

# 1-나프톨 술폰산 이성체의 합성 및 혼합물의 분석에 관한 연구

손주환 · 김광제 · 이승렬

인하대학교 공과대학 화학공학과

## Studies on the Synthesis of the Isomeric 1-naphtholsulfonic Acids and Analysis of their Mixtures

Sohn, Joo-Hwan · Kim, Kwang-Jea · Lee, Seung-Yeell

Department of Chem. Eng., Inha University, Incheon, Korea

(Received Sep. 11, 1989)

### ABSTRACT

1-naphthol-2-sulfonic acid and 1-naphthol-4-sulfonic acid were synthesized under the dissolution of 1-naphthol in 2-nitrotoluene with stirring 98.08–90% sulfuric acid at 5–95°C for 1–5 hours.

As the reaction temperatures and the reaction time were raised, the yield of 2-sulfonate was decreased, while that of 4-sulfonate was increased. But we could not observe the tendency to the various reaction concentrations of sulfuric acids.

The mixtures of two isomeric 1-naphtholsulfonic acids in excess concentrated sulfuric acids was quantitatively determined by using multicomponent spectrophotometric analysis method on the basis of the ultraviolet absorption peak of the sulfonic acids.

The standard deviation in this method was  $\pm 2.6$ , and the above method seem to be rapid and accurate.

### I. 서 론

1-naphtholsulfonic acid 류의 일반적 합성 방법으로는 1-naphthol 을 술폰화하여 얻는 방법이 있으며, 그외의 naphthalene 을 니트로화하여 얻은 nitronaphthalene 류를 술폰화한 다음 환원한 후에 hydroxy기로 치환하는 방법등이 알려져 있다. 하지만 이중 가장 간편한 공업적 제조방법은 1-naphthol 을

황산으로 술폰화하는 방법이다. 그러나 이 반응에서 특히 고려해야할 점은 술폰화 반응 생성물로서 여러 가지 술폰산 이성체<sup>1)</sup>가 생성된다는 점이다. 여기서 술폰산 이성체의 생성 및 분포는 반응온도, 반응시간, 황산농도등 반응조건에 의하여 지배된다고 알려져 있다.<sup>2~4)</sup>

이러한 술폰산류는 염료 공업에서 대종을 이루는 아조 염료합성에서 커플링 성분으로 중요하게 이용되어 왔음에도 불구하고 이들의 합성반응에 대하여는 주로

정성적 개념에 의하여 연구되어 왔고 여러가지 술폰화 반응조건과 관련시켜 정량적으로 취급하여 계통적으로 검사한 문헌은 매우 적다.

따라서, 본 연구에서는 1-naphthol의 술폰화 반응생성물에 대하여 자외선 분광광도법에 의한 분석방법이 적용될 수 있는지의 여부에 대하여 검사하였고 앞의 분석방법이 적용될 수 있다면 술폰화반응 혼합물을 process check을 할 수 있을 정도로 매우 빠르고 정확하며 간편한 정성적 분석방법을 개발하여 반응온도, 술폰화반응 시약의 농도, 반응시간 등 반응조건에 따른 반응생성물 내의 술폰화 이성체의 생성 및 분포에 대하여 연구하였다.

## II. 실험 방법

### 1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용된 1-naphthol, 2-nitrotoluene, sulfuric acid 등은 e.p.급을 사용하였고 1-naphthol-2-sulfonic acid와 1-naphthol-4-sulfonic acid는 II-2의 방법에 의하여 합성화하여 분리정제하여 사용하였고, 자외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu-UV-260 형의 자외선 흡수 광도계를 사용하여 얻고, 여러가지 결과의 처리는 IBM PC/XT computer에 의하여 하였다.

### 2. 술폰산 이성체 표준물질의 합성

자외선 분광 광도법에 의한 술폰산류의 분광용 표준물질은 문헌<sup>6-8)</sup>에 의한 방법을 응용하여 합성, 정

제하였다.

1-naphthol의 자외선 분광광도 측정 결과는 Fig. 1에 나타내었으며, potassium 1-naphthol-2-sulfonic acid 및 sodium 1-naphthol-4-sulfonic acid에 대한 자외선 분광광도 측정 결과는 Fig. 2 및 3에 나타내었다.

### 3. 술폰산 이성체의 순도 측정

1-naphthol-2-sulfonic acid 및 1-naphthol-4-sulfonic acid의 순도를 측정하기 위해 커플링법<sup>9)</sup>으로 행하였으며, 다음 식에 의하여 순도를 계산하였다.

$$\text{순도} = \frac{\text{커플링된 분자의 분자량} / \text{염료의 분자량}}{\text{반응물의 mole 수}} \times 100$$

