

# 나이트로 화합물의 알칼리성 Sodiumborohydride 에 依한 二液相還元에 關한 研究

함 희 석

광주 서원전문학교 영양과

—Study on two phase reduction of Nitrocompounds  
with alkaline aqueous sodiumborohydride—

Ham Hee Suk

## I. 序 論

1942년에 發見된 Sodiumborohydride 와 1945년에 發見된 Lithium aluminumhydride 는 다 같이 有機合成過程에 有用하게 쓰이고 있다. 이와같이 아주 간편한 두 試藥에 서로 다른 점이 있는데 Lithium aluminumhydride 는 非極性溶媒에 잘 녹으며 有機化合物들의 모든 作用基들을 마지막 狀態까지 還元하는 強力한 還元이나 oleffin 만은 還元하지 못한다<sup>1)</sup>. 그러나 Sodiumborohydride 는 極性溶媒에 잘 녹는데 물, methanol, ethanol 에는 잘 녹는 反面 이들 溶媒와 반응해서 水素氣體를 發生해 버린다. 이 중에서도 Sodiumborohydride 의 溶解度가 가장 크고 또 水素氣體를 가장 많이 發生시키는 물을 알칼리성으로 해 주면 stabilize 가 가장 잘 된다고 알려져 있다. 한편 Sodiumborohydride 는 Isopropylalcohol, Diglyme, Triglyme 과 같은 溶媒에 녹아 室溫에서도 Aldehyde 나 Ketone 을 還元하나 그 외의 作用基들은 還元치 못한다<sup>2)</sup>. 특히 Sodiumborohydride 에 依하여 m-nitrobenzaldehyde 를 還元시킬 때 Aldehyde group 은 還元이 잘 되나 Nitro group 은 환원하지 못한다<sup>3)</sup>. Brown 과 Garg 에 依하여 Alkaline stabilized aqueous sodium borohydride solution 에 여러 作用基를 갖는 有機化合物의 ether solution 을 加한 Two phase reduction 의 報告<sup>4,5)</sup> 에 따라 Nitrobenzene 및 o-chloronitrobenzene, m-chloronitrobenzene, p-chloronitrobenzene 을 實驗한 結果 환원이 일어나지 않으나 o-, m- 및 p- dinitrobenzene 과 2,4-dinitrobenzene 은 환원이 상당히 일어났다. 여기에서 nitrobenzene 에 electron releasing group -Cl, -CH<sub>3</sub>, -OH 를 갖는 有機化合物과 electron attracting group -NO<sub>2</sub>를 갖는 유도체들을 Two phase reduction 시켜 이들의 영향을 조사하였다.

## II. 實 驗

試藥 : Nitrobenzene, p-nitrophenol, o- 및 p-chloronitrobenzene, o- 및 p-dinitrobenzene 은 日本 キンダ藥品會社 1級試藥으로 melting point 를 확인하여 사용하였고 m-dinitrobenzene, m-nitrochlorobenzene o- 및 m-nitrophenol 은 직접 合成하여 이들의 melting point 를 확인하여 사용하였다.

m-dinitrobenzene 의 合成<sup>8)</sup> ; 진한 황산 63 ml 과 발연질산(비중 1.5) 45 ml 의 混酸을 넣은 플라스크에 reflux condenser 를 장치 연결하고 nitrobenzene 37.5 ml(45 g 정도)를 separatory funnel 을 통해서 서서히 가하고 이 용액을 찬물로 결정시켜서 alcohol 에 의하여 재결정하였다. 42 g 의 m-dinitrobenzene 을 얻고 M.P 는 89°C (lit 89~90°C)

o-nitrophenol<sup>9)</sup> ; 물 240 ml 과 진한 황산 82 ml 를 섞은 황산에 NaNO<sub>3</sub> 90 g 을 가하고 열음물로 식힌 다음 phenol 56.4 g 과 물 12 ml 의 混合溶液을 Separatory funnel 을 이용하여 온도가 20°C 이상 오르지 않도록 서서히 가하였다. 母液을 받아내고 잔사물에 물 300 ml 을 추가하여 CaCO<sub>3</sub>로 중화시켰다. 다시 맑은 액체를 따라 steam distil 하여 얻은 것을 Alcohol 로 정제하여 o-nitrophenol 28 g 을 얻었다. m.p 는 46°C (lit 46°C)

