

알칼리성 수소화붕소나트륨 수용액에 의한 몇가지 벤즈알데히드유도체의 2액상환원*

식품영양과 조교수 鄭 萬 泰
방사선과 조교수 咸 喜 錫

I. 序 論

水素化金屬錯體化合物을 사용하여 여러가지 有機化合物의 作用基들에 대한 選擇還元性 및 立體的選擇還元性들이 많이 研究되고 있으며^{1~6} 有機化合成過程에서 有効하게 이용되고 있다.

수소화리튬알루미늄은 無極性溶媒에 잘 녹으며 올레핀을 제외한 모든 有機化合物의 作用基를 잘 還元하는 強力한 還元劑인 反面에 수소화붕소나트륨은 물이나 알코올과 같은 極性 有機溶媒에는 잘 녹으나 이들 溶媒와 反應하여 水素를 發生하는 단점을 지니고 있으며 알데히드나 케톤은 잘 환원하나 그 以外의 作用基들은 잘 還元하지 못하는 弱한 還元劑이다⁷.

이와 같이 選擇還元성은 좋으나 溶媒가 적당하지 못하기 때문에 이것을 이용한 還元은 많이 研究되어 있지 않다.

한편 수소화붕소나트륨을 알칼리성 水溶液에 溶解시키면 안정화 된다는 것이 보고 되어 있다. 그러므로 수소화붕소나트륨의 알칼리성 水溶液에 有機化合物의 에테르 용액을 가한 2액상환원을 시켜 그 結果를 報告한 바 있다.^{8~10}

本 實驗에서는 芳香族 알데히드에 電子 주게 作用基 $\leftarrow\text{OCH}_3$ 및 $\leftarrow\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 가 있을때와 電子 받게 作用基 $\rightarrow\text{NO}_2$ 가 있을때 選擇還元성을 알아 보고자 2액상환원을 시켰다.

II. 實驗 試 藥

水素化硼素나트륨; Ventron제를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 2N황산에서 加水分解 시켰을때 發生된 水素의 量으로부터 計算한 순도는 95.56% 였다.

메타-니트로벤즈알데히드, 오르토-니트로벤즈알데히드, 파라-니트로벤즈알데히드, 파라-디메틸아미노벤즈알데히드 및 파라-메톡시벤즈알데히드; 日製一級試藥(和光)을 사용하였으며 물리정수가 맞지 않는 것은 재 정제하여 사용하였다.

* 本 論文은 瑞元保健專門大學 學術研究 조성비에 의하여 이루어진 것 임.

水素化還元소듐용액의 조제 및 하이드리이드시험 ; 수소화붕소나트륨 125.05mmole (4.7320g)을 0.25M수산화나트륨 水溶液으로 溶解시켜 500ml가 되게 하였다. 23°C, 756 mmHg에서 이 용액 1ml을 주사기로 취하여 2N황에서 加水分解시켰을 때 24ml의 水素가 發生하였다. 이 量으로 부터 환산한 수소화붕소나트륨용액의 농도는 0.2389M(하이드리이드로 환산하면 0.9556M)이 된다 따라서 수소화붕소나트륨의 순도는 95.56% 였다.

有機化合物的 에테르용액; 代表的이 例로서 파라-메톡시벤즈알데히드를 들면, 파라-메톡시벤즈알데히드 50mmole(6.8154g)을 100ml 溶量후라스크에 넣고 에테르용매로 표선을 맞추었다. (0.5M용액에 해당)

還元反應의 進行

대표적인 例로서 파라-메톡시벤즈알데히드를 들면,

고무마개를 끼운 짧은 가지달린 100ml 후라스크에 환류냉각기, 자석교반기 및 깨스미터를 연결한 장치 두벌을 준비하여 각 후라스크에 0.24M 수소화붕소나트륨 알칼리수용액 42ml (40.1386mmole 하이드리이드에 해당)를 넣고 깨스미터의 水位를 零으로 맞추었다. 이 중 하나의 후라스크에는 0.5M 파라-메톡시벤즈알데히드-에테르용액 20ml(10mmole에 해당)를 주사기를 사용하여 주입한 다음 교반하였다. 한편 나머지 하나의 후라스크에는 에테르용매만 20ml 취하여 注入하였으며 이것을 空시험(blank test)으로 하였다. 한 시간후에 교반을 멈춘다음 反應物이 두층으로 分離되었을때 공시험의 깨스미터에는 100ml의 기체가 측정되었으며 反應의 깨스미터에는 242ml의 기체가 측정 되었다. 따라서 反應하는 동안 142ml의 수소가 發生한 셈이다. 이 量을 23°C, 756mmHg에서 하이드리이드로 환산하면 5.6544 mmole하이드리이드에 해당한다. 이 값은 파라-메톡시벤즈알데히드에 대해서 0.565 당량이 된다. 이 값을 Table 1에 "Hydrogen evolved"로 나타 내었다.

