

4-Nitroazoxybenzene 에 관한 研究(第1報)

4-Nitroazoxybenzene 의 α - 및 β -異性體의 分離와 U.V. Spectrophotometry 에 의한 그 構造研究

韓治善 · 尹炳曦 · 李赫九

(1963. 6. 26 受理)

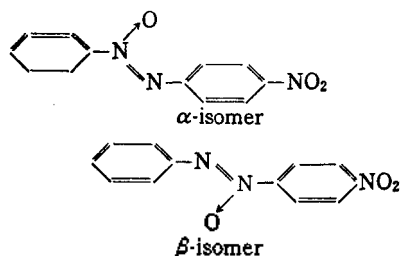
Study of 4-Nitroazoxybenzenes(Part I)
Separation of the Isomers of 4-Nitroazoxybenzenes and their
Structure Study by U.V. Spectrophotometry

By Chi Sun Hahn,* Byung Hi Yun** and Hyuk Koo Lee***

The α - and β -isomer of 4-nitroazoxybenzenes have been separated by liquid chromatography and their U.V. spectra were examined. The $n \rightarrow \pi^*$ transition band of the compounds did not appear, likewise the cases of other compounds of the series. Transition bands of the new isomer were as usual as those of other azoxy-compounds, whereas the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band of the other isomer which is reported in the literature shown peculiar hypsochromic shift and hypochromic effect. From the spectroscopic point of view it is very likely that the new isomer (m.p. 184-5°C) is α -isomer and the other one (m.p. 152°C) is β -isomer contrary to the literature.

緒 論

Azoxybenzene 置換體들이 鹽基性 및 그 化合物들의 強酸溶液中에서의 轉位反應等에 관한 筆者의 一連의 研究와 連關하여 本研究室에서는 4-nitroazoxybenzene 의 두개의 位置異性體 即 azoxy group 中の 酸素原子가 NO_2 置換基에서 부터 먼 窒素原子에 Semi-polar bond 로 結合되어 있는 α -異性體와 또 反對로 가까운 窒素原子에 結合되어 있는 β -異性體의 合成 및 分離가 切迫한 問題이었다. 文獻¹⁾에 의하면 α -異性體의 融點은 152°



이고 β -異性體의 그것은 148° 로 報告되어 있어서 融點

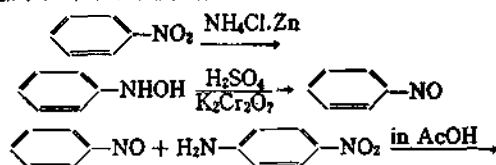
* ** Department of chemistry, Yonsei University

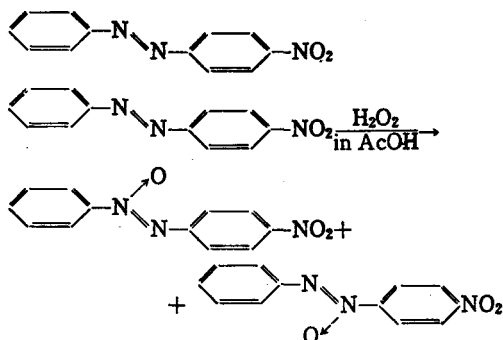
*** Army Research and Testing Laboratory, R. O. K.

차가 4° 밖에 안되는 두 異性體의 分離는 至難의 일이었 으며 거듭된 여러 實驗段階에서 152°의 異性體를 分離하 는데 成功하였을 뿐 148°의 融點을 가진 文獻上的 β -異性體는 分離하지 못하였다. 그러나 上記 數次에 걸친 實驗에서 筆者들은 148°의 融點을 나타낸다는 異性體대신 그 融點이 185~6° 인 化合物를 分離하였다. 이와 같은 實驗結果는 上記 文獻의 眞否를 가린다는 點뿐만이 아니라 本研究室에서 分離한 化合物가 4-nitroazoxybenzene 의 한개 isomer 인지 그리고 또한 그것의 構造를 究明 한다는 點에 있어서 興味있는 問題이며 또한 4-nitroazoxybenzene 의 U.V. spectra 에 관한 研究가 詳細하 지 못하다는 點에 비추어 이 問題를 分光化學的인 方法에 의하여 추궁하였다.

