



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カルボン酸ヒドラジドと酸との反応（第2報）：芳香族カルボン酸ヒドラジドと無機酸水溶液との反応によるN, N'-ジアシルヒドラジンの生成
Author(s)	千葉, 俊郎; Chiba, Toshiro; 大森, 博之 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 55-61
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41039">https://hdl.handle.net/2115/41039</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_55-62.pdf



# カルボン酸ヒドラジドと酸との反応 (第2報)

— 芳香族カルボン酸ヒドラジドと無機酸水溶液との反応  
による N, N'-ジアシルヒドラジンの生成 —

千葉俊郎\* 大森博之\* 高田善之\*

(昭和45年8月31日受理)

## Ueber die Umsetzung von Karbonsäurehydraziden mit Säuren. II.

Entstehung von N, N'-Diacylhydrazinen durch Umsetzung  
von aromatischen Karbonsäurehydraziden mit  
wässriger Lösung von Mineralsäuren

Toshiro CHIBA Hiroyuki ŌMORI Yoshiyuki TAKATA  
(Eingegangen am 31. August 1970)

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von aromatischen Karbonsäurehydraziden mit wässriger Lösung von Mineralsäuren wurden untersucht.

Beim Erhitzen von Benzoessäurehydrazid oder p-Nitrobenzoessäurehydrazid mit wässriger Lösung von Sulfaminsäure oder Salzsäure entstanden N, N'-Diacylhydrazine. Aber die Reaktivität beider aromatischer Karbonsäurehydrazide war schwächer als höherer Fettsäurehydrazide und die Ausbeute an N, N'-Diacylhydrazinen waren nicht hoch. Die Ausbeute an N, N'-Diacylhydrazinen war niedriger in folgender Reihenfolge: Caprinsäurehydrazid > Benzoessäurehydrazid > p-Nitrobenzoessäurehydrazid.

### 1. 緒 言

著者等は前報に於いて<sup>1)</sup>, カルボン酸ヒドラジドとしてカプリン酸ヒドラジドを用いて, スルファミン酸, 硫酸, リン酸, 硫酸水素カリウム等の強無機酸の水溶液との反応を検討した。カプリン酸ヒドラジドは強無機酸の水溶液との加熱により N, N'-ジデカノイルヒドラジンを高収率で生成することを見出した。

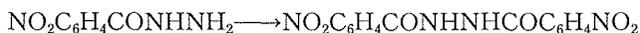
カルボン酸ヒドラジドとスルファミン酸の水溶液との反応に於いて, 高級脂肪酸ヒドラジドは N, N'-ジアシルヒドラジンを高収率で生成するのに対して, 安息香酸ヒドラジドでは N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率は可なり低く, 脂肪酸ヒドラジドと, 安息香酸ヒドラジドとでは反応性に相当の差があった<sup>2)</sup>。芳香族カルボン酸ヒドラジドと酸との反応については p-ニトロ安息香酸ヒドラジド<sup>3)</sup>及び m-ニトロ安息香酸ヒドラジド<sup>4)</sup>が酸性の溶液中で N, N'-ジアシルヒドラジンを生成する旨の簡単な記載があるのみである。著者等は芳香族カルボン酸ヒドラジドについても強無機酸の水溶液との反応を検討する必要を感じ, 安息香酸ヒドラジドと p-ニトロ安息香酸ヒドラジドについて, スルファミン酸及び塩酸との反応を検討した。ともに N, N'-ジアシルヒドラ

\* 合成化学工学科 高分子化学講座

ジンを生成したが、高級脂肪酸ヒドラジドに比較すると反応性が弱いことが明らかになった。特に p-ニトロ安息香酸ヒドラジドは反応性が弱く、ジアシルヒドラジンの収率が低かった。



N, N'-ジベンゾイルヒドラジン



N, N'-ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジン

## 2. 実験と結果

芳香族カルボン酸ヒドラジドとしては安息香酸ヒドラジドと p-ニトロ安息香酸ヒドラジドを用いた。安息香酸ヒドラジドがスルファミン酸の水溶液に対して反応性が低いのは、フェニル基の陰性に関係しているものと推定した。この考えを確かめる為にフェニル基の陰性を強めた酸ヒドラジドとして p-ニトロ安息香酸ヒドラジドを選んだ。

酸としてはスルファミン酸と塩酸とを用いた。即ちカプリン酸ヒドラジドに対しては、硫酸、硫酸水素カリウム、スルファミン酸等はいずれも類似した挙動を示した<sup>1)</sup>ので、之等の酸の中で最も取り扱いが容易なスルファミン酸を用いた。又塩酸はカプリン酸ヒドラジドに対して比較的加水分解作用が強くと、上述の酸とは多少異なった挙動を示す可能性が考えられるので、塩酸との反応についても検討した。

