가 공존할 경우에는 항상 썬미터이온(zwitterion) 형태로 존재할 것이므로 이와같은 형식의 계면활성제는 다

른 형식의 계면활성제에서는 찾아볼 수 없는 특수한 성질이 잠재되어 있을 것으로 예측된다. 이 계통 화합물에 대하여는 최근 N-alkyl amino acid, dimethylalkyl amineoxide, N-alkylbetain, C-alkyl betain, N-alkylsulfobetain 및 그 밖의 특수한 것들이 합성되었고 이에 관하여는 Laughlin에 의하여 비교적 잘 정리된 문헌¹⁾이 알려져 있다. aminonaphthalene sulfonic acid류는 분자내에 아미노기와 술폰산기가 공존하므로 당 연구실에서는 이것으로부터 양쪽성 또는 썬미터이온성 계면활성제에 속할 것으로 예측되는 화합물을 유도할 것에 목적을 두어 peri acid, naphthionic acid 및 Tobia's acid 등으

로부터 계면활성물질 몇가지를 합성하여 이미 보고하였다.²⁾ 본 연구는 aminonaphthalene sulfonic acid 계 계면활성제의 개발을 위한 연구의 일환으로 목적하는 계면활성제의 합성에 선행되어야 할 출발원료의 합성과정에 대하여 자세히 검토하였다. 2-aminonaphthalene (2AN)의 술폰산류에는 여러가지 이성체가 있으나 특히 중요한 것은 Tobia's acid, Dahl's acid, Broenner's acid, amino-F-acid 및 Baden acid(이것을 각각 TOB, DAA, BRA, AFA 및 BAA 등으로 약함) 등이다. 본 연구에서는 2AN의 황산에 의한 술폰화반응에서 반응조건에 따른 술폰산류의 이성체 분포를 검토하고 목적하는 계면활성제의 합성원료로서 필요로하는 이성체를 우선적으로 합성할 수 있는 반응조건을 탐색하였던 바 약간의 지견을 얻었기에 보고한다.

II. 실험방법

1. 시약 및 기기

본 연구에서 시약은 Tokyo kasei 계 특급 또는 1급시약을 사용하였다. 이들의 녹는점 또는 끓는점 등은 문헌과 잘 일치하였다. 2AN는 JIS k 4130의 규정에 따라 분석하였다. 자외선 흡수스펙트럼은 Schimadzu UV-24D형 자외선 분광광도계로 얻고 여러가지 결과는 Apple II personal computer에 의하여 처리하였다.

2. 2AN의 술폰화방법

2AN 10g을 일정한 농도의 황산 40g에 가하여 냉각하면서 잘 용해한 다음 일정한 반응온도에서 일정시간동안 잘 저으면서 반응시켰다. 반응생성물은 물 100ml에 저으면서 가하고 걸러서 물 80ml로 씻고 이것을 크로마토그래피에 의하여 분석하였다. 그리고 2-N수산화나트륨용액으로 중화한 다음 각각의 술폰화 반응생성물에 대한 이성체 분포를 조사하여 반응온도, 황산농도, 황산의 사용량 및 반응시간등과 관련시켜 검토하였다. 이때 반응온도는 30~200°C 범위내에서, 황산농도는 90%~100% 그리고 20% SO₃ 함유발연황산범위내에서, 황산의 사용량은 4~10 part 범위내에서, 그리고 반응시간은 1~15 시간 범위내에서 실험하였다.

3. 크로마토그래피

전보의 방법³⁾과 동일한 종이 크로마토그래피 및 얇은막 크로마토그래피를 적용하였다.

4. 술폰산 이성체 분포의 조사방법

전보의 방법³⁾을 적용하여 자외선 분광광도법에 의하여 술폰화 반응생성물에 대하여 술폰산류를 각각 정량하여서 검토하였다.

