

p-Nitrosalicylic Acid의 電解還元에 의한 PAS의 合成과 Polarograph 研究

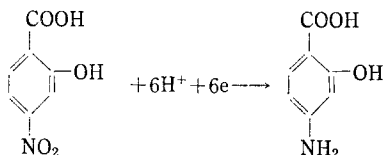
金 俊 容*

Joon Yong Kim : Polarographic Studies on Electrochemical Reduction of *p*-Nitrosalicylic Acid and the Electrochemical Synthesis of *p*-Aminosalicylic Acid.

(Received June 11, 1973)

Abstract—Although a considerable amount of work has been carried out, on the reduction of *p*-nitrosalicylic acid with Pb, Ni, Cu and Hg cathodes, published results do not proceeded the synthesis of *p*-aminosalicylic acid. In order to get the reduction potential and the mechanism of reduction, therefore, the electrode reactions occurring during “polarographic reduction” have been studied more fully. As a result, the author found that *p*-aminosalicylic acid(PAS) can be only produced in a HCl-ethanol solution using Sn cathode with the current density of 4.0 A/dm², at 40-50°.

結核藥인 *p*-aminosalicylic acid(PAS)의 合成에는 여러가지 方法이 있다.¹⁾ 電解還元으로 近藤²⁾ 등은 납을 陰極으로 하여 *p*-nitrosalicylic acid를 鹽酸—alcohol 溶液中에서 溫度 18—22°, $D_A=4.4A/dm^2$ 으로 電解하여 PAS를 製造했다고 報告하고 있다. 芳香族 nitro 化合物의 電解機構는 還元過程에서 nitroso, hydroxylamine의 中間生成物을 거쳐 amine이 된다.³⁾ *p*-Nitrosalicylic acid의 電解還元은 nitro 基의 還元으로 6 電子反應이며, 電解反應式은 다음과 같다.



* Dept. of Applied Chemistry, College of Engineering, Seoul National University, Seoul, K orea.

NO₂基와 COOH基를 同時에 같이 가지고 있을 때는 NO₂基의還元과 同時에 COOH基의電解還원이 일어나게 될 때가 많아, 一般的으로 COOH基를 ester化한 後 電解라는 保護手段을 쓴다.

本 研究에서는 ester化를 하지 않고 約 20%의 鹽酸溶液의 alcohol電解液中에서 *p*-nitrosalicylic acid를 30~50°에서 網狀의 주석을 陰極으로 하여 電流密度 3.4A/dm²의 電解條件으로 約 70%의 收率을 얻었다. 特히 電解還元に 앞서 *p*-nitrosalicylic acid의 polarograph를 檢討한 結果, 比較的 쉬운還元性物質임을 알았으며 電解合成 과정에서의 *p*-nitrosalicylic acid의 迅速한 polarograph測定으로 電解狀態를 考察하였다.

實 驗

原料 및 試藥—原料인 *p*-nitrosalicylic acid는 *p*-nitro-*o*-toluidine으로부터 合成한 것을 methanol로 재결정하여 mp 227°인 것을 使用하였으며, 試藥은 特級 또는 一級試藥을 使用하였다.

Polarograph測定—柳本 PA-102型의 記錄式 polarograph를 使用하고 電位差測定은 橫詞精密級電位差計 D-IB型, 電解槽는 polarograph用 H-型을 使用하여 對極은 飽和 甘汞電極으로 測定하였다.

支持電解液은 Sørensen緩衝液⁴⁾을 使用하였으며 pH值는 東亞電波의 硝子電極으로 測定하였다. 被電解質용액의 調製는 試料 10⁻²mol/l-methanol용액과 緩衝溶液과의 容量比를 1:9로 混合한 後 極大波의 抑制劑로서 G-P gelatin(등전점 4.7 정도) 0.005% 添加하였다. 電解液의 溶存酸素는 KMnO₄, pyrogallol-KOH용액으로 精製한 N₂가스를 約 15分間 通함으로 完全히 除去하였다.

電解測定은 恒溫槽 25±0.3°에서 調節하였으며 使用한 滴水水銀電極의 特性은 pH 9.18에서 水銀柱의 높이를 65 cm로 하고 加電壓을 兩極間에 加하지 않았을 때, $m_{2/3}t_{1/6}=3.12$ 이었다.

