

3-니트로-2-브로모톨루올의 합성

리영학, 김명복

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

3-니트로-2-브로모톨루올은 우리 나라의 경제발전에 절실히 필요한 유기합성중간물질로서 그 합성방법과 최적합성조건을 확립하는것은 중요한 의의를 가진다.

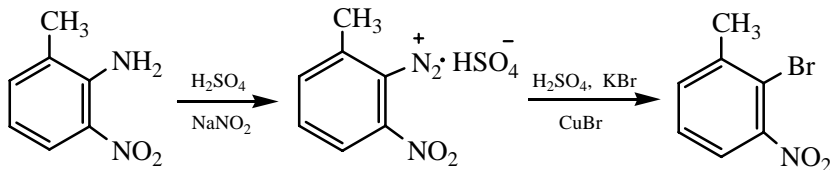
현재까지 3-니트로-2-브로모톨루올의 합성방법[3]에 대해서는 거의나 알려져있지 않으며 산드마이어반응[1-4]을 리용하여 3-니트로-*o*-톨루이딘으로부터 3-니트로-2-브로모톨루올을 합성한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 방향족할로젠화물들의 대표적인 합성반응인 산드마이어반응을 리용하여 3-니트로-*o*-톨루이딘으로부터 3-니트로-2-브로모톨루올을 합성하였다.

실험 방법

시약으로는 3-니트로-*o*-톨루이딘(99.9%이상), 아질산나트륨(99.8%이상), 브롬화칼리움(98.0%이상), 브롬화동(Ⅰ)(99.0%이상), 질은 류산(95%이상)을, 기구로는 자석교반기, 수증기증류장치, 얼음욕을 리용하였다.

3-니트로-*o*-톨루이딘으로부터 3-니트로-2-브로모톨루올을 합성하는 반응은 다음과 같은 단계를 통하여 진행된다.



디아조화반응 먼저 500mL들이 비커에 3-니트로-*o*-톨루이딘 7.6g(0.05mol)을 넣고 질은 류산 10.4g(0.1mol)을 적하하면서 노란색의 용액으로 완전히 풀릴 때까지 교반하였다. 이때 반응용액의 온도가 높아지는것을 막기 위하여 얼음욕을 리용하였다.

한편 100mL들이 비커에 10°C정도의 물 8g과 아질산나트륨 3.8g(0.055mol)을 넣어 아질산나트륨용액을 만들었다. 이것을 3-니트로-*o*-톨루이딘의 류산염용액에 적하하면서 용액이 맑아질 때까지 계속 교반하였다.

반응끝점은 요드농마지에 의한 검사법으로 판정하였다.

산드마이어반을 반응용액을 교반해주면서 브롬화칼리움 7.6g(0.065mol)을 넣고 여기에 브롬화동(I) 0.38g을 촉매로 첨가하였다. 이것을 자동온도조절자석교반기에 설치하고 50~60℃에서 반응시켰다. 이때 많은 량의 질소기체가 방출되면서 용액의 색은 녹색으로 변하고 검은회색의 침전물이 생긴다. 검은회색의 침전물을 러과분리하고 수증기증류법으로 정제하여 3-니트로-2-브로모톨루올을 얻었다.

생성물의 구조는 적외선흡수스펙트럼분석기(《Nicolet 6700》)와 LC-MS분석장치(《Aquty UPLC-SQD2》)로 동정하였다.

실험결과 및 해석

3-니트로-*o*-톨루이딘과 류산의 물질량비의 영향 3-니트로-*o*-톨루이딘과 브롬화칼리움의 물질량비 1, 브롬화동(I)의 량 5질량%(3-니트로-*o*-톨루이딘에 대하여), 반응온도 50℃, 반응시간 1h의 조건에서 3-니트로-*o*-톨루이딘과 류산의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 3-니트로-*o*-톨루이딘과 류산의 물질량비가 증가함에 따라 생성물의 거둠률이 높아지다가 2.0이상에서는 감소하였다. 따라서 반응에 적합한 3-니트로-*o*-톨루이딘과 류산의 물질량비는 2.0이다.

3-니트로-*o*-톨루이딘과 브롬화칼리움의 물질량비의 영향 3-니트로-*o*-톨루이딘과 류산의 물질량비 2.0, 브롬화동(I)의 량 5질량%(3-니트로-*o*-톨루이딘에 대하여), 반응온도 50℃, 반응시간 1h의 조건에서 3-니트로-*o*-톨루이딘과 브롬화칼리움의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