m-nitrophenol 의 合成<sup>9)</sup> ; 물 35 ml 과 진한 황산 28.5 ml 를 섞은 황산용액에 m-nitroaniline 17.5 g 을 가하고 이것을 finely crushed ice 40 g 에 넣어서 여기에 NaNO<sub>2</sub> 9 g 을 물 20 ml 에 녹인 용액을 separatory funnel 을 통하여 서서히 가하였다(온도를 5°C 이하로 유지) 여기서 얻은 crude nitrophenol 을 500 ml 의 ether 로 추출하여 얻은 결정을 alcohol 로 정제하고 다시 묽은염산(1:1)로 정제하여 m-nitrophenol 10 g 을 얻었다. m.p 는 95.5°C (lit 95°C)

m-nitrochlorobenzene 의 合成<sup>9)</sup> ; m-nitroaniline 23 g 을 묽은염산(1:1) 86 ml 과 여기에 녹이고 여기에 NaNO<sub>2</sub> 12 g 과 물 25 ml 의 混合溶液을 가하여 diazonium salt 를 만들어 CuCl<sub>2</sub> 40 g 을 진한 염산 85 ml 에 녹인 용액을 25~30°C 에서 첨가하였다. N<sub>2</sub> gas 가 그칠 때 steam distil 에 의하여 생긴 기름상태의 물질을 찬물로 결정시키고 알코올로 정제하여 m-nitrochlorobenzene 26 g 을 얻었다. m.p 는 45°C (lit 44.4~46°C)

裝置 : Two phase reduction 에 gas burette Reflux condenser, Rubber syringe Cap 을 쥘 수 있는 short side arm 이 달린 100 ml 플라스크 Magnetic stirrer 장치 및 加水分解 장치를 使用하였다. (10, 11).

### 實驗進行

Hydride 試驗 : 묽은 황산이 들어 있는 加水分解裝置에 0.25 M-NaOH 수용액을 使用하여 만든 0.25 M-Sodiumborohydride 용액 1 ml 를 넣고 발생하는 水素의 양 20 ml 를 표준상태

**Table 1.** Two phase reduction selected aromatic nitro compound in ether with aqueous alkaline  $\text{NaBH}_4$  at room temperature

Compound <sup>a</sup>	Time (hr)	Hydride <sup>b,c</sup> evolved	Hydride <sup>b,c</sup> used	Hydride <sup>b</sup> used for reduction
o-chloro nitrobenzene	1.00	0.000	0.000	0.000
	24.00	0.000	0.000	0.000
m-chloro nitrobenzene	1.00	0.000	0.000	0.000
	24.00	0.000	0.000	0.000
p-chloro nitrobenzene	1.00	0.000	0.000	0.000
	24.00	0.000	0.000	0.000
o-nitro phenol <sup>d</sup>	1.00	0.096	0.478	0.382
	3.00	0.191	0.716	0.525
	6.00	0.239	1.075	0.836
	12.00	0.271	1.195	0.924
	24.00	0.271	1.195	0.924
m-nitrophenol <sup>e</sup>	1.00	0.064	0.240	0.176
	3.00	0.119	0.479	0.360
	6.00	0.127	0.717	0.590
	12.00	0.137	0.956	0.816
	24.00	0.143	1.195	1.052
p-nitrophenol <sup>d</sup>	1.00	0.039	0.318	0.279
	3.00	0.096	0.476	0.380
	6.00	0.135	0.597	0.462
	12.00	0.151	0.713	0.662
	24.00	0.191	1.194	1.003
o-dinitrobenzene <sup>f</sup>	1.00	0.000	0.501	0.501
	3.00	0.000	0.942	0.842
	6.00	0.000	1.702	1.702
	12.00	0.041	2.195	2.154
	24.00	0.168	2.579	2.411
m-dinitrobenzene <sup>f</sup>	1.00	0.000	0.476	0.476
	3.00	0.000	0.954	0.954
	6.00	0.000	1.667	1.667
	12.00	0.000	2.049	2.049
	24.00	0.159	2.343	2.184
p-dinitrobenzene <sup>f</sup>	1.00	0.000	0.474	0.474
	3.00	0.000	0.935	0.935
	6.00	0.000	1.642	1.642
	12.00	0.000	2.038	2.038
	24.00	0.164	2.342	2.718

