

1, 3-Dioxolan-4-one 유도체들의 신합성법

이정희 · 박유미*
공업화학과

<요 약>

1, 3-Dioxolan-4-one 유도체(II)들은 glycolic acid와 acetal 혹은 ketal들을 벤젠 용액중에서 *p*-toluene-sulfonic acid의 촉매 존재하에서 가열함으로써 좋은 수율로서 얻어졌다.

A New Synthesis of 1, 3-Dioxolan-4-one Derivatives

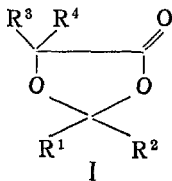
Lee, Joung Hee and Park, Yoo Mi*
Dept. of Industrial Chemistry

<Abstract>

1, 3-Dioxolan-4-one derivatives (II) to have no substituent at 5 position were prepared by heating glycolic acid and several acetals or ketals in benzene in the presence of *p*-toluenesulfonic acid in high yields.

I. 서 론

1, 3-dioxolan-4-one 유도체(I)에 있어서 2 및 5위치에 phenyl이나 methyl기등 bulky한 기가 존재할 경우에는 합성이 용이하다.¹⁾ 즉 해당하는 α -hydroxy acid와 ketone이나 aldehyde를 *p*-toluene



sulfonic acid등의 산 촉매하에서 반응시키면 I이 얻어진다. 그러나 특히 5위치에 bulky한 기가 없는 경우 즉 glycolic acid와 이에 해당하는 aldehyde나 ketone으로부터의 합성에는 거의 없다. 실제로 1, 3-dioxolan-4-one(I : R¹=R²=R³=R⁴=H)은 glycolic acid와 paraformaldehyde를 *p*-toluenesulfo-

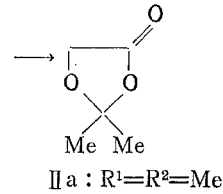
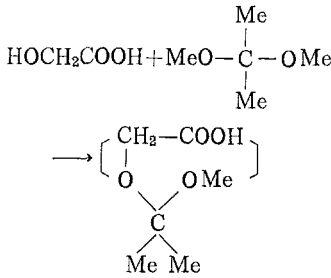
nic acid의 촉매하에서 반응시키면 1%의 수율로서밖에 얻을 수 없다.²⁾ 그러므로 glycolic acid와 이에 해당하는 acetal 및 ketal 등으로부터 에테르 교환반응에 의한 1, 3-dioxolan-4-one의 새로운 합성법이 시도되었다

II. 결과 및 고찰

glycolic acid와 2, 2-dimethoxypropane의 벤젠 혼합용액을 소량의 *p*-toluene sulfonic acid 촉매 존재하에서 증류하던 벤젠과 메타놀의 공비혼합물이 58°C에서 제거된다. 잔액을 증류하면 비점이 25mm Hg에서 66-68°C의 물질이 80%의 수율로서 얻어졌다. 이 물질의 적외선흡수스펙트럼에서 glycolic acid의 산기와 hydroxy기의 흡수가 없어지고 그 대신에 1,810cm⁻¹의 코파수에 carbonyl기가 나타난 점 및 핵자기공명스펙트럼에서 methylene proton에 기인하는 τ 5.66(2H, singlet) 및 methyl proton에 해당하는 τ 8.40(6H, singlet)이 나타난 점과 또

* 동아대학교 화학과

한 반응양식으로로부터 이 반응 생성물의 구조식은 다음과 같이 2, 2-dimethyl-1, 3-dioxolan-4-one(II a) 이란 것을 확인하였다.

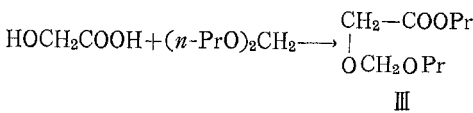


glycolic acid와 이에 해당하는 acetal 및 ketal 및 orthoester로부터 II a와 유사한 방법에 의하여 합성된 1, 3-dioxolan-4-one 유도체들을 다음 표에 나타내었다.