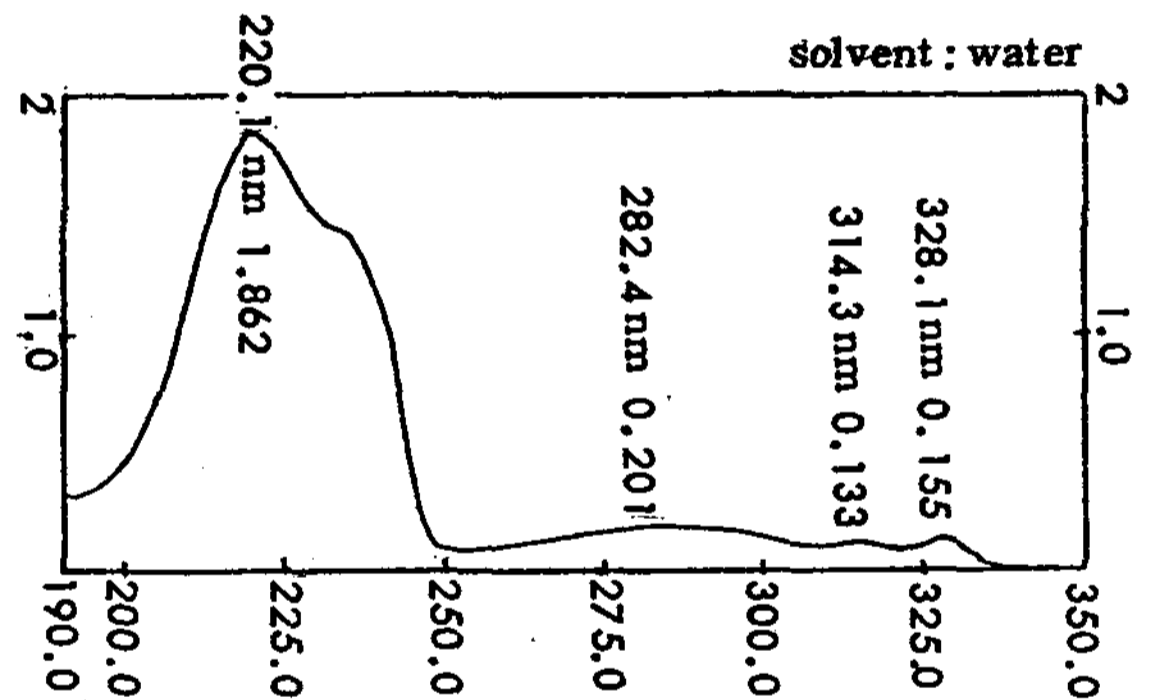


Fig. 2. UV spectrum of potassium 1-naphthol-2-sulfonic acid

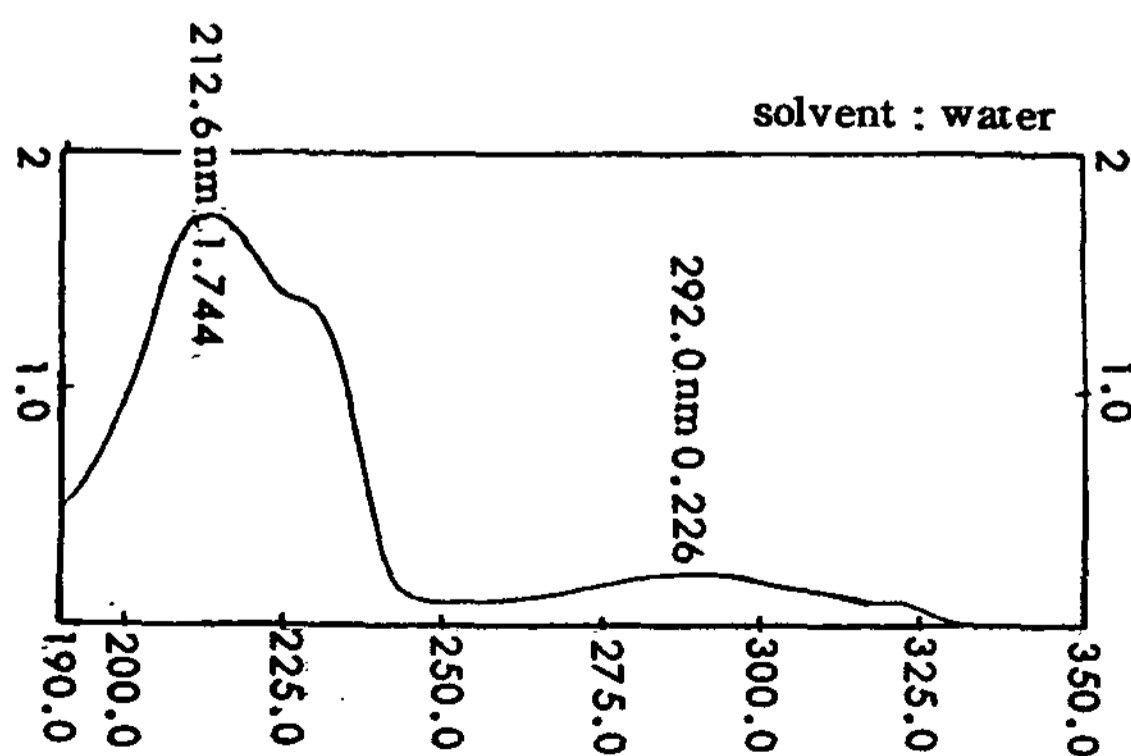


Fig. 1. UV spectrum of 1-naphthol

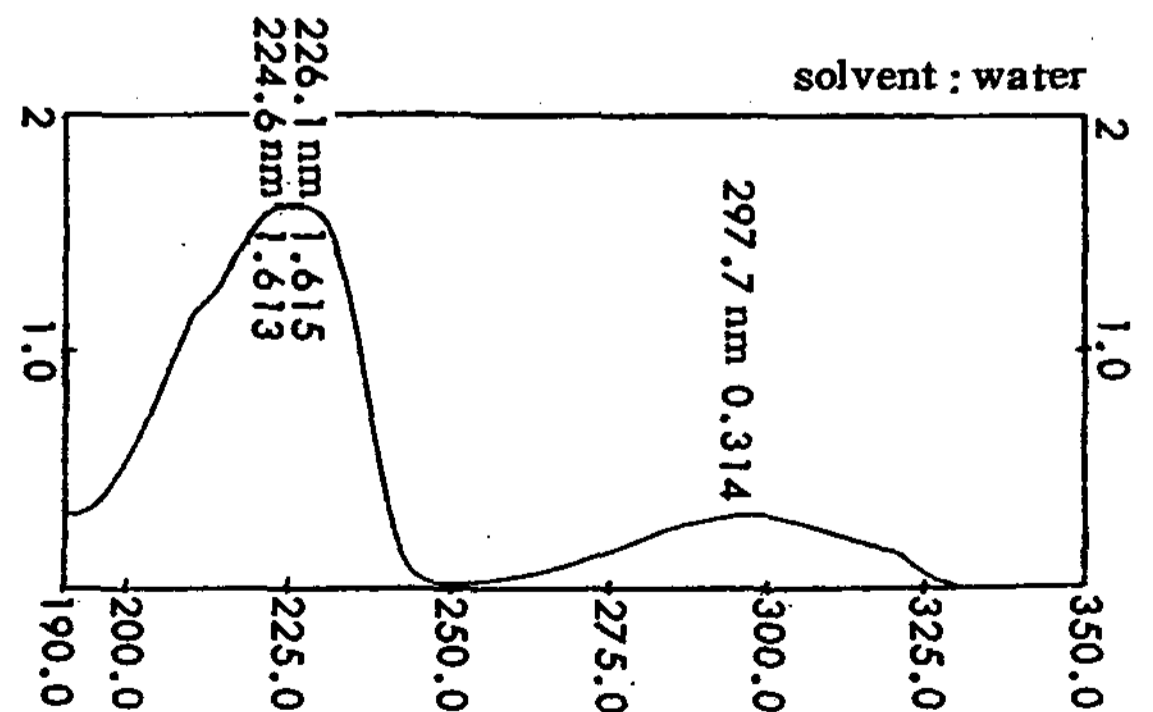


Fig. 3. UV spectrum of sodium 1-naphthol-4-sulfonic acid

4. 술폰산류의 종이 크로마토그래피

자외선 분광광도법으로 표준 물질을 분석하고, II-8의 방법으로 1-naphthol을 술폰화 반응시킨 생성물의 이성체 분석을 위한 종이 크로마토그래피는 Josef Latinak<sup>10-11)</sup> 및 Yano<sup>12)</sup>의 방법을 이용하여 행하였으며 전개 용매는 butanol-acetic acid-water (4:1:5, v/v)계 용매 및 butanol-pyridine-water (3:1:1, v/v)계 용매를 사용하였다.

5. 술폰산류의 얇은막 크로마토그래피

자외선 분광광도법에 의한 분석에 사용되는 표준 술폰산류 및 II-8의 방법에 의한 naphthol류의 술폰화 반응 생성물의 이성체를 분석하기 위한 얇은막 크로마토그래피는 DC-Alufolien Kieselgel 60 F254 (Merck, German)을 사용하였고 전개조는 유리조인 TLC Chromatochamber (240×250×90mm)를 사용하였다.

전개제는 ethylacetate-propanol-35% aq. ammonia (5:4:1, v/v)계 용매를 사용하였다.

6. 술폰산 이성체 표준물질의 자외선 흡수 스펙트럼 측정

위에 기술한 II-2의 방법에 의하여 얻은 술폰산 이성체류를 1-naphthol은  $5 \times 10^{-6}$  mole/l, potassium 1-naphthol-2-sulfonic acid는  $4 \times 10^{-6}$  mole/l, sodium 1-naphthol-4-sulfonic acid는  $5 \times 10^{-5}$  mole/l 수용액으로 만들은 후에 Shimadzu-UV-260형 자외선 분광광도계에 의하여 190~350 nm에서 스펙트럼을 측정하여 술폰산 이성체의 정량분석용 표준 스펙트럼으로 적용하였다.

7. 술폰산 이성체 혼합물의 자외선 분광 광도법에 의한 분석

7-1. 분석의 원리

본 연구에서 이용한 분석의 원리는 James C. Sternberg<sup>5)</sup>가 Beer-Lambert-Bougour의 법칙에 따라 행한 방법에 의하면 술폰산 이성체내의 각 이성체 정량이 이론적으로 가능하며 II-7-4의 방법에 의해 가능성을 조사하였다.

7-2. 술폰산 이성체 표준혼합 시료의 조제