	1.00	0.000	0.240	0.240
	3.00	0.000	0.540	0.540
2,4-dinitrochlorobenzene	6.00	0.000	1.020	1.020
	12.00	0.000	1.020	1.020

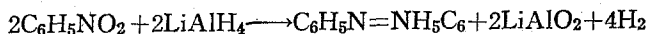
- a) 5.0 moles of Nitrocompounds (10ml of 0.5 M ether solution) was reduced with 6.63 mmoles of  $\text{NaBH}_4$  which was dissolved in 30ml of 0.25 M  $\text{NaOH}$  solution.  
 b) mmoles hydrides/mmoles compound.  
 c) Hydrogen evolved from blank minus the hydrogen evolved on hydrolysis of the reaction mixture, after the indicated reaction period.  
 d) Solution was red color after 10 minutes  
 e) Solution was becoming dark green after 3hr.  
 f) Reverse addition.

에서 차지하는 水素의 용적으로 환산하고 이것으로 Sodiumborohydride의 mmole 數(0.22 mmole  $\text{NaBH}_4$ , 0.88 mmole Hydride)를 計算하였다.

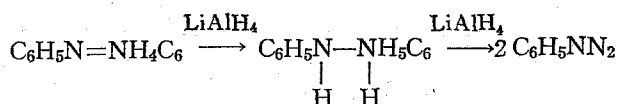
一般實驗: 0.25 M alkaline stabilized  $\text{NaBH}_4$  용액 30 ml (Hydride 측정으로 6.63 mmole  $\text{NaBH}_4$  26.50 mmole Hydride)를 반응 플라스크에 넣고 stirring bar, Reflux condenser, Gas burette, Rubber syringe cap 을 장치하여 Gas burette 를 零點에 맞추고 0.5 M ether solution compound 10 ml (5 mmole compound)를 syringe 로 취하여 주입하여 교반하였다. 한편으로는 blank test 용으로 0.25 M alkaline stabilized  $\text{NaBH}_4$  solution 30 ml 과 ether 10 ml 를 주입시켜 교반하였다. 이 장치를 1, 3, 6, 12, 24시간이 될 때마다 교반을 멈추고 5분후 반응플라스크와 Blank flask 의 生成된 기체의 差( $V_1$ )를 읽은 다음 ether 총 1 ml 를 Syringe 를 뽑아 버리고 water 총 1 ml 를 뽑아 加水分解裝置(Hydride 시험장치)에 주입시켜 얻어진 水素기체의 부피( $V_2$ )를 읽었다. 결과적으로 Alkaline stabilized  $\text{NaBH}_4$  용액 30 ml 로부터 나올 수 있는 전체 수소의 양( $V_3$ )에서  $30 \times V_2 + V_1 = V$  를 제한 差( $V$ )를 표준상태에서 mmole 수로 환산한 값이 환원에 使用된 것으로 하였다. 그 結果는 Table 1과 같다.