實 驗

1) 化合物——4-Nitroazoxybenzene 은 아래의 같은 反應式에 따라서 合成하였다.

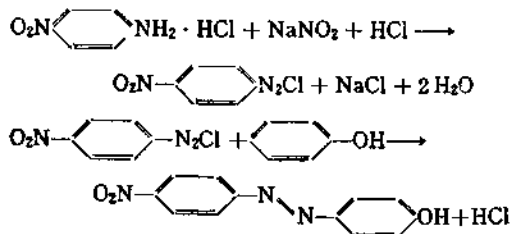




Nitrosobenzene.²⁾—Nitrobenzene 40 g. (ca. 1/3 mole)과 1 liter 의 물에 溶解시킨 25 g.의 NH_4Cl 의 混合物에 約 60 g.의 亞鉛粉末을 攪拌시키면서 反應液의 溫度가 85°를 넘지 않게끔 部分的으로 加한後 계속 攪拌하여 그 溫度가 50~55°에 達하면 그 溶液을 걸르고 酸化亞鉛의 殘滓는 濾는 물로 씻었다. 濾液과 이 洗滌液의 합한 것에 充分히 많은 水를 넣어서 그 液의 溫度를 零下로 유지시키면 phenylhydroxyl amine의 浮遊結晶이 생긴다. 이것을 冷却된 120 ml.의 진한 硫酸 溶液을 注加하고 다시 水를 넣어서 冷却시킨 다음 氷冷시킨 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液을 注加하면 진한 靑색으로 急變하는데 이것을 冷却시키면 靑色 沈澱이 얻어진다. 濾러서 물로 씻은 다음 水蒸氣蒸溜로 分離하면 淡綠白色의 nitrosobenzene의 結晶이 얻어진다. 收率 26%.

4-Nitroazobenzene³⁾과 **4-nitroazoxybenzene**⁴⁾— 위에서 얻은 14 g.의 nitrosobenzene의 當量에 相當하는 精製된 4-nitroaniline(Merck 製品) 18 g.의 大部分을 50 ml.의 氷醋酸에 溶解시키고 未溶解部分은 若干의 ethanol(95%)을 注加하여 加溫함으로써 完全히 溶解시켰다. 여기에 nitrosobenzene의 水醱酸溶液을 한번에 注加하였으며 coupling의 完結을 위하여 3時間 reflux 시켰다. 冷却後 물을 加하여서 4-nitroazobenzene의 沈澱生成을 促進시켜 그것을 濾른 다음 加溫으로 因하여 派生된 tar狀의 分解生成物을 Alumina吸着과 濃過로 分離하였다. 粗生成物은 50% ethanol 水溶液으로 7回 再結晶하였다. 赤褐色의 粒狀結晶, m.p., 133~5°, 收率 60%. 精製된 15 g.의 4-nitroazobenzene의 水醱酸溶液에 約 30 ml.의 30% 過酸化水素를 加하여 5時間 reflux 하였다. 冷却하여 얻어진 沈澱과 또 濾液에 물을 注加하여 生成된 沈澱을 합하여 氷冷水로 中性을 나타낼 때 까지 (pH paper로 試驗) 씻고 이것을 ethanol로 再結晶하여 4-nitroazoxybenzene의 α, β 異性體의 混合物을 얻었다. 混合物으로서의 收率 約 65%.

4-Hydroxy-4-nitroazobenzene.⁵⁾—이 化合物은 아래의 反應式에 따라서 合成하였다.



反應溫度는 0°, 粗生成物은 20% ethanol 水溶液으로 一定한 m.p.(213°)가 얻어질 때 까지 再結晶하였다. 赤色의 粉末結晶, 收率 80%.

