

산화(II)에 의한 오르토-페닐렌디아민의 산화 재조사

李南基 · 金昌培*[†]

충북대학교 사범대학 과학교육과

*단국대학교 문리과대학 화학과

(1982. 4. 21 접수)

Revisit to the Oxidation of *o*-phenylenediamine by AgO

Nam Ki Lee and Chang Bae Kim*[†]

Department of Science Education, Choong Pook University, Cheongju 310, Korea

*Department of Chemistry, Dan Kook University, Seoul 140, Korea

(Received April 21, 1982)

산화금속을 이용한 유기화합물 작용기의 산화는 주로 이산화 망간, 과망간산 칼륨, 또는 산화크롬(VI) 등을 강한 산성 매체에 녹여 실시되고, 반응 메카니즘도 잘 정리되어 있다^{1,2}, 그러나 금속산화물만을 사용하여 물 또는 유기용매에서 실시하는 예는 흔하지 않다³. 이 경우 산화력의 약화로 소득율이 낮은 것이 보편적으로 알려진 결함이지만, 보완이 된다면 미량물의 산화 또는 고가물의 산화에 유효하게 이용될 수 있다. 저자들은 유기용매내에서 실시하는 산화금속에 의한 유기물의 산화반응 연구의 일환으로 산화제로 산화(II)을, 피산화제로 오르토-페닐렌디아민을 택했다. 오르토-페닐렌디아민은 산화(II)으로 산화되어 조건에 따라 두가지 생성물, *o, o'*-diaminoazobenzene (이하 아조화합물이라 칭함) 또는 *cis, cis*-1,4-dicyano-1,3-butadiene (이하 디시아노부타디엔이라 칭함)이 된다는 보고가 있다⁴. 후자는 아민이 오르토 구조를 가지기 때문에 생성되는 것이다. 또한 산화(II)과 비슷한 반응을 일으킬 것으로 보이는 다른 산화제에 의한 오르토-페닐렌디아민의 산화결과들은 상호 연관되어 이해되지 않은 실정이다.

George 등⁵은 오르토-페닐렌디아민을 이산화 망간으로 벤젠에서 산화시켜 36%의 아조화합물

을 얻었다. 산화(II)와 산화납(IV)을 사용할 때는 10%의 아조화합물을 얻었을 뿐이다⁶. 이와는 달리 Nakagawa 등⁷은 산화니켈(IV)을 산화제로 사용하여 오르토-페닐렌디아민으로 부터 14%의 디시아노 부타디엔을 얻었다.

이러한 관찰들은 산화 생성물이 산화금속의 종류 내지는 산화력에 달려 있음을 지적한다. 본 단신에서는 오르토-페닐렌디아민의 산화(II)에 의한 산화를 재조사하고, 그 결과를 비교 검토하고자 한다. 여러가지 용매를 사용하고, 산화제의 사용량 및 온도를 변화시켜 얻은 소득율을 Table 1에 정리하였다. 유기용매에서 실시하는 산화(II)에 의한 산화는 불균일 반응이므로 온도나 농도등 반응조건에 민감하다. Walls 등⁴의 보고가 단신이므로 정확한 실험 조건은 알 수 없다. 본 실험에서는 일정량의 산화(II)을 80 mL의 용매에 넣은후 소정의 온도를 유지하고 4밀리몰의 오르토-페닐렌디아민을 서서히 가하면서 막대자석으로 교반시켰다. 교반속도, 질소기류하의 반응, 피산화물의 첨가속도등에 따른 변화는 본 실험에서 조사하지 않았다. 반응 생성물은 고체 은화합물의 거르기, 농축의 순을 거친후 활성 알루미늄(Merck 사제, 염기성, 100 mesh)로 충전된 판크로마토 그래프법으로 분리 수거하였다. 용리액을 벤젠으로 사용하여 디시

Table 1. Product distribution from AgO oxidation of *o*-phenylenediamine in various solvents.

Solvent	Equiv. AgO	Equiv. pyridine	Temp. (C)	Product distribution (%)		Reaction time (hr)
				<i>o,o</i> -Diamino azobenzene	1,4-Dicyano-1,3-butadiene	
ether	5	—	35	20	8	11
ether ^a	3	—	25	40	—	72
benzene	3	—	75	14	30	6
benzene ^a	4	—	72	—	30	4
cyclohexane	5	—	65	nil	17	17
decaline	5	—	65	nil	5	—
chloroform	5	—	65	4	22	—
CH ₃ CN	5	—	65	18	27	6
CH ₃ CN	5	—	45	20	10	10
CH ₃ CN	5	—	25	35	10	15
CH ₃ CN	3	—	65	nil	26	8
CH ₃ CN	3	—	45	35	14	15
CH ₃ CN	3	—	25	25	5	20
CH ₃ CN	5	5	65	10	30	1.3
CH ₃ CN	3	3	65	20	22	2.3
CH ₃ CN	3	1.5	65	16	25	4.2

* Ref. 4.

아노 부타디엔을 먼저 얻었으며, 다음으로 에테르를 사용하여 아조벤젠을 얻었다. 용매를 증발시켜 얻은 고체들의 무게로부터 수득율을 계산하였다. 수득율은 2~3 번의 결과를 평균한 값이며, 놀랍게도 그 값은 잘 일치하였다. 아조화합물과 디시아노부타디엔의 확인은 녹는점, 적외선스펙트라와, 전자의 경우 자외선 스펙트럼 그리고 후자의 경우 핵자기 공명 스펙트럼으로 각각 이루어졌다^{6,8}.