한편 反應후라스크의 두 액체층 가운데 윗 에테르층 2ml를 주사기로 꺼내서 버리고, 아래 물층 4.2ml를 주사기로 꺼내서 이 중 1ml를 2N 황산이든 후라스크에 注入하여 加水分解 시켰을 때 15ml의 水素가 發生되었다. 이 量은 0.5973mmole하이드리이드에 해당한다. 따라서 하이드리이드용액의 전체부피 42ml에 대해서는 25.087mmole 하이드리이드에 해당된다. 그러므로 처음에 사용한 전체 하이드리이드 40.1386mmole에서 위의 값을 제하면 15.0516 mmole 하이드리이드가 反應하는 동안 소비된 것이다. 이 값은 파라-메톡시벤즈알데히드에 대해서 1.505당량에 해당한다.

이 값을 Table 1에 "Hydride used"로 나타 내었다. 한편 이 가운데 反應하는 동안 水素로 發生한 "Hdrogen evolved"값을 제한 0.940 당량이 還元에 쓰인 것이며 이 값을 Table 1에 "Hydride used for reduction"으로 나타 내었다.

이와 같은 方法으로 각 시간마다 측정하여 Table 1에 綜合하였다.

Table 1. Two Phase Reduction of some Derivatives of Benzaldehyde in Organic Solvents with Alkaline Aqueous Sodium borohydride at Room Temperature.

Compound ^{a,b)}	Time (hr)	Hydrogen evolved ^{c,d)}	Hydride used ^{e)}	Hydride used for reduction ^{e)}
P-Methoxy benzaldehyde	1.00	0.57	1.51	0.94
	2.00	0.57	1.61	1.04
	3.00	0.57	1.68	1.11
	6.00	0.57	1.68	1.11
P-Dimethylamino benzaldehyde	1.00	0.28	1.17	0.89
	3.00	0.36	1.34	0.98
	4.00	0.39	1.51	1.12
	6.00	0.39	1.51	1.12
O-Nitrobenzaldehyde ^{e)}	1.00	0.18	1.23	1.05
	3.00	0.18	1.23	1.05
m-Nitrobenzaldehyde ^{e)}	1.00	0.18	1.23	1.05
	3.00	0.18	1.23	1.05
P-Nitrobenzaldehyde ^{e)}	1.00	0.08	1.15	1.07
	3.00	0.08	1.15	1.07

a) 10m moles of compound(20ml of 0.5M solution) was reduced with 10.04m moles of sodium borohydride in 42ml of 0.25 M sodium hydroxide aqueous solution

b) in ether solvent

c) m moles per m moles of compound

d) Hydrogen evolved on reduction mixture minus hydrogen evolved from blank

e) in benzene solvent

Preparative scale의 2液相還元

파라-메톡시벤즈알데히드; 250ml 반응 후라스크에 0.2389M 알칼리성 수소화붕소나트륨 용액 126ml(30.1040mmole)의 수소화붕소나트륨, 즉 120.4158mmole 하이드라이드에 해당을 넣고 0.5M 파라-메톡시벤즈알데히드-에테르용액 60ml(30mmole)을 주사기로 취하여 반응후라스크의 고무마개를 통해서 注入하여 3시간동안 교반한다음 2N의 황산용액 10ml을 注入하여 加水分解시켰다.

이 反應物을 비이커에 옮겨 1M탄산나트륨용액으로 中和시킨후 분별깔대기에 옮겨 에테르층을 分離해 내고 다시 50ml의 에테르로 두번 抽出하여 합한 다음 무수황산마그네슘을 넣어서 24시간동안 脫水하였다. 이것을 걸른 다음 에테르를 증발시키면 기름상태의 파라-메톡시벤질알코올이 얻어지며 16°C以下로 냉각하니 고체가 되었다. (lit¹¹ F.P 16°C) 수득율은 95%, 3.89g을 얻었다.