2) 4-nitroazoxybenzene의 α, β 異性體의 分離— 위에서 얻은 α, β -4-nitroazoxybenzene의 混合物을 benzene에 溶解시키고 이것을 Al_2O_3 (Merck 製 No. 1076)吸着劑를 사용한 chromatography column에 develop시켰더니 上下 두 fraction으로 分離되었다. 下層을 benzene으로 elute하여 分離한 다음 그것을 蒸溜濃縮하여 얻어진 結晶을 acetone으로 4回 再結晶하였다. 黃色 針狀結晶, m.p. 184~5°(以下 化合物 A로 指稱). Chromatography column의 上層은 methanol로 elute하여 濃縮하였고 再結晶도 methanol로 하였다. 淡褐色 粒狀結晶, m.p. 152~3°(以下 化合物 B로 指稱). 이 分離는 數次 되풀이 하였으나 같은 結果만 을 얻었고 m.p. 148°의 異性體는 얻지 못하였다. Benzene 대신 ethanol로 develop하고 또 그것으로 elute했을 때 上記化合物 A의 融點은 182°, 이것들 두 化合物의 混合融點은 sharp하게 183°이었고 또 그다지 크게 降下하지 않았다.

3) U. V. Spectra의 測定.—測定에는 Shimadzu model QR-50 spectrophotometer를 사용하였다. 溶媒는 99.5% 一級 試藥用 ethanol을 그대로 사용하였고 cell은 1 cm.의 silica 및 glass cell을 共用하였다. 測定溶液은 各各 10^{-3} M stock solution을 調製한 後 1:10 및 1:5 稀釋法에 의하여 10^{-4} M 또는 2×10^{-5} M 溶液으로 만들어 사용하였다.

結果 및 考察

文獻¹⁾에 報告되어 있지 않은 上記 A化合物이 α 異性體이나 또는 β 異性體이나의 問題에 들어가기 전에 먼저 이것이 果然 azoxy 化合物이나 아니냐의 問題에서부터 檢討할 必要가 있다. 萬一 이것이 azoxy 化合物이 아니고 어떤 다른 것일 경우에 생각할 수 있는 化合物은 (a) 未反應의 4-nitroazobenzene (b) starting material로 사용한 p-nitroaniline 또는 (c) Wallach 轉位反應²⁾에 의하여 얻어질지도 모르는 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene의 세가지 경우를 생각할 수 있다. 化合物

物 A 의 U.V spectrum(Fig. 1-a)을 檢討하여 보건데 A 가 azo系化合物이라면 우선 380 m μ ~450 m μ 領域에서 나타나야 할 $n \rightarrow \pi^*$ transition band 가 Fig. 1-a 에는 全然 없다. 이것은 azoxy-group $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ \text{N}^+ \\ | \\ \text{N}^- \end{array}$ 의 두개 窒素原子들 中의 하나에 있는 lone pair 電子들은 $\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^-$ 의 semi-polar bond 의 窒素原子가 가진 (+) charge 로 因하여 그 자리에 牽制를 받아서 $n \rightarrow \pi^*$ transition band 를 表示하지 못한다는 筆者의 研究⁸⁾ 및 Gore 와 Wheeler 의 報告⁹⁾에 의하여 確認되어 있는 事實과 一致하고 있다. 이것에 反하여 4-nitroazobenzene 의 U.