### 2.1 安息香酸ヒドラジドと酸との反応

#### 2.1.1 安息香酸ヒドラジドとスルファミン酸水溶液との反応

安息香酸ヒドラジドとスルファミン酸との反応については先に報告したが<sup>2)</sup>、反応条件については検討していなかったので、反応条件と N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率との関係を検討した。

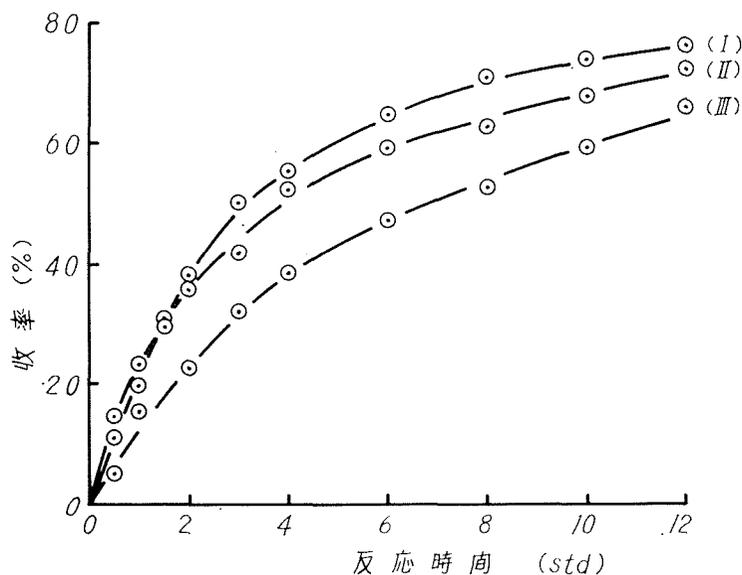


図-1 反応時間及び水の量と N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率  
安息香酸ヒドラジド 5 mmol, スルファミン酸 2.5 mmol,  
水: (I) 0.5 ml, (II) 1 ml, (III) 2 ml

## 2.1.1.1 反応時間及び水の量と N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率

安息香酸ヒドラジド 0.68 g (5 mmol), スルファミン酸 0.243 g (2.5 mmol), 所定量の水を還流下に水浴中で所定時間加熱した。約 10 ml の熱湯を加えて析出物を濾別, 30 ml の熱湯で洗浄して未反応の酸ヒドラジドを除去した。生成物の Fp. 238~239°C, エタノールから再結晶した物も Fp. 239°C を示し, N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの標本との混融で融点が低下しなかった。加える水の量を 0.5, 1.0, 2.0 ml と変え, 各々の場合について反応時間を 30 分から 12 時間の範囲で変えて反応させ, N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率を求めた。その結果を図-1 に示す。

スルファミン酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比が 0.5 の場合には, 水の量が少ない方が N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率が良いこと, 又反応時間が長い程収率が上昇することから脂肪酸ヒドラジドと比較すると反応速度は可なりおそいことが明らかになった。

## 2.1.1.2 反応時間及びスルファミン酸の量と N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率

安息香酸 0.68 g (5 mmol) に対してスルファミン酸を各 0.243 g (2.5 mmol), 0.49 g (5 mmol), 0.98 (10 mmol), 水 1 ml を加えて還流下に水浴中で加熱した。反応時間を 30 分から 12 時間の範囲で変えて反応させ, 2.1.1.1 に従って処理して, N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率を求めた。その結果を図-2 に示す。

スルファミン酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比が 0.5 の場合に N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率は最も良く, 又反応時間とともに収率が上昇して 12 時間後には 72% に達した。モル比が 1 の場合には約 6 時間で収率が一定になり約 52% を示した。モル比が 2 ではやはり約 6 時間で収率が一定したが, 25% と激減した。反応生成物を熱湯で洗浄した洗液の冷却により多量の結晶を析出した。この結晶は Fp. 124°C を示し, 安息香酸との混融で融点が低下しなかった。スルファミン酸が多くなると酸ヒドラジドが加水分解されて安息香酸を生成する為に N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率が低下することが明らかになった。