자외선 분광광도법을 적용한 술폰산 이성체의 분석 방법을 조사하기 위하여 1-naphthol의 술폰화 반응 진행과정에서 생성될 것으로 예상되는 술폰산 이성체의 분포를 참조하여 1-naphthol 및 이것의 술폰산류를 여러가지 조성으로 조제하여 얻은 혼합물에

Table 1. Results of paper chromatography of various 1-Naphtholsulfonic Acids.

compounds	Rf value × 100	
	system I	system II
I	98	96
II	78	81
III	51	68

Paper; Whatman No. 1 for chromatography (20 x 400 mm)  
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 of spot:

spray chromatogram with 0.1% p-nitrobenzene diazonium chloride solution

Condition: temperature at 25°C, relative humidity 50-60%, ascending development

Compounds: I ; 1-naphthol

II ; potassium 1-naphthol-2-sulfonic acid

III ; sodium 1-naphthol-4-sulfonic acid

Table 2. Results of thin layer chromatography of various 1-Naphtholsulfonic acids.

compounds	Rf value × 100	
	system I	system II
I	97	96
II	55	42
III	32	29

Plate: DC-Alufolien Kieselgel 60 F254 0 (Merck, German)

Developer: System I ; ethyl acetate-propanol-35% aq. ammonia (5:4:1 v/v) system

System II; ethyl acetate-propanol-35% aq. ammonia (2:1:1 v/v) system

Detection of spot: spray chromatogram with 0.1% p-nitrobenzene diazonium chloride solution

Condition: temperature at 25°C, relative humidity 50-60%, ascending development

Compounds: I ; 1-naphthol

II ; potassium 1-naphthol-2-sulfonic acid

III ; sodium 1-naphthol-4-sulfonic acid

Table 3. Composition of 1-Naphtholsulfonic acids mixtures.