V spectrum(Fig. 1-b)에서는 azo化合物 系列의 다른 置換體에서와 같이 $n \rightarrow \pi^*$ band 를 428 m μ 에서 나타내고 있으며 더욱이 特異한 事實은 같은 系列의 다른 어떤 置換體에서도 볼 수 없으리만큼 그 $n \rightarrow \pi^*$ band 가 強한 intensity 를 보여준다는 點이다. 이와같은 顯著한 hyperchromic effect 는 NO_2 group 의 強한 electron withdrawing 에 基因하는 lone pair electron 들의 excitation frequency 의 增加에 緣由하는 것이다. 4-Nitroazobenzene 은 이와 같이 特異하리 만큼 強한 $n \rightarrow \pi^*$ transition band 를 나타내는데 反하여 全然 $n \rightarrow \pi^*$ band 를 보여주지 않는 A 化合物을 azo-group 의 化合物이라고 할 수는 없다. 더욱이 main band 인 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band 에서 4-nitroazobenzene 의 λ_{max} 가 334 m μ 인데 反하여 A 化合物의 그것이 344 m μ 으로 bathchromic shift 를 하고 있으며 또한 若干 higher intensity 의 hyperchromic effect 를 나타내고 있다는 事實은 A 化合物이 $\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^-$ bond 의 存在로 因하여 azo-group 系列化合物보다는 餘分の 共鳴構造를 가졌음을 證明하여 주며 이것은 前記 研究結果^{8,9)}와 더불어 A-化合物이 決코 azo 系列 化合物이 아니라는 斷定을 立證하여 주는 또 하나의 結果이라 할 수 있다. 'A \rightarrow H' transition band 가 置換基이나 azo, azoxy 等の coupling group 의 性質에 影響을 받지 않는다는 事實¹⁰⁾에 비추어 이 두가지 化合物들의 'A \rightarrow H' 의 λ_{max} 가 各 278 m μ 및 273 m μ 과 같이 類似하다는 것은 조금도 놀랄 것이 못되며 上記 斷定에 아무런 異論을 가져올 수는 없다. p-Nitroaniline 및 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene 의 spectra (各 Fig. 2-a 및 Fig 2-b)를 보건데 다 같이 intense 한 $n \rightarrow \pi^*$ transition band 가 375 m μ 과 383 m μ 에 나타나며 hypsochromic shift 를 보여주고 있다. 이들 spectra 를 A-化合物의 그것 (Fig. 2-c, Fig. 1-a 와 同一한 것)과 比較하여 보건데 A-化合物에서는 $n \rightarrow \pi^*$ 가 400 m μ 보다 短, 長波長 어느 領域에서든 全然 나타 나지 않고 있다. 이제 여기에 p-nitroaniline 의 λ_{max} 375 m μ 과 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene 의 λ_{max} 383 m μ 의 band 들이 $n \rightarrow \pi^*$ 가 아니고 $\pi \rightarrow \pi^*$ band 에 該當하고 A-化合物의 그것 이 344 m μ 에 나타난 것이 아닐까 하는 의

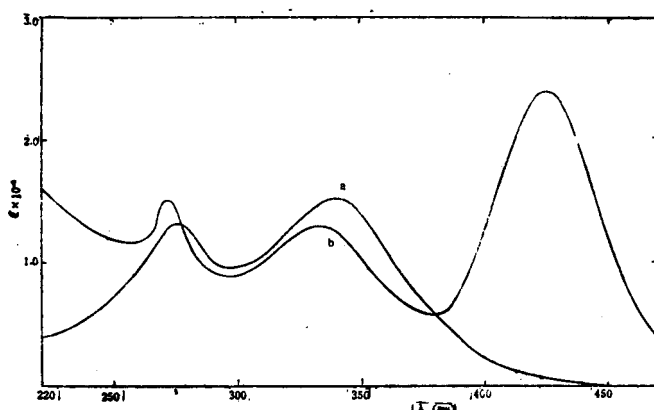


Fig. 1 U.V. Spectra of (a). A-Compound(m.p. 184~5°C) in EtOH(99.5%); (b). 4-Nitro azobenzene in EtOH(99.5%)

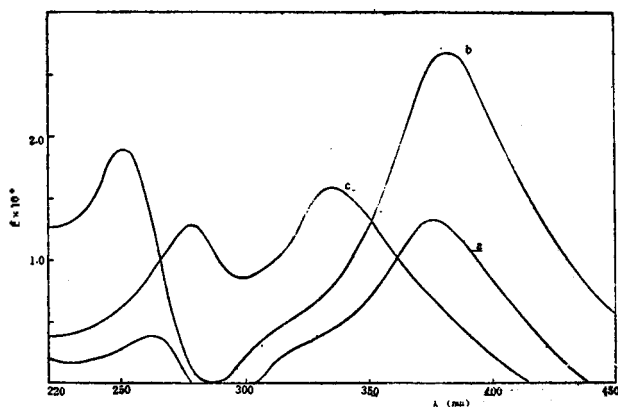


Fig. 2 U.V. Spectra of (a). p-Nitro aniline; (b). 4-Hydroxy-4-Nitro azobenzene; (c). A-Compound. Solvent; 99.5% EtOH.