파라-디메틸아미노벤즈알데히드; 위와 同一한 방법으로 알칼리성 수소화붕소나트륨 126ml(30.1040mmole)에 파라-디메틸아미노벤즈알데히드(0.5M 에테르용액)를 가하여 6시

간동안 반응시킨 다음 2N 황산으로 加水分解시켰다. 이것을 비이커에 옮겨 1M 탄산나트륨으로 中和시킨 다음 에테르를 증발시켰다. 남은 수용액을 얼음과 염화나트륨이 든 용기에서 -5°C 로 냉각시키면 침전이 생긴다. 이것을 감압 여과하여 다시 100ml의 에테르에 용해시켜 무수황산마그네슘으로 24시간동안 말린 다음 여과하여 모액을 증발시키면 파라-디메틸아미노벤질알코올이 3.7840g(수득율 85%) 얻어졌다. m.p 67°C (lit¹² 68~70°C)

파라-니트로벤즈알데히드와 오르토-니트로벤즈알데히드; 위와 같은 방법으로 각각 63ml (15.7mmole) 수소화붕소나트륨용액을 반응후타스크에 넣고 0.5M 파라-니트로벤즈알데히드-벤젠용액과 오르토-니트로벤즈알데히드-벤젠용액을 각각 60ml(30mmole)을 넣어 환원시킨 다음 2N 황산 15ml을 가해서 加水分解시켰다. 이 용액을 분별갈대기에 옮겨 벤젠층을 分離해 낸 다음 물층을 다시 에테르 20ml씩 가해서 두번 抽出하였다. 이 抽出液을 합해서 벤젠과 에테르를 증발시킨 다음 얻어진 結晶을 알코올에서 再結晶 하였다.

오르토-니트로벤질알코올 m.p 74°C (lit¹³ 74°C), 수득율 94%, 4.25g을 얻었으며 파라-니트로벤질알코올 m.p 96°C (lit¹³, 96~7°C), 수득율 91%, 4.132g을 얻었다.

메타-니트로벤즈알데히드; 위와 같은 방법으로 가수분해하여 얻어진 물층을 농축시켜 結晶을 얻고 에테르에 다시 용해시켜 무수황산마그네슘을 가해서 24시간 건조 시켰다.

이것을 여과하여 모액을 농축시키고 염화나트륨-얼음용기에서 -5°C 로 냉각시키면 침전이 얻어진다. 이것을 신속하게 감압 여과시키면 메타-벤질알코올 m.p 29°C (lit¹³, 30.5°C) 수득율 85%, 3.86g을 얻었다. 이 實驗結果는 Table 2에 綜合하여 나타 내었다.

Table 2. Reaction Condition and Yields on Two phase Reduction

Compound ^{a)}	Ratio of reactants, hydride Compound in m mole	Reaction Condition	Time (hr.)	M.P., alcohol obtained	Yield isolated (%)
P-Methoxy benzaldehyde	4:1	Room Temp	2.00	16°C	95
P-Dimethylamino benzaldehyde	4:1	"	4.00	67°C	85
O-Nitrobenzaldehyde ^{b)}	2:1	"	1.00	74°C	94
m-Nitrobenzaldehyde ^{b)}	2:1	"	1.00	29°C	85
P-Nitrobenzaldehyde ^{b)}	2:1	"	1.00	96°C	91

a) reacted in ether

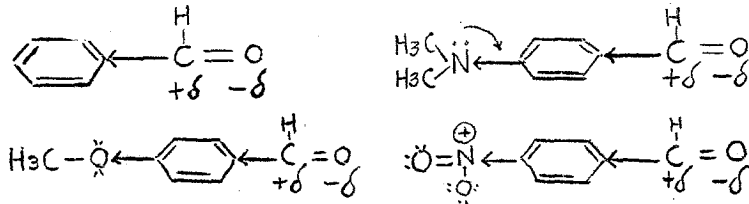
b) reacted in benzene

III. 結果 및 考察

벤즈알데히드를 2液相還元 시켰을 때 12時間에還元되어 벤질알코올이 되었는데⁸ 反해서 니트로유도체, 메톡시유도체 및 디메틸아미노유도체들은 알데히드기만을 신속하게 해당하

는 알코올로 選擇還元되는 結果를 보였다.