III. 결과 및 고찰

2AN의 술폰화반응에 관하여는 Liebman 및 그 밖의 연구자들에 의한 고전적 연구⁴⁻⁶⁾가 있으나 aminonaphthalene sulfonic acid 및 hydroxynaphthalene sulfonic acid 등이 아조염료의 커플링성분으로 중요하게 이용되자 이와 관련하여 Green¹⁰⁾은 비교적 낮은 온도에서의 술폰화 반응생성물의 이성체 분포에 대하여 검토한 바 있다. 이에 관하여는 Fierz-David, Venkataraman 및 Ullmann 등의 저서¹¹⁻¹³⁾에 비교적 잘 정리되어 있다. 근래 Cerfontain^{14,15)}은 naphthalene 및 이것의 몇가지 유도체에 대한 술폰화 반응을 비교적 자세히 검토한 바 있으나 지금까지의 연구는 대개 정성적인 연구 그리고 반응메카니즘의 규명을 목적으로 한 연구이며 반응조건에 따른 술폰산 이성체 분포에 대하여 적량적으로 자세히 연구한 문헌은 아직 찾아볼 수 없다.

1. 2AN의 분석결과

합성원료 2AN에 대하여 JIS k 4130의 규정에 따라 분석한 결과 수분 0.3%, 회분 0.2%, 2-hydroxynaphthalene 0.1%, 총 aminonaphthalene 98.8% 그리고 녹는점 113°C이다. 이 결과는 JIS 규정에 벗어나지 아니하고 공업상 원료로 충분히 사용할 수 있다.

2. 술폰산이성체의 검출결과

앞에 기술한 II-2의 방법에 따른 술폰화 반응생성물에 대하여 II-3의 방법에 의한 종이 크로마토그래피의 결과는 Table 1에 표시한 바와 같다.

종이 크로마토그래피의 결과 술폰화 반응생성물은 모든 경우 비교적 잘 분리되었다. system I에 의하여 전개한 경우 R_f 값 0.32~0.48 범위에서 4개의 점이 관찰되었다. 그리고 system II에 의하여 전개한 경우에는 R_f 값 0.46~0.51 범위에서 3개의 점이 관찰되었다. 이와같은 결과를 Latinak의 실험결과¹⁶⁾와 비교하여 검토하면 system I에서의 R_f 값 0.32, 0.33, 0.34 및 0.48 등은 각각 BRA, AFA, DAA 및 BAA 등의 R_f 값과 잘 일치한다. 그리고 system II에서의 R_f 값 0.46, 0.47 및 0.51 등은 각

Table 1. Paper Chromatography of Sulfonation Products of 2AN

Developer	R _f values x 100			
System I	32	33	34	48
System II	46	47		51

Paper: Whatman No. 1 for chromatography (5 x 45 cm)
 Developer: System I, butanol-acetic acid-water (4:1:5 v/v) system
 System II, butanol-pyridine-water (3:1:1 v/v) system
 Detection: Spray with 5% aqueous potassium hydroxide, expose 1 min to wet steam and spray with 0.1% diazotized p-nitroaniline solution
 Condition: temperature 25°C, relative humidity 50~60%, ascending development.

각 BRA, DAA 또는 AFA 및 BAA 등의 R_f 값과 잘 일치된다는 것을 알 수 있다. 한편 술폰화 반응 생성물의 얇은막 크로마토그래피의 결과는 Table 2에 표시한 바와 같다.

얇은막 크로마토그래피의 결과에서도 2AN의 술폰화반응생성물은 모든 경우 잘 분리되었다. system I에 의하여 전개한 경우 R_f 값 0.06~0.15 범위에서 4개의 점적이 관찰되었고 system II에 의하여 전개한 경우도 R_f 값 0.19~0.29 범위에서 4개의 점적이 관찰되었다. 이 결과를 Franc의 실험결과¹⁹⁾와 비교하여 검토하면 system I에서의 R_f 값 0.06, 0.07, 0.09 및 0.15 등은 각각 AFA, BRA, DAA 및 BAA의 R_f 값과 일치한다. 그리고 system II에서의 R_f 값 0.19, 0.23, 0.24 및 0.29 등은 각각 DAA, BRA, AFA 및 BAA의 R_f 값과 잘 일치한다. 따라서 크로마토그래피의 결과를 종합하여 검토하면 본 연구의 범위에서는 2AN의 술폰화반응생성물에서 DAA, BRA, AFA 및 BAA 등 4종의 술폰산 이성체가 검출되었다.