		unit:mole/l ; ( ):mole %		
mixture	comp.	I	II	III
	1		15 ( 30)	5 ( 10)
2		5 ( 10)	15 ( 30)	30 ( 60)
3		25 ( 50)	25 ( 50)	0 ( 00)
4		0 ( 50)	0 ( 0)	25 ( 50)
5		25 ( 0)	25 ( 50)	25 ( 50)
6		0 (100)	0 ( 0)	0 ( 0)
7		50 ( 0)	50 (100)	0 ( 0)
8		0 ( 0)	0 ( 0)	50 (100)

Compounds: I ; 1-naphthol

II ; potassium 1-naphthol-2-sulfonic acid

III ; sodium 1-naphthol-4-sulfonic acid

대하여 검사하였다.

본 연구에서 조제하여 검사한 표준혼합 시료의 조성은 Table 3 과 같으며 분석결과는 Table 4 에 표시하였다.

#### 7-3. 술폰산 이성체 혼합물의 분석

Table 3에 표시되어 있는 바와 같은 1-naphthol 및 이들의 술폰산 이성체를 혼합한 표준혼합 시료에 대하여 II-6의 방법과 동일하게 처리하여 각각의 자외선 흡광도를 측정하였다.

#### 7-4. 술폰산 이성체 혼합물의 분석

앞에 기술한 Table 1에 표시한 1-naphthol 및 이들의 술폰산류의 혼합물 등을 다음과 같이 분석하였다.

Table 3의 mixture 1로부터 mixture 8까지의 monosulfonic acid 만으로 구성된 혼합물에 대하여 각각의 혼합물의 구성하는 각 성분의 흡광계수로 이루어진 행렬로부터 분석하였다.

1-naphthol 류의 자외선 흡수 영역은 각 술폰산 이성체의 흡광계수와 Table 1에 표시되어 있는 표준혼합시료의 흡광도를 190~350nm 사이에서 1nm 간격으로 측정하였고, matrix I은 270~278nm, matrix II는 280~292nm, matrix III은 299~317nm, matrix IV는 310~320nm, matrix V는 320~341nm 사이를 1nm 간격으로 측정하였으며, 각 mixture에 대하여 가장 알맞는 matrix의 구간 및 mixture

는 Table 4에 표시하였다. 이와 같이 하여 알아낸 흡광도와 II-6의 방법에 의하여 구한 흡광도 계수로부터 II-7-1의 James C. Sternberg<sup>8)</sup>식에 의하여 농도행렬 C를 알아냈다. 이 결과는 Table 5에 일괄하여 표시하였다. 여기서 계산된 1-naphthol 류 및 술폰산 이성체의 조성(mole %)을 I, 이미 알고있는 이성체의 조성(mole %)을 K, 술폰산 이성체의 혼합물을 구성하는 성분의 수를 i, 그리고 술폰산 이성체 혼합물의 수를 n이라 하면 matrix의 표준편차(matrix standard deviation; MSD)는 다음과 같다.

$$MSD = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j (I-K)^2}{i \cdot n}}$$

### 8. 1-naphthol의 술폰화 방법

시료로 사용한 술폰산류는 中原達晃<sup>9)</sup>의 방법을 적용하여 2-nitrotoluene을 먼저 1-naphthol로 용해한 후 술폰화하여서 각각 얻었다.

### 9. 술폰산 반응 생성물의 분석

1-naphthol의 술폰산 반응 생성물은 II-4 및 II-5의 방법에 따른 종이 크로마토그래피 및 얇은막 크로마토그래피로 각각 분석하였다. 그 결과, monosulfonic acid만이 혼합되어 있는 반응 혼합물을 II-7의 방법에 따른 자외선 분광흡수법을 적용하여 술폰화 반응생성물의 술폰산 이성체를 각각 정량하여 이성체의 생성 및 분포에 대하여 검사하였다.

이 결과는 Table 5 그리고 Fig. 4, 5, 6 및 7에 나타내었다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. 농도, 온도, 시간의 변화에 따른 술폰산 반응 생성물의 종이 크로마토그래피의 결과 및 고찰

본 연구에서는 Latink<sup>10-11)</sup>의 방법에 의한 II-4의 방법으로 종이 크로마토그래피의 결과로 구한 각 질량의 R<sub>f</sub>값을 Table 1에 표시하였다. 1-naphthol 류 및 이들의 술폰화 반응 생성물에 대해서 여러경우의 전개용매가 이용 가능하나<sup>13)</sup> 이 중 가장 분리가 좋게 관찰된 것은 butanol-acetic acid-water (4:1:5, v/v)계 전개용매로 monosulfonic acid 류는

Table 4. Analytical results of 1-Naphtholsulfonic acid mixtures by II-7-4 Method 1

Mixture	Comp.	Matrix Term (nm) Known	unit:mole %				
			I	II	III	IV	V
			270-278	280-292	299-317	310-320	320-341
1	I	30	49.7	21.3	29.2	29.2	47.3
	II	10	9.4	11.3	9.2	8.5	11.1
	III	60	40.9	67.3	61.5	62.3	41.6
2	I	10	27.3	3.3	-1.4	10.7	67.9
	II	30	30.6	38.2	35.4	19.0	6.3
	III	60	42.1	58.5	65.9	70.2	25.9
3	I	50	51.9	50.9	49.6	57.1	61.3
	II	50	42.8	46.7	50.9	34.5	37.5
	III	0	5.3	4.3	-0.6	8.4	1.2
4	I	50	49.8	49.4	46.7	37.3	56.7
	II	0	0.2	1.1	4.2	15.0	3.2
	III	50	40.1	49.5	49.9	47.6	40.1
5	I	0	6.6	6.7	-4.6	8.6	10.0
	II	50	33.8	48.1	54.5	47.5	30.0
	III	50	59.6	45.3	50.0	43.9	60.0
6	I	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
	II	0	0	0	0	0	0
	III	0	0	0	0	0	0
7	I	0	0.1	0.4	0	0	0
	II	100	99.7	99.5	99.9	99.9	100
	III	0	0.1	0.1	0	0	0
8	I	0	0.2	0.8	0	0	0
	II	0	0	0.2	0	0	0
	III	100	99.8	98.9	99.9	99.9	99.9