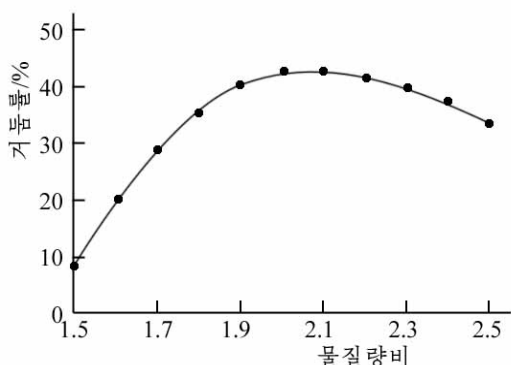


그림 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

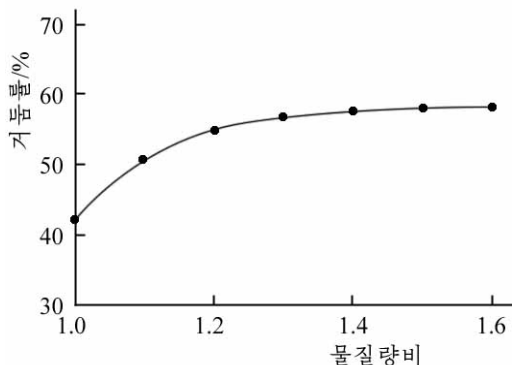


그림 2. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 2에서 보는바와 같이 3-니트로-*o*-톨루이딘과 브롬화칼리움의 물질량비가 증가하는데 따라 생성물의 거둠률은 높아지며 1.3이상에서는 변화가 거의 없었다. 따라서 3-니트로-2-브로모톨루올합성에서 적합한 KBr과 3-니트로-*o*-톨루이딘의 물질량비는 1.3이다.

반응온도의 영향 3-니트로-*o*-톨루이딘 : 류산 : 브롬화칼리움 1.0 : 2.0 : 1.3(물질량비),

브롬화동(I) 5질량%, 반응시간 1h의 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 생성물의 거둢률은 증가하다가 60°C 이상에서는 급격히 감소하였다. 따라서 반응온도를 50~60°C로 보장하여야 한다.

반응시간의 영향 3-니트로-*o*-톨루이딘 : 류산 : 브롬화칼리움 1.0 : 2.0 : 1.3(물질량비), 브롬화동(I) 5질량%, 반응온도 50~60°C의 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화는 그림 4와 같다.

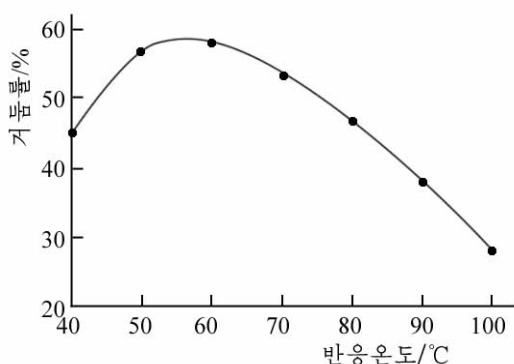


그림 3. 반응온도에 따르는 생성물의 거둢률변화

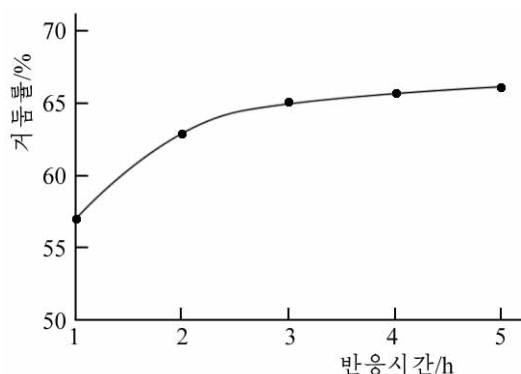


그림 4. 반응시간에 따르는 생성물의 거둢률변화

그림 4에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 거둢률은 점차 증가하다가 2h이상에서는 거의 변화가 없었다. 따라서 반응시간을 2h로 하였다.

생성물을 적외선흡수스펙트럼분석과 LC-MS분석을 통하여 동정한 결과 3-니트로-2-브로모톨루올이 정확히 합성되었다는것을 확인하였다.

맺는 말

3-니트로-*o*-톨루이딘을 디아조화반응, 산드마이아반응시켜 3-니트로-2-브로모톨루올을 합성하는 새로운 방법을 찾고 최적반응조건을 확립하였다.

3-니트로-2-브로모톨루올합성반응의 최적조건은 3-니트로-*o*-톨루이딘 : 류산 : 브롬화칼리움 1.0 : 2.0 : 1.3(물질량비), 브롬화동(I) 5질량%, 반응온도 50~60°C, 반응시간 2h이다.

참고 문헌

- [1] N. V. Sreekumr et al.; Microchemical Journal, 74, 27, 2003.
- [2] A. N. Nesmeyanov; Journal of Organometallic Chemistry, 689, 3810, 2004.
- [3] Hanelt et al.; US 6486338, 2002.
- [4] Larsen et al.; US 5874547, 1999.

Synthesis of 3-Nitro-2-Bromotoluene

Ri Yong Hak, Kim Myong Bok

We synthesized 3-nitro-2-bromotoluene from 3-nitro-*o*-toluidine.

The optimum conditions of the reaction are as follows: 3-nitro-*o*-toluidine : H₂SO₄ : KBr is 1.0 : 2.0 : 1.3(molar ratio), CuBr 5wt%, reaction temperature 50~60°C and reaction time 2h.

Key words: 3-nitro-2-bromotoluene, Sandmeyer reaction, cuprous bromide