3. 반응온도에 따른 이성체 분포

2AN를 98% 황산을 사용하여 반응온도 30~200°C 범위에서 3시간 술폰화한 반응생성물에 대하여 술폰산류를 각각 정량한 결과는 Fig. 1에 도시한 바와 같다.

Table 2. Thin Layer Chromatography of Sulfonation Products of 2AN

Developer	R _f values X 100			
System I	6	7	9	15
System II	19	23	24	29

Plate: glass plate (5x20cm)
 Absorbent: Silicagel G(0.08mm, E.Merck for chromatography)
 Developer: System I, ethylacetate-propanol-aq. ammonia(5:4:1 v/v) system
 System II, ethylacetate-propanol-aq. ammonia(2:1:2 v/v) system
 Detection: Erlich reagent¹⁷⁾
 Condition: temperature 25°C, relative humidity 50~60%, ascending development

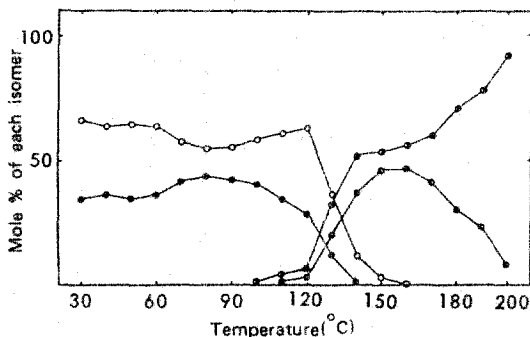


Fig. 1. Sulfonation products of 2AN with 98% sulfuric acid for 3hrs.
 ○: DAA ●: BAA ○: BRA ●: AFA

나프탈렌계 화합물의 술폰화반응에서 술폰산기의 도입위치를 지배하는 요인 가운데 가장 중요한 것은 반응온도라 알려져 있고 이에 관하여는 이른바 Armstrong-Wyne의 일반적 규칙²⁰⁾이 있다. 본 연구의 결과 술폰산기는 우선 나프탈렌핵의 5- 및 8-위치에 도입되어 반응온도 30°C에서 DAA 및 BAA 등이 각각 66%, 34% 생성되는 것으로 관찰되었다. BAA의 생성은 30~80°C 범위에서는 반응온도가 높아짐에 따라 약간 증가하는 경향을 보이고 80°C에서 수율이 가장 크게 관찰되었다. 그러나 이 이상의 온도에서는 반응온도가 높아짐에 따라 수율이 급격하게 감소되어 140°C에 이르면 거의 생성되지 아니한다. 한편 DAA의 생성은 30~80°C 범

Table 3. Sulfonation Products of 2AN at 80°C for 3 hours (mole %)

	Concentration of Sulfuric acid (%)						
	90	92	94	96	98	100	20*
DAA	57.08	58.21	56.16	54.72	54.11	53.98	51.43
BRA	0.27	0.35	0.16	0.53	1.39	1.45	2.45
AFA	0.34	0.13	0.41	0.62	1.29	1.56	1.92
BAA	42.31	41.31	43.27	44.13	43.21	43.01	44.20

* SO₃ content of oleum

위에서 반응온도가 높아짐에 따라 약간 감소하고 80°C 이상에서는 약간 증가하는 경향이거나 120°C 이상에서는 반응온도가 높아짐에 따라 수율이 급격하게 감소되어 160°C에 이르면 거의 생성하지 아니한다. 그러나 반응온도 90°C 및 100°C에서 술폰산기는 나프탈렌핵의 6- 및 7-위치에 도입된 BRA 및 AFA 등이 생성된다. 이 가운데 BRA의 생성은 온도가 높아짐에 따라 증가되어 200°C에 이르면 92%의 수율을 보인다. 그러나 AFA의 생성은 100°C~160°C 범위에서는 온도가 높아짐에 따라 증가되는 경향을 보이나 이 이상의 온도에서는 감소하여 200°C에 이르면 불과 약 7%의 수율을 보인다. 따라서 이 반응을 200°C의 온도에서 진행시키면 BRA를 우선적으로 얻을 수 있겠으나 반응온도를 잘 조절함으로써 DAA, BAA 및 AFA 등을 각각 비교적 좋은 수율로 얻을 수 있다.