電解還元合成—300 ml의 비-카를 電解槽로 하여 圓筒狀 素燒隔膜을 使用, 그 外側을 陰極室, 內側을 陽極室로 하여 교환하면서 개방전해하였다. 使用한 전극은 Sn, Pb, Ni 등을 陰極으로, Ni, PbO₂를 陽極으로 하여, 산성, 중성 및 알카리성에서 각각 실험하였다.

結果 및 考察

p-Nitrosalicylic Acid 및 類似化合物의 Polarogram—芳香族 nitro化合物의 polarograph 연구는 Shikata⁵⁾, Pearson⁶⁾ 또는 Lingane⁷⁾ 등에 依하여 많은 報告가 되어있다. 本 연구는 *p*-nitrosalicylic acid와 제조과정에서 中間體인 化合物로서 ortho 위치에 -NHAc基, -NH₂基를 가진 類似化合物 등이다. 일반적으로 방향족 nitro化合物의還元은 6電子反應

으로, 한 개의 nitro 基를 가졌을 때는 一段波의 polarogram 을 形成한다. pH=1.0, 鹽酸-ethanol 용액중에서 제 1 단파는 $-0.02 \sim -0.05$ V, 제 2 단파는 -0.57 V 로 나타나며, 제 2 단파를 amino 基까지의 電解還元으로 假定한다면 비교적 쉬운 환원성 물질이라고 볼 수 있다.⁸⁾

이들 化合物의 $E_{1/2}$ 은 電解液의 水素이온濃도에 依存하게 되고 다음 Fig. 1 에서 보는 바와 같다. pH 에 대한 依存性은 60 mV 의 變化를 갖는다. 그러나 알카리 용액중에서는 이 變化에 따르지 않는 傾向을 가지게 된다. 이것은 알카리성 용액중에서 nitro 化合物의 分解가 예상된다.

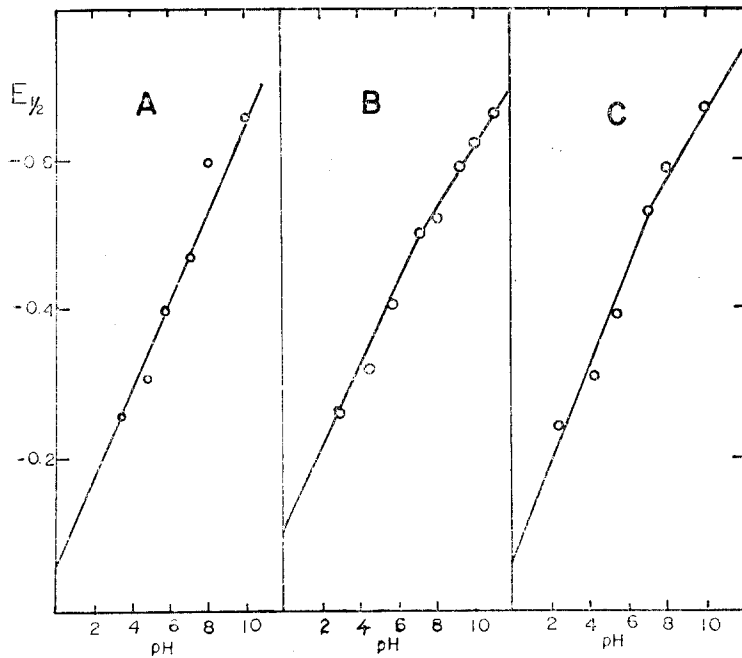


Fig. 1—pH effects on the half-wave potential of nitro compounds.

- A; *p*-nitrosalicylic acid
- B; *p*-nitro-*o*-aminobenzoic acid
- C; *p*-nitro-anthranilic acid

p-Nitrosalicylic acid 의 擴散전류와 濃度와의 比例性은 PAS 製造合成 過程을 관찰함에 있어 대단히 중요하다. 다음 Fig. 2 는 濃度와 波高와의 關係를 pH=7.17 의 電解質용액에서 測定한 結果를 表示한다. 直線性을 나타내며 電解合成中の 未反應 *p*-nitrosalicylic acid 化合物의 定量이 可能하다.