Compounds: I ; 1-naphthol  
 II ; 1-naphthol-2-sulfonic acid  
 III ; 1-naphthol-4-sulfonic acid

잘 분리되었고  $R_f$  값은 문헌의 값과 잘 일치하였다.

## 2. 농도, 온도, 시간의 변화에 따른 술폰화 반응 생성물의 얇은 막 크로마토그래피의 결과 및 고찰

자외선 분광광도법에 의한 분석용 표준 물질의 얇은막 크로마토그래피의 결과로 구한 각 물질의  $R_f$  값은 Table 2에 표시한 바와 같다.

얇은막 크로마토그래피의 결과 1-naphthol 및 이

의 monosulfonic acid 류는 잘 분리되었다. 여러 다른 방법의 전개 혼합물들을 사용한 실험들이 있으나<sup>13)</sup> 이중 가장 분리가 잘 나타나는 것은 ethylacetate-propanol-35% aq. ammonia (5:4:1, v/v)계 혼합 용매로 전개한 경우가 가장 양호하게 분리되었다.

## 3. 술폰화 반응 생성물의 자외선 흡수 스펙트럼 및 분석결과 고찰

술폰화 이성체류를 II-7-2의 방법에 따라 조제한

Table 5. Sulfonation products of 1-Naphthol with 1.7 times 98.08-90% Sulfuric acid at 5-95° C for 1-5 hours

		unit: mole %											
Conc. (°C)	Time (hr.)	Temp. (°C)		5		25		45		75		95	
		II	III	II	III	II	III	II	III	II	III		
98.08	1	10.8	89.2	45.0	55.0	28.0	72.0	96.3	0.7	58.7	41.3		
	3	32.7	67.3	43.9	56.1	29.8	70.2	34.3	64.7	51.7	48.3		
	5	50.0	50.0	48.5	47.5	27.9	72.1	26.2	73.8	5.0	95.0		
96	1	39.0	61.0	40.7	59.3	59.6	40.4	32.4	67.6	40.4	59.6		
	3	34.8	65.2	35.1	64.9	34.6	65.4	24.7	75.3	29.0	71.0		
	5	39.7	60.3	31.7	68.3	43.2	56.8	33.3	66.7	19.8	80.1		
94	1	28.6	71.4	40.3	59.7	42.9	57.1	68.7	31.3	56.3	43.7		
	3	34.0	66.0	38.5	61.5	32.5	67.5	77.9	22.1	48.5	51.5		
	5	32.1	67.9	28.4	71.6	35.2	64.8	63.5	36.5	42.5	57.5		
94	1	31.4	68.6	41.4	58.6	63.8	36.2	38.2	61.8	40.8	59.2		
	3	50.0	50.0	47.1	52.9	56.5	43.5	23.9	76.1	28.9	71.1		
	5	52.6	47.4	47.8	52.2	4.0	96.0	0.0	100.0	18.5	81.5		
90	1	0.0	100.0	49.1	50.9	42.9	57.1	45.8	54.2	55.2	44.8		
	3	32.2	67.8	40.7	59.3	32.7	67.3	54.0	46.0	50.6	49.4		
	5	35.2	64.8	43.4	56.6	34.1	65.9	42.2	57.8	41.8	58.2		