4. 술폰화시약의 농도에 따른 이성체 분포

술폰화시약으로 90% 황산~20% SO₃ 함량 발연 황산 농도범위를 사용하여 80°C에서 3시간 반응시킨 술폰화반응 생성물에 대하여 술폰산을 각각 정량한 결과는 Table 3에 표시한 바와 같다.

표에서 보면 황산농도에 따른 술폰화반응 생성물의 이성체 분포에는 큰 영향이 없다. 반응온도에 따

Table 4. Sulfonation Products of 2AN at 80°C for 3 hours Using Various amount of 98% Sulfuric acid(mole %)

	Amount of Sulfuric acid (part)			
	4	6	8	10
DAA	54.11	54.08	54.00	53.01
BRA	1.39	1.41	1.49	2.63
AFA	1.29	1.33	1.38	1.51
BAA	43.21	43.18	43.13	42.85

른 이성체 분포에서 알 수 있는 바와 같이 80°C에서의 BRA 및 AFA 등의 생성은 매우 작은량이나 황산농도가 커지면 이것들의 수율이 약간이나마 커진다.

5. 술폰화시약의 량에 따른 이성체 분포

술폰화반응온도 80°C에서 98% 황산 4, 6, 8 및 10 part를 사용하여 3시간 반응시킨 반응생성물에 대하여 술폰산 이성체를 각각 정량한 결과는 Table 4에 표시한 바와 같다.

표에서 보면 황산의 사용량에 따라 술폰화 반응생성물의 술폰산 이성체 분포에는 큰 영향이 없으나 이 경우에도 황산의 사용량이 커짐에 따라 BRA 및 BAA

Table 5. Sulfonation Products of 2AN with 98% Sulfuric acid at 80°C for Various Reaction times.

	Reaction time(hr)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
DAA	58.12	57.69	57.91	56.33	54.31	54.95	54.03	56.12	53.61	55.11	55.93	56.72	58.61	60.73	61.50
BRA				0.31	0.45	0.93	1.09	1.73	1.31	1.35	1.59	1.35	2.01	1.12	2.13
AFA				0.21	0.53	0.11	1.19		1.19	1.44	1.30	1.00	0.86	1.22	1.22
BAA	41.58	42.31	42.92	43.15	44.71	44.01	43.69	43.16	43.89	42.10	41.18	40.93	38.52	36.93	35.15

등의 생성이 약간이나마 증가되는 경향을 보인다.

6. 반응시간에 따른 이성체 분포

반응온도 80 °C에서 98 % 황산 4 parts 를 사용하여 15 시간 반응시키는 동안 술폰화 반응생성물의 술폰산 이성체를 정량한 결과 Table 5에 표시한 바와 같다.

표에서 보면 반응시간이 길수록 DAA의 생성은 약간 감소하나 5 시간 이상에서는 약간 증가하는 경향을 보이고 BAA의 생성은 반응시간이 길수록 약간 증가하나 5 시간 이상에서는 약간 감소하는 경향이 관찰되었다. 그리고 BRA 및 AFA의 생성은 적으나 반응시간이 길수록 수율이 커지는 경향을 보인다.

반응온도 80 °C에서 98 % 황산 4 parts 그리고 10 parts 를 사용하여 한시간 술폰화하는동안 반응 생성물에 대한 술폰산 이성체를 각각 정량한 결과 Table 6 및 7에 표시한 바와 같다.

표 6 및 7에서 보면 98 % 황산을 사용하여 80°C 에서 술폰화하면 반응시간 10분에 DAA의 생성은 70 %에 달하고 시간이 길어지면 DAA의 생성이 감소하는 반면 BAA의 생성이 커진다는 사실이 관찰된다. 이와같은 결과는 Armstrong-Wyne의 규칙으로 어느정도 예측할 수 있는 사실이다.

