

2, 6 dichloro-4-Nitro Aniline Mercuric Acetate의 합성과 그 藥劑效果에 관한 研究

朝鮮大學校 工科大學 化學工學科

趙 哲 衡 · 申 盛 義

(1969. 11. 18 접수)

Synthesis of 2,6-dichloro-4-Nitro Aniline Mercuric Acetate and Its Pharmaceutical Effects

by

Chul Hyung Cho · Sungeuy Shin

Department of Chemistry, College of Engineering, Chosun University

(Received Nov. 18, 1969)

ABSTRACT

A large variety of weed killers, insecticides, and bactericides on the market today are of almost infinite variety, but their pharmacological effects are different from each other according to the objects to cope with. Therefore, it is hoped that some chemical substance which serves as weed killer, an insecticide, and a bactericide at a same time, should be synthesized, in order to save expense and labor.

I anticipated that the desire would be met by introducing to a molecule the radical which has the three effects. Here, I made an attempt of introducing Cl_2 gas to aniline considering the following respects:

1. Introduction velocity of Cl_2 gas under the varied temperatures and velocities of Cl_2 gas
2. The effect of reaction period under the condition which gives the most satisfactory yield.
3. The actions of catalysts, SbCl_3 , FeCl_3 , and MoCl_5 , and their proportions when a mixture of the three catalysts is used in producing 2,6-dichloro-aniline.

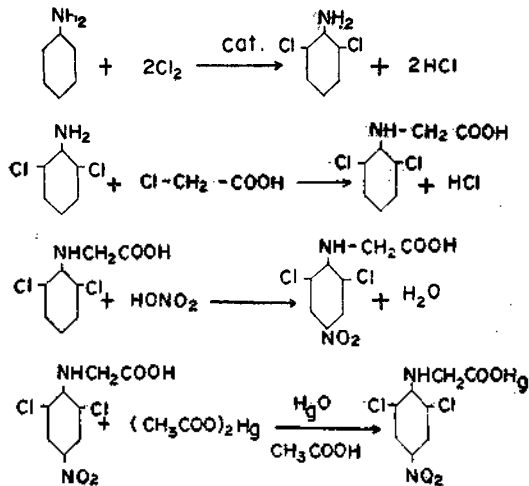
After consideration of above phenomena, the maximum production rate of 79.5% of 2,6-compound was obtained. With the compound I synthesized 2,6-dichloro-4-nitroaniline-mercuric acetate

Investigations of the effects of the compound as weed killer, an insecticide,

and a bactericide showed that the compound, 2,6-dichloro-4-Nitro Aniline mercuric Acetate has a satisfactory herbi-insecti-bactericidal effect.

緒 言

農村近代化는 農産物의 增産과 勞動力의 節約을 爲한 科學的인 營農方法을 爲해 除草 殺虫 殺菌을 할 수 있는 各種 農藥의 合成을 要請하게 되고 各種 農藥의 使用은 때때로 잘못 사용하여 혼돈을 가져오는 事例가 많았다.



筆者는 이런 점 등을 감안하여 除草 殺虫 殺菌의 效果를 同時에 나타낼 수 있는 農藥合成을 構想하고 Aniline에 除草效果를 낼 수 있는 [Cl⁻] [-NH-CH₂COO⁻]基를, 殺虫效果로서 [NO₂⁻]과 [Cl⁻]基를 또 殺菌效果로서 [Cl⁻]과 [NO₂⁻]에 더욱 [-O-Hg] Radical을 導入시켜 除草 殺虫 殺菌의 三重效果를 同時에 갖을 수 있는 2-6 dichloro-4-Nitro-Aniline mercuric Acetate를 다음과 같이 合成하고 이 合成品에 對하여 除草 殺虫 殺菌 效果를 피, 바랭이 강아지풀, 이화명충, 벼일 벌레, 옥도열병, 잎도열병에 對한 效果를, 市販되고 있는 除草劑 殺虫劑 殺菌劑와 비교 검토한 바 滿足할만한 結果를 얻었으므로 이에 報告하는 바이다.

2. 實驗方法

2-1. 試 藥

試藥 및 Catalyst는 市販되고 있는 日本 林純藥 Co.의 一級試藥을 썼고 Cl₂ gas는 市販되고 있는 Bombe의 것을 썼음.