Compounds: II ; 1-naphthol-2-sulfonic acid  
 III ; 1-naphthol-4-sulfonic acid

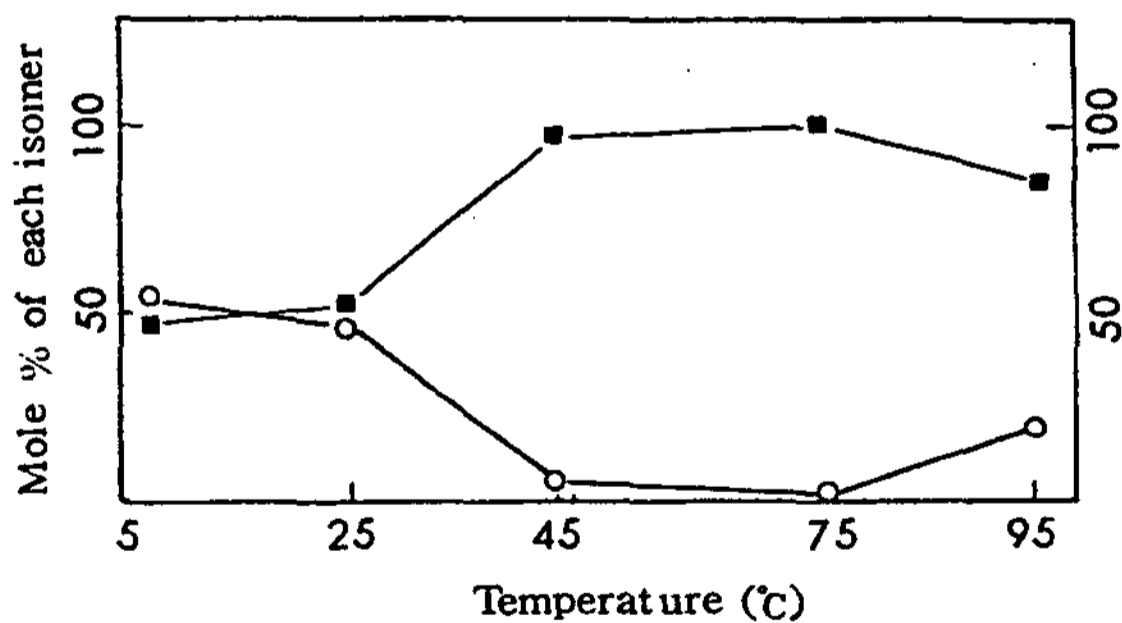


Fig. 4. Sulfonation products of 1-naphthol with 92% sulfuric acid for 5 hours

□ : 1-naphthol-2-sulfonic acid  
 ○ : 1-naphthol-4-sulfonic acid

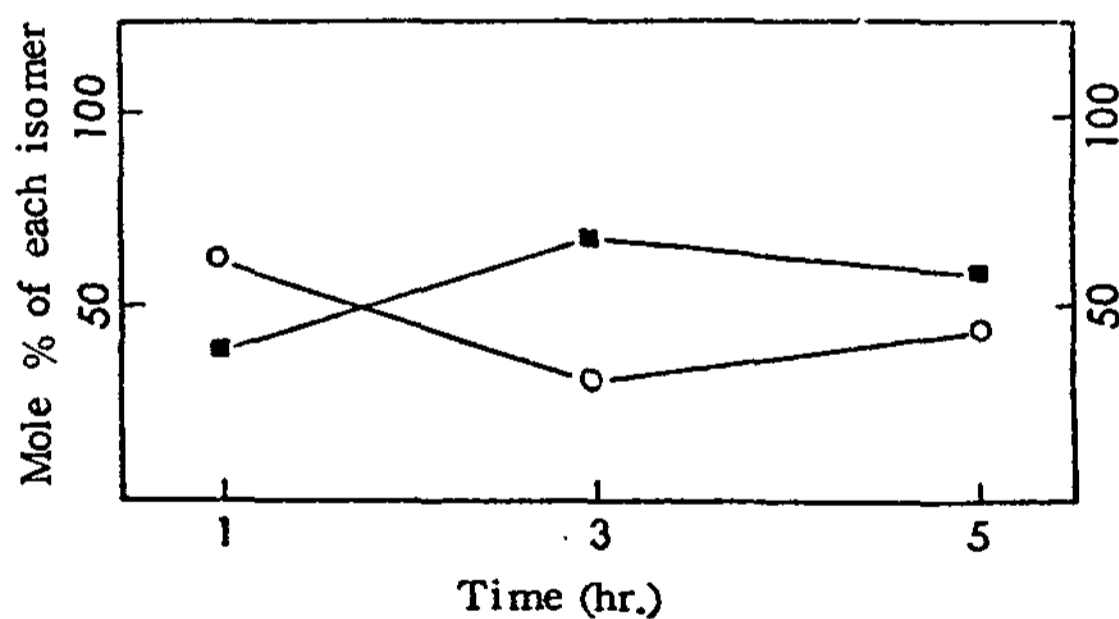


Fig. 5. Sulfonation product of 1-naphthol with 96% sulfuric acid for 1-5 hours at 45° C

□ : 1-naphthol-2-sulfonic acid  
 ○ : 1-naphthol-4-sulfonic acid

표준혼합 시료에 대하여 II-7-4의 방법에 따라 분석한 결과는 Table 4에 표시한 바와 같다. Table 4로부터 1-naphthol계에서 가장 양호한 결과를 주는 것은 방법 1에 대해서 matrix III로 분석하여 경우에

가장 양호한 결과를 얻을 수 있다는 것을 알았다. 이들 matrix의 표준 편차의 계산 결과는 Table 6에 있고, Table 6으로부터 1-naphtholsulfonic acid류의 matrix III의 경우는 표준편차는 ±2.6이었다.

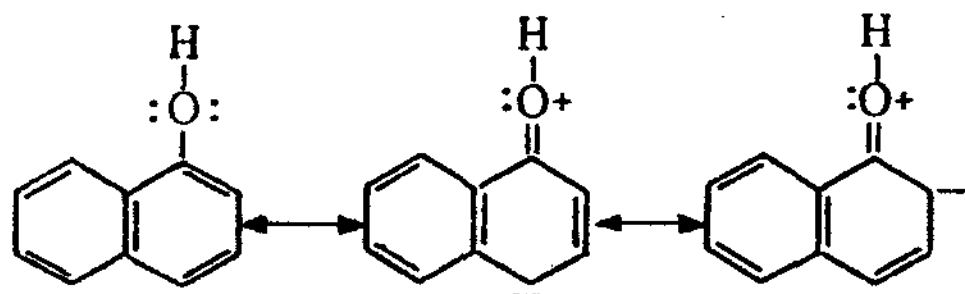
4. 1-naphthol의 술폰화 반응 생성물의 분석결과 및 고찰

1-naphthol을 II-8의 방법으로 술폰화하여 얻은 반응 생성물에 대하여 II-9의 방법에 따라 분석하여 술폰화 이성체의 분포를 조사한 실험결과는 Table 5와 Fig. 4, 5, 6 및 7에 나타나 있다. 여기서 Table 5는 98.08, 96, 94, 92 및 90%의 황산을 1-naphthol과 2-nitrotoluene의 혼합물에 가하여 반응온도 5~95°C범위에서 1~5시간 반응시켜 술폰화반응 생성물을 분석한 실험결과이다.