IV. 결 론

본 연구의 결과를 종합하여 요약하면 다음과 같다.

1. 2AN을 98 % 황산을 사용하여 30°~200°C 범위에서 3시간 술폰화하면 낮은 온도에서는 DAA 및 BAA가 생성되나 온도가 올라감에 따라 BRA 및 AFA 등이 생성하며 200°C에서는 주로 BRA가 생성한다.
2. 2AN을 90 % 황산 ~ 20 % SO₃ 발연황산을 사용하여 80°C에서 3시간 술폰화하거나 98 % 황산 4~10part 를 사용하여 80°C에서 3시간 술폰화하면 주로 DAA 및 BAA가 생성하며 이성체 분포에는 큰 영향이 없다.
3. 2AN을 98 % 황산을 사용하여 80°C에서 15 시간 반응시키는동안 술폰산 이성체 분포를 조사한 결과 주로 DAA 및 BAA이며 반응시간이 길수록 DAA의 수율이 크다.

文 獻

1. R.G. Laughlin, *Advances in Liquid Crysta-*

Table 6. Sulfonation Products of 2AN with 4 Parts 98% Sulfuric Acid at 80°C (mole %)

	Reaction time(min)					
	10	20	30	40	50	60
DAA	70.53	69.74	65.32	63.45	60.72	58.12
BRA						0.29
AFA						0.01
BAA	29.47	30.26	34.68	36.55	39.28	41.58

Table 7. Sulfonation Products of 2AN with 10 parts 98% Sulfuric Acid of 80°C (mole %)

	Reaction time (min)					
	10	20	30	40	50	60
DAA	71.41	68.67	67.71	65.83	61.02	60.34
BRA				0.13	0.70	0.33
AFA				0.33	0.97	1.09
BAA	28.59	31.33	32.29	33.11	37.31	38.24

ls, Vol. 3, Chapter 2, 3, Academic Press, New York, U.S.A., 1978.

2. 孫周煥, 南基大, 李承烈, 忠北大學校論文集, 30, 205(1985); J.H. Sohn and J.W. Kim. *Inha University, RIST*, 14, 323(1986); 孫周煥, 朴貞煥, 金裕玉, 본지, 3, 65(1986).
3. 孫周煥, 南宙元, 본지 투고중.
4. Liebmann, *Momt. Sci.*, 1043(1885).
5. Fr. Bayer and C. Duisberg, *Ber.*, 20 1426 (1887).
6. G. Schultz, *Ber.*, 20, 3158(1887).
7. A. Wenberg, *Ber.*, 20, 2906, 3353(1887).
8. S. Forsling, *Ber.*, 19, 1715(1886); 20, 2099 (1987).
9. A.G. Green, *J. Chem. Soc.*, 55, 33(1889).
10. A.G. Green and K.H. Vakil, *J. Chem. Soc.*, 113, 35(1918).
11. H.E. Fierz-David and L. Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, p.198, Interscience Publishers Inc., New York, U. S. A., 1949.
12. K.Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 1, p. 55, Academic Press, New York, U. S. A., 1952.

13. Ullmann's, *Encyklopädie der Technischen Chemie*, 3rd ed., Vol. **12**, p. 593, 609. Urban & Schwarzenberg, Munich-Berlin, Germany, 1960.
14. H. Cerfontain and M.A. Telder, *Rec. Trav. Chim.*, **86**, 527(1967).
15. H. J. Lambrechts and H. Cerfontain, *Tetrahedron*, **38**, 1667(1982).
16. J. Latinak, *Chem. Listy*, **48**, 843(1954).
17. Gunter Zweig and Joseph Sherma, *Handbook of Chromatography*, Vol. II, p. 147, CRS Press, Cleveland, U.S.A., 1972.
18. J. Franc and V. Kondelkova, *J. Chromatogr.*, **170**, 89(1979).
19. Armstrong and Wyne, *Ber.*, **25**, 226(1892); **32**, 1136, 3186(1899); *Ann.*, **361**, 170(1908).