2-2. 實驗方法

[A] Aniline으로부터 2-6 dichloro Aniline의 合成

三口 flask에 Aniline 100gr를 넣고 Bombe로부터 Cl₂ gas를 中間에 manometer를 장치하여 60°C에서 ①無觸媒下에서 60min 동안 各速度로 Cl₂ gas를 導入시키며 Cl₂ gas의 導入速度의 影響을 검토하고 ②또 150ml/min의 速度로 各時間동안 Cl₂ gas를 導入시키며 反應시간의 影響을 검토하였으며 ③觸媒의 影響을 알기 爲하여 SbCl₅ SbCl₃ FeCl₃ FeCl₂ MoCl₅의 各觸媒의 存在下에 60°C에서 150ml/min로 80min 동안 Cl₂ gas를 導入시키고 또 生成率이 좋은 SbCl₅ FeCl₃ MoCl₅를 혼합하여 實驗하였고 또 이들의 組合比를 바꾸어 가장 좋은 組合比를 決定하여 2-6 dichloro Aniline을 合成하고 生成物을 減壓 蒸溜에 의하여 分離精製하였다.

[B] 2-6 dichloro Aniline으로부터 2-6 dichloro Aniline Acetic Acid의 合成

2-6 dichloro Aniline 81gr(0.5 mol)에 monochloro Acetic Acid 94.5gr(1 mol)를 넣고 Water Bath上에서 교반 용융하여 여기에 80gr의 NaOH를 50°C以下에서 添加하고 70~80°C에서 5~6hr 反應시키여 Na 염으로 얻은 다음 鹽 酸酸性으로 하여 과잉의 Cl-CH₂COOH와 HCl를 數回 水洗하여 除去하고 2-6 dichloro Aniline Acetic Acid를 얻는다.

[C] 2-6 dichloro Aniline Acetic Acid로부터 2-6 dichloro-4 Nitro Aniline Acetic Acid의 合成

2-6 dichloro Aniline Acetic Acid 220gr(1mol)를 flask에 넣고 그 外部를 ice로 채워서 5°C로 유지하면서 80.5gr의 HNO₃(S.G.1.11)를 가끔 흔들면서 注入하고 짙은 褐色의 針狀 結晶으로

折出되는 生成物은 Alcohol이나 Acetic Acid에 可溶이므로 再結晶시켜 分離精製한다.

(D) 2-6 dichlo-4 Nitro Aniline Acetic Acid로부터 2-6 dichloro 4-Nitro Aniline Mercuric Acetate의 合成

2-6 dichloro-4 Nitro Aniline Acetic Acid 133 gr(0.5mol)를 Round flask에 넣고 (CH₃COO)₂Hg 159.3 gr(0.5 mol)와 이의 約 5% 程度의 HgO少量의 CH₃COOH를 넣고 Reflux condenser를 장치하고 250°C에서 3hr 反應시키여 未反應物이나 副生物은 CCl₄를 注加교반하여 除去하고 生成物은 鹼性증류에 의하여 分離精製한다.

(3) 實驗結果 및 考察

3-1 Aniline으로부터 2-6 dichloro Aniline의 合成

(A) Cl₂ gas 導入 速度의 영향

Aniline에 Cat를 쓰지않고 다음과 같이 各速度로 60min 동안 Cl₂ gas를 導入시키여 얻어지는 各鹽素化合物의 收率은 Fig.1과 같다.

위의 結果는 2-6 dichloro Aniline의 生成율은

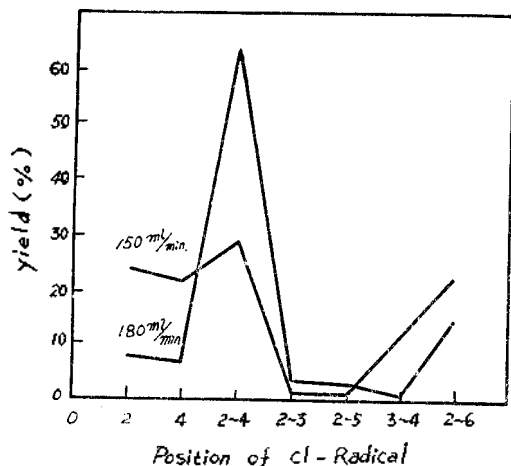


Fig 1. Velocity of reaction when the reaction is occurred without any catalyst, and introduction Velocity of Cl₂ gas and the yield of chlorine compound 위의 結果는 2-6 dichloro Aniline의 生成率은

導入速度가 150ml/min까지는 계속 增加하여 22.4%이였으나 이보다 더 많은 Cl₂ gas의 導入速度는 2-6 dichloro Aniline의 生成率의 減少를 나타내고 있다.

(B) 反應시간의 영향

Aniline에 150ml/min의 速度로 다음의 各時間으로 Cl₂ gas를 導入시키여 얻어지는 各鹽素化合物의 收率은 Fig.2와 같다.