방향족 화합물의 술폰화 반응에서 생성물의 이성체 분포는 원칙적으로 반응 물질의 분자내에 존재하는 치환기의 극성효과에 지배되어 결정된다. 그러나 반응물질의 구조와 입체적 환경, 술폰화반응 시약의 종류 및 온도, 사용량, 반응온도, 반응시간 및 촉매 등 여러가지 물리적 및 화학적 반응조건에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>14-17</sup> 그러나 지금까지의 연구는 대개 정성적 연구이고 술폰화 반응 시약의 선택에 따른 술폰산류의 이성체의 생성 및 분포에 대하여 정량적으로 연구한 문헌은 아직 찾아볼 수 없다.

따라서 본 연구에서는 1-naphthol의 황산에 의한 술폰화 반응을 반응온도, 황산농도 및 반응시간 등 여러가지 반응 조건과 연관시켜 정량적으로 검사하였다.

1-naphthol을 여러가지 반응 조건에 따라 술폰화한 결과인 Table 4, 5 및 6등을 보면 술폰산기는 naphthalene 핵의 2- 및 4-위에 도입된다는 것을 알수 있었다. 이에 관하여는 1-naphthol은 황산내에서 hydroxy기의 lone pair 전자에 의해 극성공명 구조를 가지므로 보통의 hydroxy기 때보다 큰 쌍극자 모우멘트를 갖게 되는데 이때 O-와 P-위에서 친전자 치환반응이 쉬워진다.<sup>15)</sup>



98% 황산으로 1시간 동안 온도범위 5~95°C에서 Table 4를 검사하면 1-naphthol을 반응시킨 생성물에서는 1-naphthol-2-sulfonic acid 및 1-naphthol-4-sulfonic acid 등의 2종의 술폰산이

Table 6. Standard deviations by each method and matrix for 1-Naphtholsulfonic acid mixtures

Matrix	Method 1
I	± 13.0
II	± 3.9
III	± 2.6
IV	± 10.8
V	± 6.2

unit: mole %

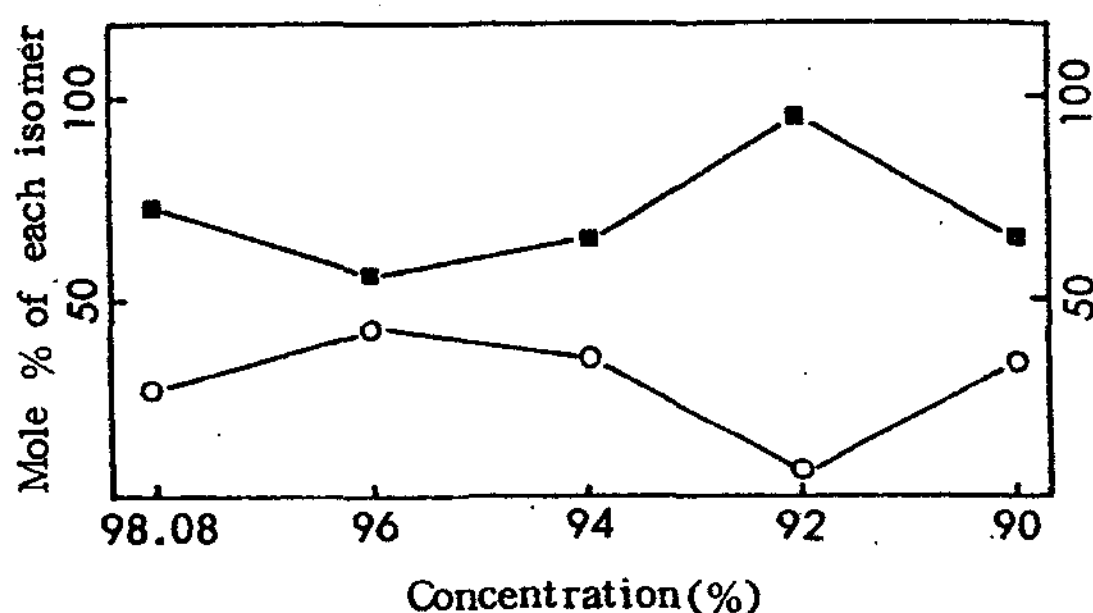


Fig. 6. Sulfonation products of 1-naphthol with 98.08-90% sulfuric acid for 5 hours at 45°C  
 ■ : 1-naphthol-2-sulfonic acid  
 ○ : 1-naphthol-4-sulfonic acid

