

## Bis(*p*-nitrophenyl)sulfide 의 새로운 합성방법

金 寅 圭 · 盧 長 淑

成均館大學校 理工大學 化學科

(1974. 7. 23 접수)

## A Novel Synthesis of Bis(*p*-nitrophenyl)sulfide

In Kyu Kim and Jang Sook Noh\*

Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Seoul, Korea

(Received July 23, 1974)

**요 약.** Phase transfer catalyst를 사용하여 *p*-chloronitrobenzene 으로부터 bis(*p*-nitrophenyl)sulfide 를 수득율이 좋고, work-up 이 간편하게 합성하였다.

**Abstract.** Using a phase transfer catalyst, a convenient route to bis(*p*-nitrophenyl)sulfide was investigated. The yield was higher than the known method, and the work-up was also much easier than the conventional method.

지금까지 알려진 bis(*p*-nitrophenyl)sulfide(I)의 대표적인 합성 방법은 *p*-chloronitrobenzene(II)를 이소프로필 알코올에 녹인 용액에 황화나트륨을 가하고 장시간 환류하는 Buckles<sup>1</sup> 방법이다.

이 방법에 의하면 수득률(14%)\*\*이 좋지 못하다. (I)은 약으로 사용되는 bis(*p*-aminophenyl)sulfone 합성의 중간 물질이기 때문에 저자들은 (I) 합성의 수득률을 높이기 위하여 새로운 방법을 시도하였다.

Buckles 방법에서는, 주부산물의 하나로서 환원 생성물인 *p*-aminophenyl-*p*-nitrophenyl sulfi-

de가 생긴다. 저자들은 이러한 부반응이 양성자성용매에 의한 것으로 생각하고, 이와 같은 부반응을 억제하고, 상대적으로 sulfide ion에 의한 치환 반응을 증대 시키기 위하여, 치환 반응이 반양성자성 유기용매에서 일어나도록 고안하였다. 친핵성시약인 황화나트륨은 일반적인 반양성자성 유기용매, 예를들면 벤젠에 녹지 않기 때문에 물에 용해시키고, substrate인 II를 벤젠에 녹인다. 치환에 참여할 sulfide ion을 유기층으로 유인하기 위하여 근래 많이 논의되고 있는 phase transfer catalyst를 사용하였다.

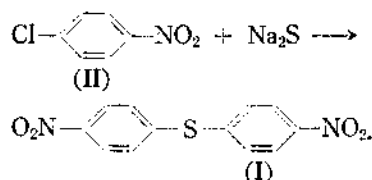
물에 불용성이고, 비교적 반응성이 적은 간단한 할로젠화 알킬(특히 염화알킬)의 치환 반응에 phase transfer catalyst를 사용한 것은 알려져 있지만 이와 같은 반응에 phase transfer catalyst를 이용한 것은 저자들이 처음 시도하였다.

저자들은 *p*-chloronitrobenzene(II)을 벤젠에 녹이고, 황화나트륨 수용액을 가하였다. 여기에

\* National Industrial Standard Research Institute, Seoul, Korea

\*\* 보액으로부터 용액질이 2~3° 낮은 불순한 (I)을 회수(14%) 할 수 있었다고 보고<sup>1</sup> 하고 있다. 저자들이 이 방법을 재현하여 얻은 crude product에는, TLC 상에 주생성물(I)과 intensity가 같은 부산물이 항상 수반하였다.

다 소량의 phase transfer



catalyst<sup>1</sup>를 가하고 2~3시간 환류하였다. 이때 얻어진 (I)은 수득률(42%)이 좋고 또 work-up이 절실한 방법<sup>1</sup>보다 간편하고, TLC 상에 single spot를 주었다. 본 실험에 사용된 phase transfer catalyst는 tricaprylmethylammonium chloride(IV)이다. 촉매량으로 가한(IV)의 양이 *p*-chloronitrobenzene에 대해서 대략 1/60일때, 최대 수득률(42%)을 주고(용매 및 기타의 조건은 실험 부분을 참조), 그 이상 더 가하여도 수득률이 증가하지 않았다.

이 반응에서 KI 용액을 소량 가해 보았으나 오히려 수득률이 감소하였다.

비슷한 반응 조건 하에서 (IV)을 가하지 않았을 때는 TLC 상에서 눈에 띄만한 변화를 관찰할 수 없었고, 실제 work-up을 통해서 정량적으로 출발물질 (II)를 회수할 수 있었다. Buckles<sup>1</sup>방법과는 달리 (IV)가 존재할 경우에는, 환원 생성물(III)을 TLC 상에서 거의 인지할수가 없었다. 이러한 환원 생성물이 생성되지 않을 것으로 미루어 미소량으로 가한 (IV)가 micelle 형

성에 의한 촉매작용을 하기보다는 sulfide ion을 유기층으로 옮기어 반응이 유기층에서 일어나게 하는, 소위 말하는 phase transfer catalyst<sup>2</sup>로서 작용하는 것으로 추측되지만 더 이상의 검토는 행하지 않았다.

이와 유사한 실험 조건 하에서 allyl chloride계통 화합물에 대한 cyanide ion의 치환반응을 조사한 결과, 간편하고 우수한 수득률로 allyl cyanide계통의 화합물을 합성할 수 있었다\*.

## 실 험

### *Bis(p-nitrophenyl) sulfide*의 합성.

*p*-chloronitrobenzene(II) 6.3g을 벤젠에 녹이고 tricaprylmethylammonium chloride 0.1g을 가하고, 물중탕 위에서 환류한다. 황화나트륨수용액(2.5M) 13ml를 위의 끓는 용액에 천천히 가한 후 두시간 더 환류시킨다. 반응이 끝난후, 벤젠층을 분리하고 무수황산나트륨으로 건조시킨후 용매를 제거하여 얻은, crude product를 이소프로필 알코올로 재결정 하여 2.3g(42%)의 *bis(p-nitrophenyl)sulfide*, mp. 154~155° (lit<sup>1</sup>, 154~156°)를 얻는다. 이렇게 하여 얻은 (I)은, 다른 경로에 의하여 합성된 것과 IR 및 mixed melting point가 같았다.

## 인용문헌

1. R. E. Buckles, *J. Chem. Educ.*, **31**, 36 (1954); and references therein.
2. C. M. Starks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 195(1971)

\* In Kyu Kim and Yongjin Yoon, Unpublished results.