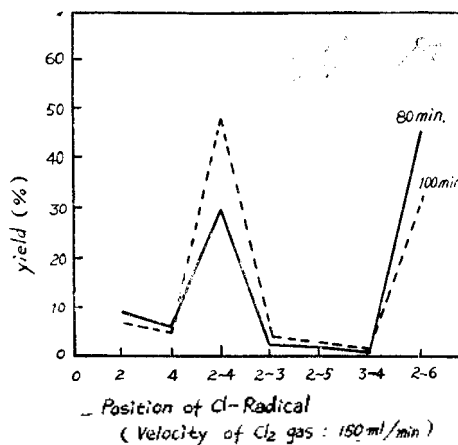


Fig 2. Velocity of reaction when the reaction is occurred without any catalyst, and the yield of chlorine compound

위의 結果는 2-6dichloro Aniline의 生成率이 時間에 따라 增加하고 80min에서 48.0%이였으나 이보다 더 많은 時間이 경과하면 오히려 2-6 dichloro Aniline의 生成率은 減少하고 있음을 알 수 있다.

(C) 觸媒의 영향

Aniline에 150ml/min, 80min 下에서 鹽素化觸媒로 SbCl₃, SbCl₅, FeCl₃, FeCl₂, MoCl₅ 등을 一定量씩 넣고 cl₂ gas를 導入시키여 촉매의 反應位置에 미치는 영향을 考察한 結果 다음 fig. 3과 같다.

위의 結果는 無觸媒의 경우에 比하여 2-6 化合物의 生成率이 增加함을 보았으며 특히 MoCl₅의 觸媒는 2-6 化合物의 生成率에 현저한 增加를 나타내고 있다.

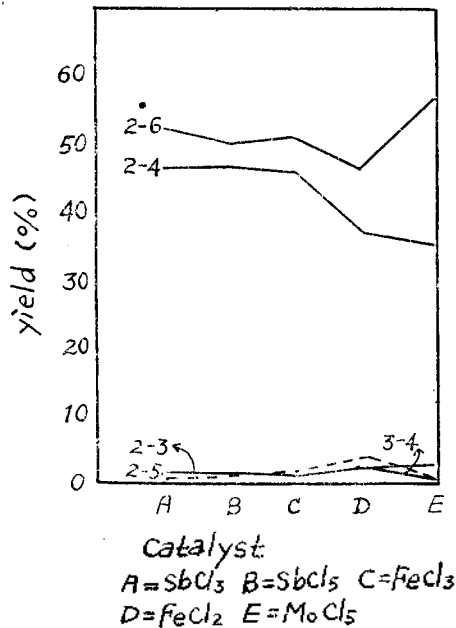


Fig. 3. The production rate of 2-6 dichloro compound when the reaction is occurred with the help of each catalyst.

(D) 各觸媒의 混合比가 2-6 dichloro 化合物의 生成에 미치는 영향

위 [C]의 實驗結果에 따라 좋은 生成率을 갖인 $SbCl_3$, $FeCl_3$, $MoCl_5$ 를 各各 다음과 같이 混合하여 生成率에 미치는 영향을 考察한 결과 다음 Fig. 4와 같다.

위의 實驗結果는 $MoCl_5$ 와 $FeCl_3$ 및 $SbCl_3$ 의 混合은 2-6化合物의 生成率 增加에 현저한 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

(E) 觸媒의 組合化가 2-6化合物의 生成에 미치는 영향

위 (D)의 實驗結果에 따라 $MoCl_5$, $FeCl_3$, $SbCl_3$ 촉매의 組合比가 生成率에 미치는 영향을 考察한 結果는 다음 Fig. 5와 같다.

위의 結果 $SbCl_3$, $FeCl_3$, $MoCl_5$ 를 同時에 混合할 경우 特히 1:1:2의 比로 混合한 觸媒는

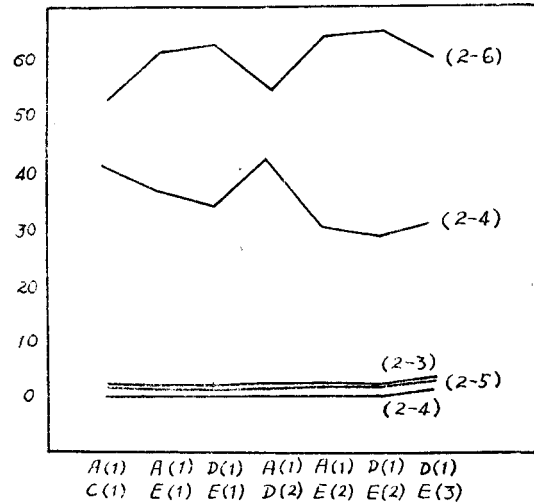


Fig. 4. The production of a mixture of catalyst, and the yield of 2-6 compound.