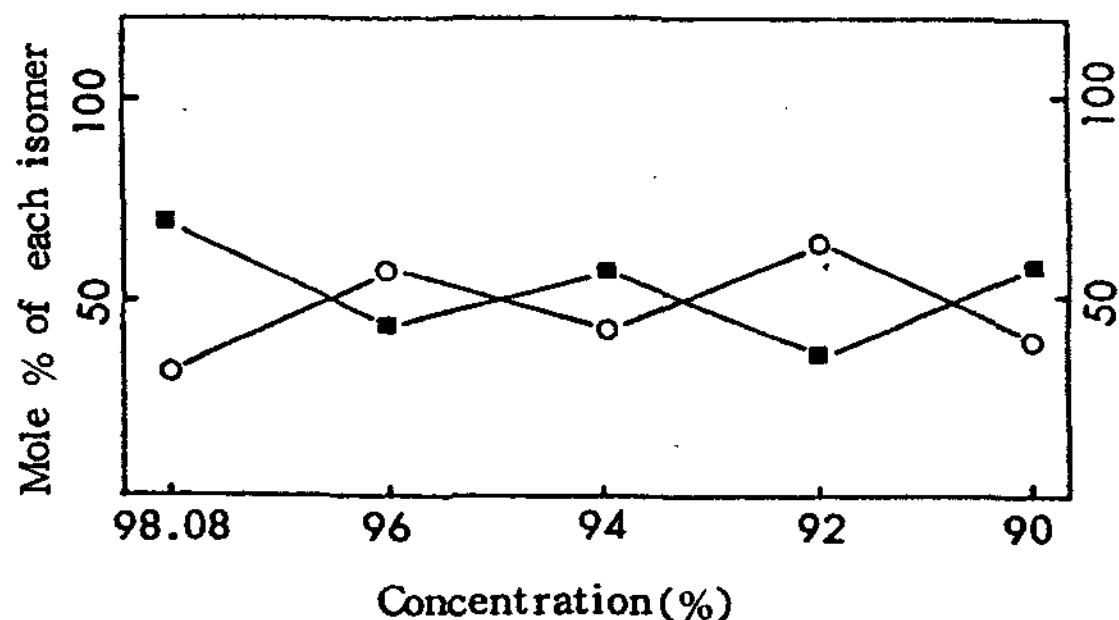


Fig. 7. Sulfonation product of 1-naphthol with 98.08-90% sulfuric acid for 1 hour at 45°C  
 ■ : 1-naphthol-2-sulfonic acid  
 ○ : 1-naphthol-4-sulfonic acid

검출되고 이 온도 범위에서 온도의 상승에 따라 1-naphthol-4-sulfonic acid 생성이 증가된다. 이에 대한 원인은 저온에서는 외부의 조건에 영향을 받지

양으므로 O-위에 술폰산기가 잘 도입되나 온도가 상승할수록 외부의 조건에 영향을 받아 P-위에 술폰기가 잘 도입되는 것으로 보여지며 황산에 의한 술폰화 반응<sup>15)</sup>에서는 동일하게 관찰된다. 그러나 농도의 변화에 따른 4-sulfonate와 2-sulfonate의 생성비율은 일정한 경향성을 관찰할 수 없었다.

이와 같이 1-naphthol의 술폰화 반응은 비교적 낮은 온도에서 술폰산기는 naphthalene 핵의 2- 및 4-위에 도입되지만 반응온도의 상승에 따라 naphthalene 핵의 2-위의 반응은 억제되고 주로 4-위에 술폰산기가 도입되어서 Nevile and Winther's acid의 생성물이 증가된다. 이것은 고온에서 aniline의 술폰화반응<sup>15-17)</sup>에서 이미 밝혀져 있는 바와 같이 sulfamic acid의 생성으로 말미암은 benzene 환의 활성화로 설명될 수 있다. 1-naphthol은 술폰화반응에서 hydroxy기 수소의 공명효과(+M)로 말미암아 이것이 결합된 naphthalene 핵의 2- 및 4-위의 전자밀도가 증대되어 친전자성 시약의 공격이 용이하게 되는 것이라 생각할 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1-naphthol을 2-nitrotoluene으로 용해시킨후 온도 5~95°C범위에서 농도 98.05~90%의 황산으로 술폰산 반응을 시킬때 발생하는 이성체는 주로 2-sulfonate와 4-sulfonate이며, 각 이성체의 순수물질의 UV-spectrum absorbancy를 Computer에 입력시킨 후, 임의의 농도의 술폰산 이성체 혼합물을 측정된 결과, 온도를 고온으로 할수록, 시간이 오래될 수록 2-sulfonate의 생성량은 감소하고 4-sulfonate의 생성량은 증가하는 경향이 나타났으며, 황산의 농도변화에 따른 일정한 경향성은 관찰되지 않았다.

표준편차는  $\pm 2.6$ 이었고 신속하고 정확하게 술폰산 이성체 혼합물의 분포를 분포할 수 있었다.

#### 문 헌

1. J. Kolsek and M. Perpar, *Chemiker Ztg.*, **83**, 712-14 (1959)
2. A.G. Green, *J.Chem.Soc.*, **55**, 33 (1889)
3. A.G. Green and K.H. Vakil, *J. Chem. Soc.*, **113**, 35 (1918).
4. G.F. Hennion and C.J. Schmide, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2468 (1940).
5. James C. Sterberg, *Analytical chemistry*, **32**, No. 1, 84-90 (January, 1960).
6. Kosa, Setsuji (Sugai Chemical Industry Co., Ltd) Japan. Kokai 73 68556(CI.16D 417), 18 Sep 1973, Appl. 71 2717, 25 Dec 1971: 399
7. Sugie, Yoshiyuki; Kitahara, Makoto (Copyer Co., Ltd) Japan. Kokai 75 35147 (CI. C07CB) 03 Apr 1975, Appl. 73 84286, 26 Jul 1973;699
8. 中原達晃, 山下弘, 幸佐節可, 中川勝太, 出原正孝, 有合化, **20**, pp. 545~548, 1972.
9. H.E. Fierz-David and L. Blangey, *Fundamental Processes of DYE CHEMISTRY*, 389 (1949)
10. J. Latinak, *Chem. Listy*, **48**, 843(1954).
11. J. Latinak, *Chem. Listy*, **48**, 1354(1954).
12. K. Yano, O. manabe and H. Hiyama, *Kagaku to Kogyo(Osaka)*, **31**, 11(1957).
13. 金宙元, 界面活性 아미노프탈렌 술폰酸 誘導體의 합성에 관한 研究, 仁荷大學校, pp. 14~19, 1987.
14. H.J. Lambrechts and H. Cerfontain, *Tetrahedron*, **38**, 1667 (1982).
15. 金鎮一, 有機單位工程, 普成文化社, Korea, p. 98, 1979.
16. E.R. Alexander, *J.Amer.Chem. Soc.*, **68**, 969 (1946): **69**, 1559 (1947).
17. P.K. Maarsen and H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Parkin II.*, 921, 929, 1003, 1008(1977).