표 1. 1, 3-Dioxolan-4-one 유도체 (II)

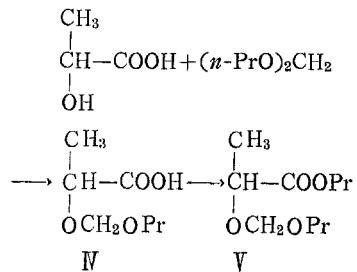
II	R ¹	R ²	원 료 물 질	비 점	수율(%)
II b	H	Me	MeCH $\begin{cases} \text{OEt}^{\text{a)}} \\ \text{OEt} \end{cases}$	60--62°C/18mmHg	30
II c	H	Ph	PhCH $\begin{cases} \text{OEt}^{\text{d)}} \\ \text{OEt} \end{cases}$	135°C/10mmHg	80
II d	H	OEt	HC(OEt) ₃	88°C/14mmHg	60
II e	CH ₃	OEt	MeC(OEt) ₃	88°C/25mmHg	74
II f	CH ₃	Ph	Ph $\begin{cases} \text{C(OEt)}_2^{\text{b)}} \\ \text{Me} \end{cases}$	127°C/13mmHg	90

치환기가 없는 1, 3-dioxolan-4-one(II : R¹=R²=H)의 합성을 glycolic acid와 propylal로부터 위에서와 같은 방법으로 시도하였으나 폐환된 dioxolane ring 대신에 *n*-propyl (*n*-propoxy-methyloxy)-acetate(III)가 생성되었다. 이런 사실로부터 R¹ 및 R²가 bulky한 기가 존재함으로써 입체구조적으로 카르복실기의 산소에 의한 Sn i 반응이 용이하게 일어나는 것으로 사료된다.⁶⁾



여기에서 glycolic acid 대신에 lactic acid와 propylal과의 반응에서도 역시 폐환된 생성물은 얻어지지 않고 2-(*n*-propoxy methoxy)-propionic acid의 propyl ester (V)가 생성되었다. 이 반응에서 lactic acid와 propylal로부터 우선 생성된 중간체(IV)의 산기가 다른 propylal분자와 곧 바로 반응하여 V가 생성됨으로써 폐환반응이 일어나지 않는

다고 사료되어 다음과 같은 실험을 시도하였다.



즉 lactic acid의 벤젠용액에 propylal을 서서히 적하하여 산기와 반응기회를 줄임으로써 에스터(V)가 아닌 2-(*n*-propoxymethyloxy) propionic acid (IV)이 생성되었으나 dioxolane ring은 생성되지 않았다. 그러므로 이 반응에서 산기보다는 hydroxy기와 반응이 먼저 일어나나 역시 입체구조적으로 Sn i반응이 용이하지 않아 산인 IV가 여분의 propylal과 반응하여 V가 생성되었다는 것을 알수 있다.

이 이외에 glycolic acid와 methoxy methyl acetate 및 methylene diacetate로부터 치환기가 없는 1, 3-dioxolan-4-one의 합성을 시도하였으나 성공하지 못하였다.

III. 실험

1. Glycolic acid의 정제

70% glycolic acid의 수용액을 감압증류에 의하여 농축, 냉각시킨 후 생성된 고체를 감압 여과하였다. 여과된 glycolic acid는 ethyl acetate로부터 재결정하였다. mp 80°—80.5°C (lit.⁷⁾, 80°C).

2. 2, 2-Dimethyl-1, 3-dioxolan-4-one(IIa)의 합성

glycolic acid 76g (1 mol), 2, 2-dimethoxypropane 124.8g(1.2 mol), benzene 300ml의 혼합물을 *p*-toluene sulfonic acid (ca. 50mg)의 촉매 존재하에서 증류하면 benzene과 methanol의 공비점인 58.5°C에서 methanol이 제거되었다. 공비점에서 증류시간은 2시간이 소요되었다. 잔류액을 감압 증류하였다. bp 66—68°C/25mmHg; 수율 93g (80%); ir(neat) 3,000, 2,950, 2,880, 1,810, 1,455, 1,390, 1,380, 1,275, 1,220, 1,120, 975, 920, 850cm⁻¹; nmr(CDCl₃) τ8.40 (6H, singlet, 3CH₃), 5.66(2H, singlet, methylene).