디메틸아미노벤젠과 메톡시벤젠에서 디메틸아미노기와 메톡시기의 벤젠핵에 미치는 I 및 M효과는



-I; $\ddot{N}R_2 < \ddot{O}R \cdots$ (1) + M; $\ddot{N}R_2 > \ddot{O}R \cdots$ (2)이며 이 두 効果의 結果가 공액계에 있는 카르보닐탄소의 電子密度에 영향을 미칠 것인데 +M效果가 우세하다면 벤젠핵에 고리 活化를 주게 되어 카르보닐탄소에 電子密度를 증가시키는 結果가 되어 친핵제의 공격을 分離하게 할 것이며 反對로 -I效果가 우세하다면 벤젠핵에 고리 非活化를 주게 되어 카르보닐탄소에 電子密度를 감소시켜 친핵제의 공격이 용이하여 질 것인데 本 實驗의 結果는 큰 差異는 없으나 파라-메톡시벤즈알데히드의 還元이 파라-디메틸아미노벤즈알데히드보다 빨랐으며 -I效果가 +M效果보다 우세한 結果를 보여 주고 있다.

니트로벤즈알데히드; 니트로벤즈알데히드들은 니트로기의 -I 및 -M效果의 합도효과 때문에 카르보닐탄소에 電子密度를 아주 적게 감소시킬 것 임으로 친핵제의 공격이 아주 용이하여 질 것인데 本 實驗 結果도 어느 이성질체이든지 간에 아주 빠르게 환원 되었다.

IV. 結 果

本 實驗을 통해서 니트로, 메톡시 및 디메틸아미노기를 갖는 벤즈알데히드유도체를 환원제인 알칼리성 수소화붕소나트륨水溶液에 의해서 2液相還元을 시켜서 그 選擇性에 관해 알아보았다.

니트로벤즈알데히드의 경우는 니트로기는 그대로 있고 카르보닐기가 환원되었고 메톡시벤즈알데히드는 2시간에 카르보닐기만, 디메틸아미노벤즈알데히드는 4시간에 카르보닐기만 환원되는 選擇性을 보였다. 따라서 本 研究의 結果 水素化金屬錯體인 수소화붕소나트륨은 카르보닐기를 환원시키는 選擇性을 얻었다.

앞으로 여러가지 水素化金屬錯體를 合成하여 還元劑로서 그 特性을 이용함과 同時に 알맞는 溶媒를 선정하여 좋은 研究가 있으리라 믿는다.

考考文獻

1. H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoekstra and L.R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 199 (1953).
2. A.E. Finholt, A.C. Bond, Jr., and H.I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1199 (1947)
3. H.C. Brown and H.M. Hess, *J. Org. Chem.*, **34**, 2206 (1969)
4. W.R. Jackson and A. Zurqiyahi, *J. Chem. Soc.*, **52**, 80 (1965)
5. H.C. Brown and J. Muzzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2811 (1966)
6. H.C. Brown and H.R. Deck, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5620 (1965)
7. N.G. Gaylard, "Reduction with complex Metal Hydrie", Interscience Publichers, New York, 1956.
8. Jin soon chung, *J. Korean. Chem. Soc.*, **15**, 117 (1971)
9. Jin soon chu^g, *J. Korean. chem. soc.*, **18**, 363 (1974)
10. Jin soon chung, *J. Natural Science, Chonnam National University*, **6**, 77 (1975)
11. Merck Index, 8th Ed, Merck & Co., Inc., 1972
12. 化學大辭典編集委員會編 "化學大辭典" 4卷, 共立出版社, p.1506 (1964)
13. Hand Book of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., 1974

Two Phase Reduction of Some Derivative of Benzaldehyde with Alkaline Aqueous Sodium Borohydride at Room Temperature.

Man-Tae Chung, Heui-Suk Ham*

Dept. of Food and Nutrition

*Dept. of Radiological Technology**

Gwang-Ju Health Junior College

>Abstract<

Two phase reduction of methoxy, dimethylamino and nitro derivatives of benzaldehyde were reduced with alkaline aqueous sodium borohydride solution at room temperature.

Three nitro isomers of benzaldehyde have been rapidly to nitro-benzylalcohol within 1 hr, but p-methoxy benzaldehyde has been reduced moderately to methoxybenzylalcohol within 2hr., and p-dimethylaminobenzaldehyde has been reduced slowly to p-dimethylaminobenzylalcohol within 4hr. under the reaction condition.