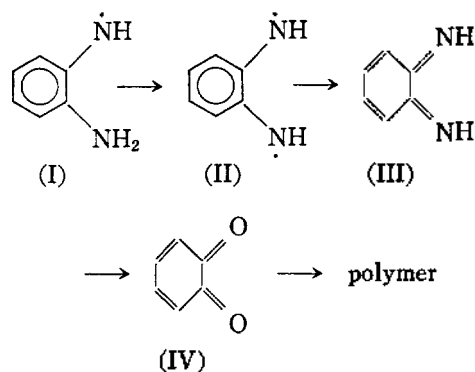
Table 1의 벤젠에서 실시한 산화은 (II)에 의한 실험 결과는 보고된 값⁴과 비교할 때 온도의 차이가 3°C이지만 디시아노부타디엔의 수득율이 잘 일치함을 보여준다. 그러나 에테르를 용매로 쓸 경우는 10°C의 온도차에 따라 약 20%의 수득율의 차이를 보인다. 본실험에서는 아조화합물의 수득율이 낮았지만 대신 8%의 보고되지 않은 디시아노 부타디엔을 얻었다.

Walls 등⁴은 3 당량의 산화은 (II)으로 오르토-페닐렌디아민을 에테르에서 반응시키면 아조화합물이, 4 당량의 산화은 (II)으로 벤젠에서 반응시키면 디시아노부타디엔이 생긴다고 지적하였다. 두가지 화합물의 생성이 산화은 (II)의

당량과 용매의 종류에 따라 선택적으로 결정되는 것임을 지적하는 것이라면 이는 본 실험의 결과와 일치하지 않다. 낮은 수득율을 감안하면 산화은 (II)의 사용당량과의 연관성을 엄밀히 규명할 수 없다. 본 실험결과에 의하면 벤젠, 에테르, 아세토니트릴에서의 산화로 두가지 화합물이 모두 생긴다. 그리고, 분포비는 온도에 따라 변함을 가리키고 있다. 아세토니트릴을 용매로 사용하고 온도의 변화에 따른 분포비의 변화를 증점적으로 조사한 결과에 따르면 높은 온도에서는 디시아노 부타디엔이 주생성물이 되며, 낮은 온도에서는 아조화합물이 우세하다.

벤젠, 에테르, 그리고 아세토니트릴 외에도 시클로헥산, 데칼린이 사용되었으나 수득율이 매우 낮으며 너무 장시간을 요하는 실험이었다. 오르토-페닐렌디아민의 용해도가 낮은 것이 그 이유의 하나라고 지적할 수 있다. 그리고, 본 실험에서 사용한 모든 용매에서의 산화은 (II) 산화는 장시간을 요하는 것이었다. 뿐만 아니라 배진성의 부산물도 관찰하였다. 부산물은 오르토-페닐렌디아민 라디칼(I)에서 디라디칼(II)이 생기고, 오르토-퀴논다이민(III)으로 이성질화

되며, 가수분해를 거쳐 생긴 오르토-퀴논(IV)이 쉽게 고분자화 되는 것이라 알려져 있다⁵.



오르토-페닐렌디아민의 산화는 (II)에 의한 산화물 촉진하기 위해 소량의 피리딘을 첨가하여 실험하였다. 이는 silver(II) picolinate나 Ag⁺와 bispyridine 간의 착물이 좋은 산화제로 이용된 점에^{9,10} 비추어 염기성 시약이 산화물 도울 것이라는 기대하에 사용한 것이다. 산화는 (II)이 피리딘과 작용하여 Ag(II) 착물을 형성한다는 보고는 아직 없다. 아세트나트륨을 용매로 쓰고 65°C에서 1.5내지 5 당량의 피리딘을 첨가하여 산화는(II)으로 산화시킨 결과에 따르면 두가지 가능한 생성물의 수득율이 산화는(II)만을 사용할 때와 거의 같다. 그러나 반응시간은 피리딘을 가했을 때 훨씬 단축되었다. 피

리딘에 의한 산화시간의 단축현상은 적어도 산화금속에 의한 산화반응 연구에서 찾아 볼수 없다.

이 관찰은 반응 메카니즘 규명과 직결되며, 부산물의 생성을 억제하는 실험이 성공되면 더욱 체계적인 연구가 이루어질수 있다고 보고 현재 진행중이다.

인 용 문 헌

1. "Oxidation in Organic Chemistry", pt. A. Wiberg Ed., Academic Press, New York, N. Y., 1965.
2. J. March, "Advanced Organic Chemistry," 2nd Ed., Chapt. 19. McGraw-Hill Book Company, New York, N. Y., 1977.
3. 日本化學會編, "新實驗化學講座," 15卷, I~2, 丸善株式會社, 昭和51年, 10章
4. B. Ortiz, P. Villanueva, and F. Walls, *J. Org. Chem.*, **37**, 2748 (1972).
5. I. Bhatnager and N. V. George, *J. Org. Chem.*, **33**, 2407 (1968).
6. R. Willstatter and A. Pfannenstiehl, *Chem. Ber.*, **38**, 2350 (1905). also see ref. 4
7. K. Nakagawa and H. Onoe, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 1433 (1965).
8. J. H. Hall and E. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5856 (1967).
9. J. M. Anderson and J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **35**, 986 (1970).
10. J. B. Lee and T. G. Clark, *Tetrahedron Lett.*, **5**, 415 (1967).