문이 생기지만 이 점은全然 問題가 못 된다. 왜냐하면 p-nitroaniline 에서는 NH_2 group 의 窒素原子가 가지는 lone pair 가 NO_2 group 의 強力한 electron withdrawing effect 로 delocalize 하여 이루어진 transition band 이며 benzene ring 自體內의 π electron 의 excitation 은 이미 'A'→'H' band 로 $\lambda_{\text{max}}=261 \text{ m}\mu$ 에서 나타나고 있다. 그러나 nitro group 가 가지고 있는 π electron 의 excitation 에 起因하는 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition 이 全然 없다가는 할 수 없을 것이며 어느 程度의 variation 이 있을 것이 豫想되는 바이다. 이것은 Fig. 2-a)를 詳細히 檢討하여 본다면 $305 \text{ m}\mu \sim 315 \text{ m}\mu$ 領域에서 極히 弱하고 broad 한 band 가 若干 나타나 있음을 볼 수 있다. 이것이 곧 置換基의 影響을 받지 않는 'A'→'H' transition 以外의 NO_2 基에 緣由하는 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition 에 該當하는 band 이며 이것이 intense 한 $n \rightarrow \pi^*$ band 에 submerge 當하고 있음을 볼 수 있다. 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene 의 spectrum (Fig. 2-b) 에서도 $\pi \rightarrow \pi^*$ band 가 $310 \text{ m}\mu \sim 330 \text{ m}\mu$ 領域에서 intense 한 $n \rightarrow \pi^*$ band 에 submerge 當하여 weak 하고 broad 하게 起伏되어 있으며 두개 benzene ring 自體의 π electron 의 excitation 은 'A'→'H' 로 $252 \text{ m}\mu$ 에서 peak 를 보여 주고있다. Fig. 2-a, Fig. 2-b 에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 가 submerge 當하고 있다는 점은 4-nitroazobenzene 의 spectrum (Fig. 1-b)를 檢討하여 보면 $334 \text{ m}\mu$ 에서의 $\pi \rightarrow \pi^*$ band 가 $428 \text{ m}\mu$ 의 $n \rightarrow \pi^*$ 에 比하여 엄청하게 甚한 hypochromic effect 를 받고 있다는 또 하나의 事實으로서 立證되는 바이며 Fig. 2-a, b 의 'A'→'H', $\pi \rightarrow \pi^*$ 및 $n \rightarrow \pi^*$ band 全部가 A-化合物

의 그것들에 比하여 거의 規則的으로 hypsochromic shift 를 나타 내고 있다. 이와같은 모든 spectroscopy 의 諸事實들은 A-化合物이 上記 세가지 可能性의 어느 것에도 該當되지 않고 azoxy 化合物에 屬함이 없다는 것을 立證하여 준다. 이와같은 立證을 한층 더 確固하게 하여주는 決定的인 事實은 文獻上에 α -4-nitroazoxybenzene 으로 報告되어 있는 融點 152° 의 化合物(B-化合物)의 spectrum (Fig. 3-b)을 A-化合物의 그것 (Fig. 3-a, Fig. 1-a 와 同一한 것)과 比較함으로써 얻어진다. 卽 B-化合物의 spectrum 에서도 $n \rightarrow \pi^*$ transition band 는 $380 \text{ m}\mu$ 以上の 長波長의 모든 領域에서 全然 볼 수 없다는 점이며 A-化合物의 spectrum 이 文獻上에 이미 報告되어 있는 azoxy 系列 全部의 化合物들의 spectra 와 共通된 點을^{8,9)} 가지고 있다는 事實로 미루어 A-化合物

Table I Absorption Maxima and its Absorption Coefficients of 4-Nitroazoxybenzenes and the Compounds Cited**

Compounds	'A'→'H'		$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\text{max.}}$ ($\text{m}\mu$)	$\epsilon \times 10^4$	$\lambda_{\text{max.}}$ ($\text{m}\mu$)	$\epsilon \times 10^4$	$\lambda_{\text{max.}}$ ($\text{m}\mu$)	$\epsilon \times 10^4$
α -4-Nitroazoxybenzene	278	1.27	344	1.53	—	—
β -4-Nitroazoxybenzene	280	1.08	334	0.65	—	—
4-Nitroazobenzene	273	1.54	334	1.30	428	2.36
4-Hydroxy-4'-azobenzene	252	1.88	Submerged		383	2.68
p-Nitroaniline	261	0.43	Submerged		375	1.56