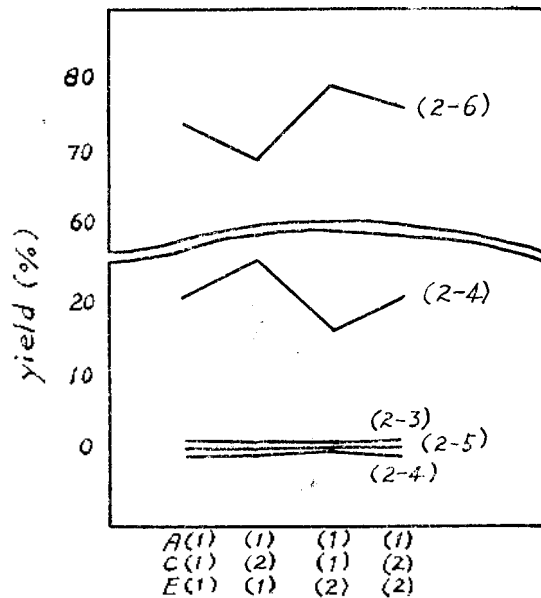


Fig. 5. The production of a mixture of catalyst and the yield of 2-6 compound.

2-6dichloroAniline의 生成率을 80%까지 增加시킬 수 있었다.

(3-2) 2-6 dichloro Aniline 으로부터 2-6dichloro Aniline Acetic Acid의 合成

2-6 dichloro Aniline 에 $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ 를 反應시키고 여기에 NaOH 를 添加하여 Na 鹽으로 하여 溫水에 용해시켜 室溫에서 鹽酸成으로 하고 과량의 $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ 와 HCl 을 數回 除去하고 176gr의 生成物을 얻어 MP 를 측정하여 MP 125°C 의 2-6 dichloro Aniline Acetic Acid를 理論量의 80%의 收率을 얻었다.

(3-3) 2-6 dichloro Aniline Acetic Acid로부터 2-6 dichloro-4 Nitro Aniline Acetic Acid의 合成

위의 實驗에서 얻은 2-6 dichloro Aniline Acetic Acid를 約 5°C 로 維持하면서 HNO_3 (S. G. 1.11)를 滴下하고 (當量보다 15% 過剩) 1hr放置하여 짙은 갈색의 針狀結晶 275gr (理論量의 97%)를 얻었다.

※確認은 2-6 dichloro-4-Nitro Aniline 을 合成하여 이의 理論의 特性值를 확인하고 여기에 $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ 를 作用시켜 위의 實驗方法에서와 같이 정제하여 이의 物理的 特性值와 本合成法으로 合成했던 2-6 dichloro-4-Nitro Aniline Acetic Acid의 物理的 恒數가 同一하므로 確認할 수가 있었다.

物理的 特性 M.P. 191°C

Alcohol Soluble

Crystalline form and color: needles, yellow

(3-4) 2-6 dichloro-4 Nitro Aniline Acetic Acid로부터 2-6 dichloro-4 Nitro Aniline mercuric Acetate의 合成

2-6 dichloro-4 Nitro Aniline Acetic Acid 1mol 에 $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Hg}$ 1mol 과 이의 約 5%의 HgO 에 少量의 CH_3COOH 를 넣고 反應시켰으며 이때 副生되는 有機物이나 未反應層은 CCl_4 를 넣고 약간 교반시켜 줄으로서 위의 有機層에 浮遊하게 되어 쉽게 分離할 수 있어 426gr의 生成物을 얻었다.

生成物은 粘性있는 液體로서 B.P.는 151°C 이다. 이 反應에서 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ 만을 單獨으로 使用했을 때의 收率(32~35%)보다 有機溶媒로서 少量의 CH_3COOH 와 HgO 를 添加하였을 경우는 85%까지의 현저한 收率을 얻을 수 있게 되었다.

(3-5) 除草 殺虫 殺菌效果를 알기 爲하여 다음과 같이 實驗하여 좋은 結果를 얻었다.

(a) 合成品の 除草效果

合成品の 除草效果를 알기 爲하여 논에서 벼와 함께 있는 피와 잡초에 對하여 現在 가장 우수하다고 알려져있는 他除草劑와 比較實驗한 結果는 다음 Table 1 과 같다.

TABLE 1. Comparison of the effects as a weed killer.