### III. 結果 및 考察

Aromatic nitro compound의 Lithium aluminum Hydride 에 의한 還元을 보면



로써 1 mole 의 化合物당 4 Hydride 를 소모하여 Azo derivative 를 만들며 더 나아가서



와 같이 3단계의 과정을 통하여 Amine 이 되는 동안 6 Hydride 가 소요된다. 그런데 처음

단계의 Azo 유도체를 만드는데 있어서 Nystrom 과 Brown<sup>(12)</sup> 그리고 Gilmen 과 Goreau<sup>(13)</sup> 는 Aromatic nitro, nitroso 에 의한 detection 으로 Immediate appearance 를 觀測한 바 있으며 Chaikin 과 그 공동연구자들은 Electron releasing group-CHO 가 있는 Nitrobenzene 을 Sodiumborohydride 로 還元할 때 m-nitrobenzyl alcohol 을 만들 뿐이라고 보고했다. Table 에서 Chloronitrobenzene 은 전혀 還元이 일어나지 않으나 nitrophenol 에서는 化合物 1 mole 에 대해서 1 mole 의 Hydride 가 쓰이고 있어 Azotiation 에 소요되는 4 Hydride 중에서 1 Hydride 가 쓰여 졌으므로 25%가 Azo 化되었다고 할 수 있다. 이론상으로 nitrophenol 이 proton 을 내 놓으므로 Azo 化 되는데 2 Hydride 가 쓰여져 2 mole 의 水素를 發生하여야 하나 그렇지 않는 것은 NaOH 에 의하여 안정화된 때문으로 여긴다. dinitrobenzene 에 있어서는 Azo 化가 일어날 경우 4~8 Hydride 가 소요된다. 그러나 化合物 1 mole 에 대하여 2.3 mole 가 쓰여졌으므로 하나의 nitrogroup 이 Azo 化되었다고 생각할 때 58% 가, 두개의 nitrogroup 이 Azo 化되었다고 하면 29%가 還元되었다. 끝으로 Electron releasing or Electron attracting group 의 영향을 보면 Electron releasing power 가  $-Cl > OH > -CH_3 \gg -NO_2$  順으로 적어지나 환원은 잘 일어나고 있다. 이 順에서 nitrotoluene 과 nitrophenol 이 바뀌어진 것은 Nitrophenol 이 NaOH 에 의해서 stabilize 가 잘되기 때문으로 생각한다.

#### IV. 要 約

몇개의 나이트로 化合物들을 알칼리성으로 안정화시킨  $NaBH_4$  용액으로 二液相 還元에 관해 실험을 하였다. Chloronitrobenzene 과 nitrotoluene 은 還元이 되지 않았으나 nitrophenol (o-, m-, p-) 과 dinitrobenzene (o-, m-, p-) 및 2,4-dinitrochlorobenzene 은 還元되어 졌다. 結果적으로 電子를 밀어주는 힘이 적어지거나 전자를 끌어당기는 힘이 커질때 이들 化合物들이 還元되어 졌다. 하나의  $-NO_2$  가 還元될 때 12시간에 25%, 24시간에는 58%가 還元되어 졌는데 nitrophenol 의 경우는 24시간에 전체의 25%가 환원되어 졌다. Dinitrobenzene 과 2,4-dinitrochlorobenzene 의 두개의  $-NO_2$  가 還元될 때 24시간에 30%가 환원되었다.

=Abstract=

Two phase reduction of representative nitrocompounds with alkaline stabilized Sodium borohydride solution was examined. Chloronitrobenzene and nitrotoluene were not reduced, but nitrophenol (o-, m-, p-) and Dinitrobenzene (o-, m-, p-), 2,4-dinitrochlorobenzene were reduced. As a result, when electron releasing power was smaller and electron attracting power was larger, these compounds were reduced.

On nitrogroup was, however, reduced 25% in 12hr and 58% in 24hr. and nitrophenol were reduced 25% in 24hr. When two nitrogroup of dinitrobenzene (o-, m-, p-) and 2,4-dinitrobenzen were reduced, they were reduced 30% in 24hr.

REFERENCES

- 1) W.G. Brown, "Reduction by  $\text{LiAlH}_4$ , Chapter 10, Inorganic Reaction" Vol, 6, 466 (1951)
- 2) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hooksta and L.R. Rapp, J.Am. Chem. Soc., 25, 199(1953)
- 3) S.W. Chaikin and W.G. Brown, J.Am. Chem. Soc., 71, 122(1949)
- 4) H.C. Brown and C.P. Garg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2952(1961)
- 5) Jin Soon Chung and Nung Min Yoon, J. Korean. Chem. Soc., 15, 117(1971)
- 6) A.I. Vogel, "A Text-book of practical organic chemistry" 2nd. Ed, Sottiswoode. Bollantyne & Co, Ltd., 99, 951(1951)
- 7) *Ibid.*, pp. 648
- 8) *Ibid.*, pp. 588
- 9) *Ibid.*, pp. 577
- 10) Jin Soon Chung, J. Naural Science., 2, 15(1951)
- 11) Jin Soon Chung, Dae Han Hwahok Hwoejee, 18, 363(1974)
- 12) N.G. Gaylord, „Reduction with Metal complex Hydrides" Interscience Publisher Inc, New York, pp. 773(1956)
- 13) H. Gilmen and T.N. Goreau, J. Am. Chem. Soc., 73, 2939(1951)