3. 2-Methyl-1, 3-dioxolan-4-one의 합성

가. Acetaldehyde diethyl acetal의 합성⁸⁾

무수 ethyl alcohol 138g(3 mol)과 calcium chloride 20g을 반응 용기에 넣고 ice bath내에서 8°C 이하로 냉각시키며 acetaldehyde 44g(1 mol)을 서서히 적하하였다. 이 때 반응온도에 주의하여 저비점인 acetaldehyde의 휘발을 방지하여야 수율을 올릴 수 있다. 적하후 반응용기는 코르크마개로 뚜껑을 한 후 때때로 교반시키며 2일간 방치한 다음 두 층으로 분리된 액 중 상층을 취하였다. 상층은 물로 3회 세척하고 무수 탄산칼슘으로 건조시킨 다음 분별 증류하였다. bp 101—103°C(lit.⁸⁾ 104°C); 수율 69g(52%).

나. 2-Methyl-1, 3-dioxolan-4-one(IIb)의 합성
glycolic acid 7.6g(0.1 mol), acetaldehyde diethyl acetal 12g(0.1 mol), benzene 30ml의 혼

합물을 *p*-toluensulfonic acid(소량)의 촉매 존재하에서 benzene과 ethanol의 공비 혼합물을 증류하여 생성된 ethanol을 제거하면서 2시간 반응시켰다. 잔액은 감압하에서 증류하였다. bp 60—62°C/18mm-Hg; 수율 3.5g(30%); 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 산기가 남아 있으나 증류에 의해서만으로는 산을 제거할 수 없었다.

ir(neat) 3,450(broad), 3,000 1,810, 1,760, 1,415, 1,230, 1,105, 1,085, 930, 875cm⁻¹.

4. 2-Phenyl-1, 3-dioxolan-4-one의 합성

가. Benzaldehyde diethyl ketal의 합성⁴⁾

benzaldehyde 21.2g(0.2mol)과 triethyl-orthoformate 44g(0.3mol)을 40ml ethyl alcohol에 가하고 ammonium chloride(0.5g)의 촉매하에서 53—54°C에서 일정하게 증류되어 나오는 ethyl formate를 제거시키며 3시간 가열한 후 감압증류하였다. bp 93—94°C/15mmHg(lit.⁴⁾ 93°C/10mmHg); 수율 68g(95%).

나. 2-Phenyl-1, 3-dioxolan-4-one(IIc)의 합성
glycolic acid 7.6g (0.1mol), benzaldehyde diethyl ketal 18g(0.1mol), benzene 50ml의 혼합물을 *p*-toluenesulfonic acid(소량)의 촉매 존재하에서 위와 같은 방법으로 반응시켜 감압 증류하였다.

bp 1.35°C/10mmHg; 수율 13g(80%); ir(neat) 1,805, 1,465, 1,400, 1,330, 1,235, 1,200, 1,075, 960, 920, 770, 735, 700cm⁻¹.

5. 2-Ethoxy-1, 3-dioxolan-4-one(II d)의 합성

glycolic acid 4g(0.05mol)과 ethyl orthoformate 7.5g(0.05 mol)로부터 위와 같은 방법에 의하여 합성하였다. bp 88°C/14mmHg; 수율 4g(60%); ir(neat) 2,990, 1,825, 1,360, 1,330, 1,220, 085, 945, 665cm⁻¹.

6. 2-Ethoxy-2-methyl-1, 3-dioxolan-4-one(IIe)의 합성

glycolic acid 76g(1 mol), triethyl orthoacetate 195.6g(1.2mol), benzene 500ml의 혼합물로부터 위와 같은 방법에 의하여 합성하였다. bp88—88.5°C/25mmHg; 수율 108g(74%);

ir(neat) 2,990, 1,810, 1,390, 1,270, 1,200, 1,060, 920, 880cm⁻¹.

7. 2-Methyl-2-phenyl-1, 3-dioxolan-4-one (II f)의 합성

glycolic acid 4g(0.055 mol), acetophenone diethyl ketal⁵⁾ 10g(0.05 mol)로부터 위와 같은 방법에 의하여 합성하였다. bp 127°C/13mmHg; 수율 8g(90%);

ir(neat) 3,000, 1,810, 1,690, 1,450, 1,385, 1,250, 1,180, 1,100, 935, 770, 705, 595cm⁻¹.