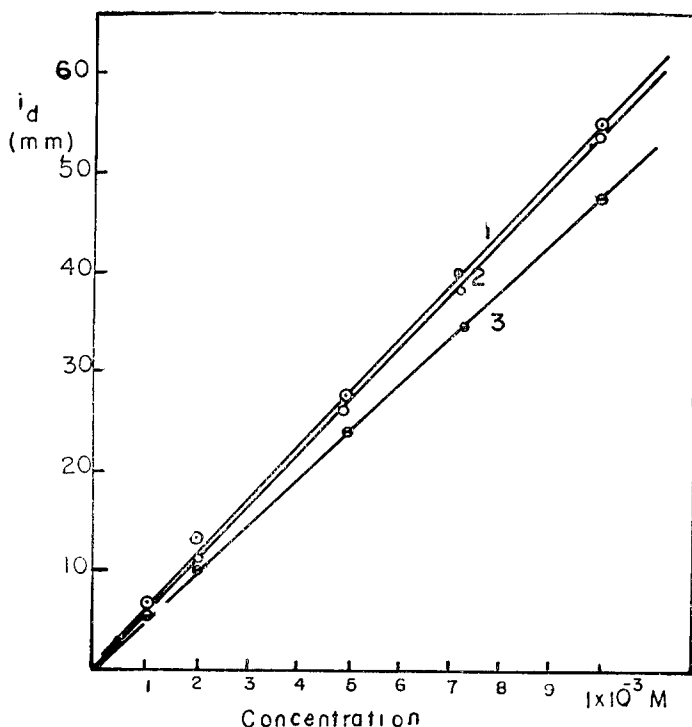


Fig. 2—Relation between concentration and wave height of *p*-nitrosalicylic acid and similar compounds.

- curve 1; *p*-nitrosalicylic acid
 curve 2; *p*-nitro-*o*-amino benzoic acid
 curve 3; *p*-nitro-anthranilic acid.

***p*-Nitrosalicylic Acid 가 Polarogram 에 미치는 Gelatin 添加의 影響**—Gelatin 添加의 polarogram 에 미치는 影響은 支持電解液의 水素이온濃度에 의하여 차이를 갖는다. 大體로 酸性溶液에 있어서는 波高의 減少는 있으나 波形의 變化는 없다. 그러나 中性, 알칼리性 溶液에서는 波高의 減少 뿐만이 아니라 極大波인 round maximum 을 만들고 gelatin 의 濃度 增加에 따라 $E^{1/2}$ 도 陰電位로 이동된다⁹⁾. Fig. 3는 pH=3.36에서, Fig. 4는 pH=7.17에서의 polarogram 變化를 표시한다.

中性 및 알칼리性 溶液中에서 第二段波가 생기는 것은 nitro 基의 電解과정에서 생기는 中間生成體, 또는 非解離分子에 대한 gelatin 의 物理的作用으로 round maximum 形成의 電位가, 試料의 第二段波 生成이 可能한 電位 $-0.56 \sim -0.8$ V에 一致된다는 點으로 考察된다. 本 研究에서의 最適量은 0.005%의 gelatin 添加로 充分하다.

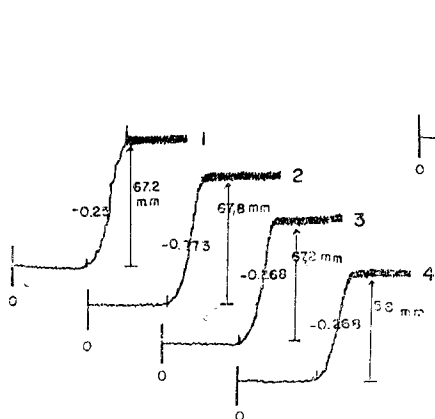


Fig. 3—Effect of gelatin on the polarograms of *p*-nitro-anthranilic acid. (1×10^{-3} M/l pH=3.36).
 polarogram 1; without gelatin
 polarogram 2; 0.005% gelatin
 polarogram 3; 0.01% gelatin
 polarogram 4; 0.03% gelatin