**Solvent used; 99.5% ethanol

물이 α -, β -의 어느 異性體에 屬하는지는 뒤에 檢討하기로 하되 그것이 azo 系列 化合物임에는 틀림이 없다고 斷定지을 수 있다. 便利를 위하여 以上에서 論議한 化合物들의 U.V. spectra 의 最大吸收波長과 그 吸收係數를 Table I에 收錄하였다

다음은 A-化合物이 4-nitroazoxybenzene 이라면 두개 異性體中의 어느것에 該當하는 것인가 卽 azoxy group 中의 窒素原子가 두개 窒素原子中의 어느 쪽에 binding 되어 있는 異性體인가의 問題이다. U.V. spectroscopy 解釋上 原則的으로 higher order의 resonance hybrid 는 transition energy level 을 depress 시키고 또한 crowding 시키는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 resonance hybrid 는 electron 들을 excite 시키는데 더 적은 energy 를 所要하고 peak

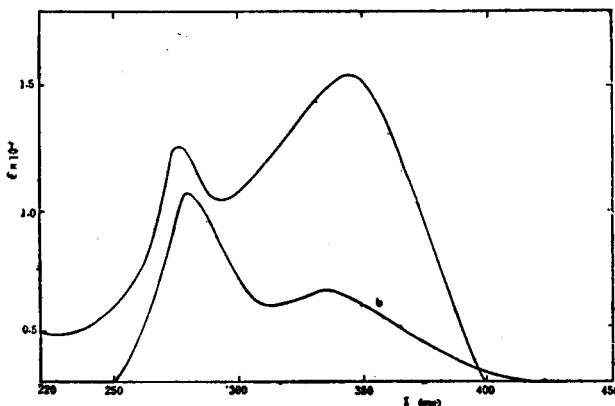
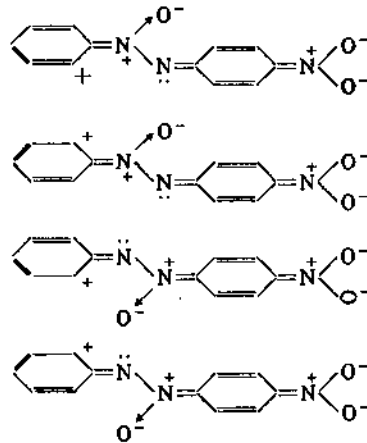
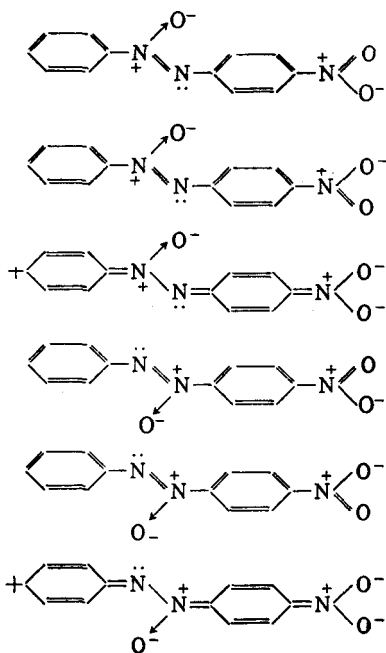


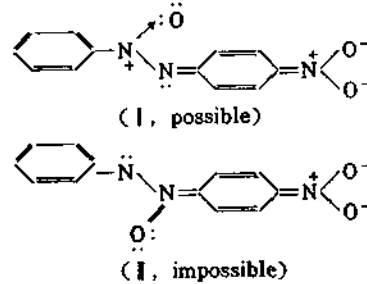
Fig. 3 U.V. Spectra of (a). α -Nitroazoxy benzene (A-Compound); (b). β -Nitroazoxy benzene in 99.5% EtOH.