8. Glycolic acid와 Propylal과의 반응

glycolic acid 15.2g(0.2 mol), Propylal⁶⁾ 39g(0.3 mol), *p*-toluene sulfonic acid 소량(10mg), toluene 25ml을 가하고 교반시키면서 oil bath중에서 120°C정도로 가열하면 toluene과 물의 공비점인 85°C 부근에서 증류되기 시작하였으며 2시간후에는 105°C까지 온도가 상승되면서 톨루엔이 증류되었다. 잔액은 감압 증류하였다. bp 116—118°C/20mmHg; 수율 15g;

ir(neat) 2,980, 2,940, 2,890, 1,760, 1,205, 1,180, 1,130, 1,070, 930cm⁻¹;

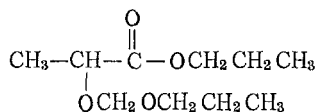
nmr(CDCl₃) τ 9.05(6H, duplicate of triplet), 8.36(4H, multiplet), 6.45(2H, triplet), 5.81(4H, multiplet), 5.22(2H, singlet).

따라서 이 물질은 *n*-propyl (*n*-propoxy-methyl-oxo) acetate라고 단정하였다.

9. Lactic acid와 Propylal과의 반응(A)

lactic acid 45g(0.5 mol), benzene 200ml의 혼합물을 증류하여 lactic acid 중의 수분을 benzene-물의 공비혼합물로서 약 120ml을 제거하고 propylal 76g(0.5 mol), *p*-toluene sulfonic acid 0.5g을 가하고 가열하면 benzene과 물의 공비혼합물이 약 10ml가량 증류된 후 점차 온도가 상승하였다. 85°C까지 증류한 후 10%탄산나트륨으로 중화하고서 황산마그네슘으로 건조후 감압 증류하였다. bp116°C/22 mmHg; 수율 15g(15%); ir 스펙트럼은 glycolic acid에서의 경우와 거의 비슷한 스펙트럼을 얻었다.

ir(neat) 2,930, 2,900, 2,840, 1,735, 1,165, 1,105, 1,065, 1,030, 1,000cm⁻¹.



따라서 생성물은 glycolic acid에서의 경우와 같이 앞의 화학구조식을 갖는 것으로 사료된다.

10. Lactic acid와 Propylal과의 반응(B)

lactic acid 40g(0.4 mol)에 benzene 300ml을 가하고 증류에 의하여 수분을 제거한 후 *p*-toluenesulfonic acid소량을 가하고 약 100°C의 온도에서 반응용액을 교반시키면서 적하깔대기로부터 propylal을 50분간에 걸쳐서 서서히 적하하였다. 반응중에 생성되는 propyl alcohol은 benzene과의 공비점을 이용하여 제거하고서 남은 benzene을 제거하였다. 잔액을 감압 증류하였다.

bp 78—82°C/25mmHg; 수율 10g

ir(neat) 3,450(broad), 2,980, 2,950, 2,895, 1,750, 1,465, 1,270, 1,215, 1,135, 1,045cm⁻¹.

따라서 이 물질은 2-(*n*-propoxymethyloxy) propionic acid라고 사료된다.

참 고 문 헌

1. R.C. Fuson and A.I. Rachlin, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1567(1942); F. Marie and S. Jacques, Bull. Soc. Chim. Fr. **1**, 332(1970) [Chem. Abstr. **73**, 3, 829U (1970)]; N.G. Gaylord and J.R. Benzinger, J. Org. Chem., **19**, 1,991(1954); S. Jacques and F. Marie, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C 268(17), 1,546(1969) [Chem. Abstr. **71**, 49815z(1969)].
2. P. Salomaa and S. Laiho, Acta. Chem. Scand., **17**, 103(1963).
3. H. Adkins and B.H. Nissen, "Organic Synthesis." Coll. Vol. I, pI, John Wiley & Sons, Inc., New York(1956).
4. Kranzfelder, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1714 (1938).
5. Fuson and Burness, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1270(1946).
6. A.H. Cook and S.F. Cox, J. Chem. Soc., 2347(1949).
7. The Merck Index, 8th ed., p.501, Merck & Co., Inc., Rahway, N.J.(1968).
8. Brit. Patent 664, 956(Jan. 16, 1952) assign d to the British Celanese Ltd.