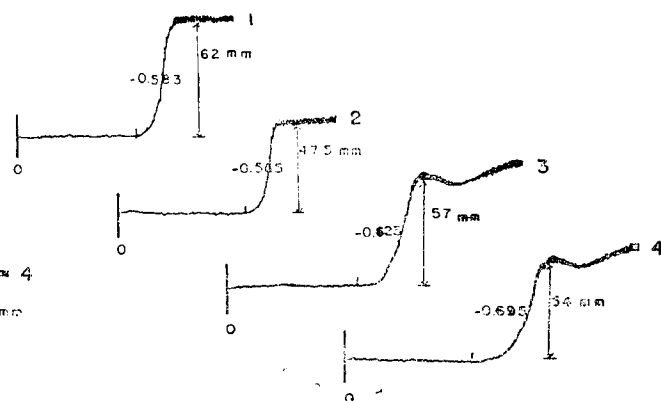


Fig. 4—Effect of gelatin on the polarograms of *p*-nitro-anthranilic acid. (1×10^{-3} M/l pH=7.17).
 polarogram 1; 0.005% gelatin
 polarogram 2; 0.01% gelatin
 polarogram 3; 0.02% gelatin
 polarogram 4; 0.04% gelatin

p-Nitrosalicylic Acid의 電解還元에 의한 PAS의 合成—Ni 또는 Pb를 陰極으로 하여 中性 또는 알칼리 溶液中에서 $D_k=2-3A/dm^2$ 로 電解하면 陰極液은 점차로 照褐색의 분무명한 物質이 생기게 되어 PAS를 合成할 수 없다. 이 물질은 azoxy 化合物의 形成으로 생각된다.¹⁰⁾

p-Nitrosalicylic acid를 알코올에 용해시킨 후 鹽酸 20% 溶液中에서 網狀 Sn 음극을 使用하여 45—50°에서 電解合成하였다. 最初 黃色을 띠는 陰極液은 電解가 진행됨에 따라 無色으로 變化하고 PAS의 鹽酸鹽 白色 침전이 석출된다. 電解條件 및 結果는 다음 Table I과 같다.

Table I—Conditions of electrolysis and yields of PAS.

No.	Cathodic solution		Temp.	Current density (A/dm ²)	Yields (%)
	Ethanol (ml)	HCl (ml)			
1	100	10(20%)	40—45°	4.0	60
2	100	20(20%)	40°	4.5	73
3	100	20(10%)	45—50°	3.7	37
4	100	20(10%)	45—50°	4.5	40
5	100	10(5%)	50°	3.0	—

p-Nitrosalicylic acid의 電解還元은 電極으로 Sn를 使用하였을 때, 選擇的으로 還元이 가능하다. polarograph 測定으로부터 얻어진 半波電位の 값으로 보아 電極의 水素過電壓은 큰 문제가 되지 않는다. 그것은 Sn의 接觸作用으로 Sn^{2+} 이온에 의한 液中 還元反應이 *p*-nitrosalicylic acid의 還元을 하게 된다고 본다. 따라서 생성된 Sn^{2+} 또는 Sn^{4+} 이온은 다시 還元을 받게 되어 金屬 Sn으로 반복된다. 이것은 陰極上에 생기는 Sn의 析出현상으로 관찰할 수 있다.

文 獻

1. Seidal and Bittner, *Beilstein XIV*, p-579
2. 近藤, 中島, 村川, 日藥誌, **483**, 355 (1922)
3. 方益三著, 有機電氣化學, 岩波講座 “物理學 及 化學,” 岩波, **1930**, p-23
4. International Critical Table, Vol. 1, p-81
5. Y. Shikata, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 42, 53, (1925); Y. Shikata and Watanabe, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, **4**, 924 (1928)
6. J. Pearson, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 683 (1948)
7. I. M. Kolthoff and J.J. Lingane, “polarography”, Vol. 2, Interscience Pub. N.Y., **1952**, p-746
8. L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 177 (1951)
9. N. Tanaka and Kobayashi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **24**, 132 (1951)
10. 本多, 横内, 菊池, 電化, **20**, 15 (1952)