식물명	희석도	1/1000	1/1500	1/2000	1/2500
		피	1~2일에 고사	2.5일에 고사	3~4일에 고사
합성품	바랭이	10시간	15시간	20~23시간	30시간
	강아지풀	10~12시간	16시간	25시간	35시간
	피	2~3일에 고사	4~5일에 고사	변화 없음	변화 없음
타계초제	바랭이	15시간	20시간	35~40시간	50시간
	강아지풀	15~17시간	20시간	40시간	60~70시간

Condition : Temp $25\sim 28^\circ\text{C}$, 벼에도 같은 조건을 주었으나 變化 없음.

실험時期 : 벼가 무성하게 分列하는 7월 10일경부터 이삭이 나올무렵 9월 10일까지 약 2개월

(b) 合成品の 殺虫效果

市販되고 있는 藥劑中 우수하다고 알려져 있는 他 殺虫劑와 본 合成品과의 比較實驗한 結果는 다음 Table 2 와 같다.

TABLE 2. Comparison of the effects as an Insecticide

살충제로서의 성능비교(회석물)

약명	이화명충		멸구류 매미충	벼잎벌레
	1 화기	2 화기		
합성품	2000배	1500배	2000배	1500배
E.P.N	1500배	1000배	2000배	1000배

藥劑處理方法: 침적법

Condition ① Temp 25°C

② 침적시간, 침적온도 일정

③ 공시충의 영양상태는 같은 條件下에서 같은 방법으로 사육했으므로 이질무시한다.

실제 사용한 도량을 근사하게 알기 위해 분무법으로 시험한 결과는 다음 Table 3과 같다.

TABLE 3. Insecticidal effect (dipping method) (conc of 1/1500)

공시약제	침 적 시 간(분)					
	2	4	15	20	45	75
분합성품	26	28	57	78	100	
타살충제 (E.P.N)			26	35	57	82

(24시간 후의 살충률)

(C) 합성품의 殺菌效果

실제 도열병에 걸려있는 벼에 여러가지로 살포하여 다음 Table 4와 같은 결과를 얻었다.

TABLE 4. Comparison of the effects as a Bactericide

	무도열병	일도열병
합성품	1800배	1000배
브라에스유제	1000~1500배	1000~1300배

結 論

1. Aniline에서 2-6-dichloro Aniline의 合成

의 最適條件은 60°C에서 Cl₂ gas를 150ml/min의 速度로 80min 동안 導入시키고 觸媒로는 SbCl₅, FeCl₃, MoCl₅를 1:1:2의 比로 組合한 것의 yield가 가장 좋았다.

2. 2-6 dichloro Aniline으로부터 2-6dichloro Aniline Acetic Acid의 合成은 과량의 mono-chloro Acetic Acid를 使用하는 것이 yield가 높았다.

3. 2-6dichloro Aniline Acetic Acid로부터 2-6 dichloro-4 Nitro Aniline Acetic Acid의 合成은 85% 이상의 HNO₃(比重 1.11)를 理論量보다 15% 과잉으로 쓰는 것이 높은 yield를 나타냈다.

4. 2-6 dichloro-4 Nitro Aniline Acetic Acid로부터 2-6 dichloro Aniline mercuric Acetate의 合成은 (CH₃COO)₂Hg를 單獨으로 使用했을 때보다 유기용매와 CH₃COOH 및 HgO를 少量 添加하므로써 合成收率이 좋아짐을 알 수 있었다.

5. 2-6 dichloro-4 Nitro Aniline mercuric Acetate는 除草 殺虫 殺菌效果가 市販되고 있는 다른 農藥보다 좋은 效果를 나타내고 있으며 本合成品이 三重效果를 同時에 갖고 있음을 알 수 있었다.

References

1. 大田楊人: 合成殺虫, 殺菌, 除草劑, 技報堂, 東京, 1957, p. 195~207.
2. 三井哲夫外二人: 農藝化學實驗書第三卷, 産業圖書, 東京, 1968. p1381~1382.
3. 東京大學農藝化學教室: 實驗農藝化學(下) 朝倉書店, 東京, 1969, p582~607.
4. 實驗農藝化學(別), p. 3639.
5. 化學便覽 (2nd Edition) Japan. Chem Soc 1965, p. 1025~1031.
6. A.S.C: Hand Book of Chemistry and Physics 4'th edition 1966~1967, C-89, C-118.
7. H.J.Lucas: Principle and Practics Inorganic Chemistry. 1965, p. 64~65.
8. E.R. Alexander: Principle and Ionic Organic Reactions, 1965, c-5.