가 더 짧은 振動數 即 더 긴 波長에서 나타나는 것이며 resonance 構造가 많으면 많을 수록 λ_{max} 는 長波長 쪽으로 bathchromic shift를 한다. 또 energy level의 crowding으로 더 낮은 transition이 可能하게 되고 따라서 absorption band의 intensity가 增大되는 것이다. 이제 A-化合物의 spectrum(Fig. 3-a: Fig. 1-a와 同一한 것)과 文獻上 α -異性體로 되어 있는 融點 152°의 化合物(B-化合物)의 그것(Fig. 3-b)을 比較하여 보건데 化合物 A와 B의 'A' \rightarrow 'H' band의 λ_{max} 가 各各 278 $m\mu$ 및 280 $m\mu$ 으로 거의 同一 波長에서 peak가 나타나 있으며 또한 各各의 吸光係數는 1.27×10^4 및 1.08×10^4 으로서 같은 order이며 그다지 큰 差異를 보여주지 않고 있는데 反하여 main band인 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition에서는 A-化合物의 λ_{max} 가 344 $m\mu$ 이고 B-化合物의 그것이 334 $m\mu$ 으로서 A-化合物의 $\pi \rightarrow \pi^*$ band가 10 $m\mu$ 의 bathchromic shift를 하고 있다. 더욱이 特異한 事實은 A-化合物의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 가 크게 hyperchromic effect를 나타내어 吸光係數가 增大하고 있음에 비하여 B-化合物의 그것은 顯著한 hypochromic effect를 나타내고 있다는 점이다. 이것은 上述한 바 原則에 비추어 볼 때 A-化合物이 B-化合物보다 더 많은 共鳴構造를 가질 수 있다는 것을 意味하여 주는 것이 된다.

이제 A 및 B의 共鳴構造를 檢討하여 보건데 A, B의 어느 것이 α -, β -異性體이건 아래의 共鳴構造들은 다 可能 가질 수 있다.



그러나 다음의 두가지 共鳴構造 (I) 및 (II)中 β -異性體는 (II) form을 가질 수 없다.



따라서 (I)과 같은 共鳴構造를 餘分으로 가지는 異性體의 U.V. spectrum에 있어서만 bathchromic shift 및 hyperchromic effect를 나타낼 것이다. 그렇다면 結局 Fig. 3-a의 spectrum을 나타내는 化合物 A가 α -異性體 即 (I) form을 가지고 있음에 틀림이 없다. 이것으로서 本研究室에서 分離한 아직까지의 文獻에 未報告의 A-化合物을 筆者들은 α -4-Nitroazoxybenzene 이라고 確認하는 바이다.

結 論

融點의 差가 4° 밖에 안되는 文獻上에서의 α -, β -異性體는 完全한 分離가 안된 것에 起因하는 것 같으며 따라서 두 異性體의 構造도 錯誤인 것으로 認定된다. 筆者들은 4-nitroazoxybenzene의 두개 位置異性體中의 새로운 하나를 分離하여 그것의 U.V. spectra를 解析한 結果 融點 184~5°의 새로운 것이 α -異性體이고 文獻上 α -異性體로 알려져 있는 融點 152°의 것이 β -異性體임을 報告하는 바이다. 古典的인 方法 即 degradation에 의한 이 두 isomer들의 構造決定은 第3報로 미루겠다.

參考文獻

- 1) A. Angeli and D. Bigiavi, *Atti accad. Lincei*, [VI], 5, I, 819(1927).
- 2) G.H. Coleman, C.M. McClosky and F.A. Stuart, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, pp. 668. John Wiley & Sons, Inc., New York(1955).
- 3) C. Mills, *J. Chem. Soc.*, 67, 929(1895).
- 4) W.H. Perkin, *ibid.*, 37, 553(1880).
- 5) C. Kaslow and R. Summer, *Org. Synth.*, 33, 56 (1953)
- 6) Borsche, Müller and Bodenstein, *Ann.*, 472, 215
- 7) (a) O. Wallach, *Ber.*, 13, 525(1880)
(b) O. Bandish and R. Fürst, *ibid.*, 45, 3427 (1912)
(c) C.S. Hahn, *This Journal*, 6, 162(1962)
- 8) C.S. Hahn, *This Journal*, 6, 170(1962)
- 9) P.H. Gore and O.H. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2160(1956)
- 10) H.H. Jaffé, S.J. Yeh and R.W. Gardner, *J. Mole. Spectroscopy*, 2, 120(1958)
- 11) A.E. Gillam and E.S. Stern, *Electronic Absorption Spectroscopy*, Edward Arnold Ltd.(London) 2nd Ed., pp. 80 (1958)