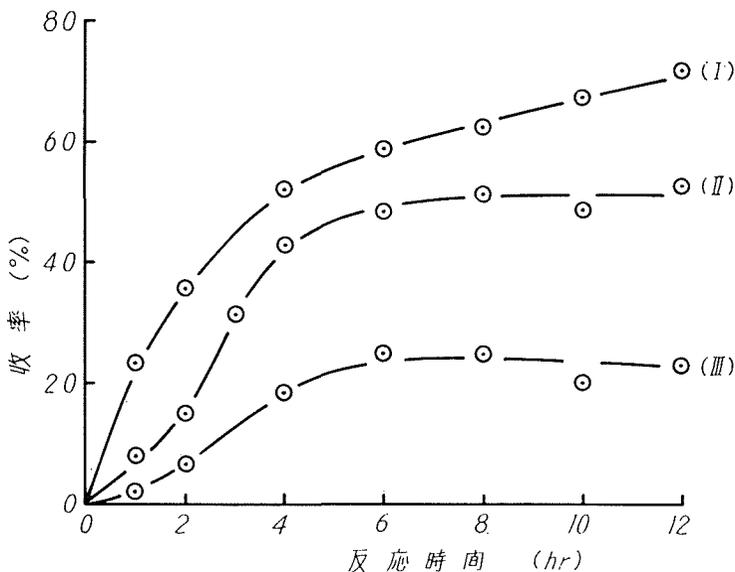


図-2 反応時間及びスルファミン酸の量と N, N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率

安息香酸ヒドラジド 5 mmol, 水 1 ml, スルファミン酸:  
(I) 2.5 mmol, (II) 5.0 mmol, (III) 10.0 mmol

### 2.1.1.3 スルファミン酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比と N,N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率

2.1.1.2 ではスルファミン酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比が0.5の場合にジベンゾイルヒドラジンの収率が良いことを認めたので、スルファミン酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比とジベンゾイルヒドラジンの収率との関係を詳細に調べた。

安息香酸ヒドラジド 5 mmol, 水 1 ml, スルファミン酸の所定量を還流下に12時間加熱した。スルファミン酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比を0.1~1.0の範囲で変えて反応させ、2.1.1.1に従って処理してジベンゾイルヒドラジンの収率を求めた。その結果を図-3に示す。モル比が0.6の場合に最高の収率77%を示した。

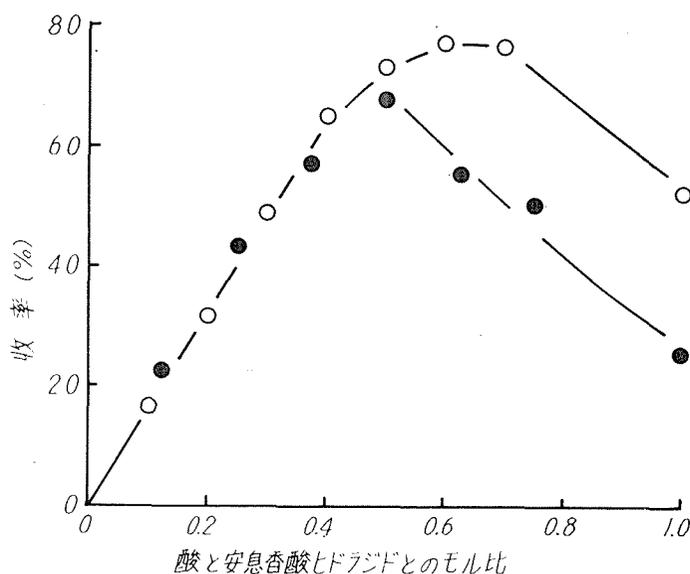


図-3 酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比と N,N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率  
● HCl ○ スルファミン酸

### 2.1.2 安息香酸ヒドラジドと塩酸との反応

#### 2.1.2.1 塩酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比と N,N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率

安息香酸ヒドラジド 5 mmol, 所定量の塩化水素を含む塩酸 2 ml を還流下に 12 時間水浴中で加熱した。2.1.1.1 に従って処理した。生成物は Fp. 239°C で、N,N'-ジベンゾイルヒドラジンとの混融で融点で降下しなかった。塩酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比を 0.1~1.25 の範囲で変えて反応させ、ジベンゾイルヒドラジンの収率を求めた。その結果を図-3 に示す。

塩酸と安息香酸ヒドラジドとのモル比が 0.5 の場合に 67% の最高収率を示した。モル比がこれ以上に大きくなると収率は減少し、モル比が 1.25 では約 5% と激減した。スルファミン酸に比較して塩酸の場合にはジアシルヒドラジンの収率が低く、特に塩酸が多くなると収率は非常に低下した。これはスルファミン酸よりも塩酸の方が加水分解作用が強い為、酸ヒドラジドが加水分解される為である。

#### 2.1.2.2 反応時間と N,N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率

安息香酸ヒドラジド 5 mmol, 塩化水素 2.5 mmol を含む塩酸 2 ml を還流下に水浴中で所定

時間反応させた。2.1.1.1に従って処理し、ジベンゾイルヒドラジンの収率を求めた。その結果を図-4に示す。

塩酸との反応の場合にも、反応時間とともに収率が増加して12時間で約67%に達した。安息香酸ヒドラジドと塩酸との反応も反応速度が可なりおそいことが明らかになった。

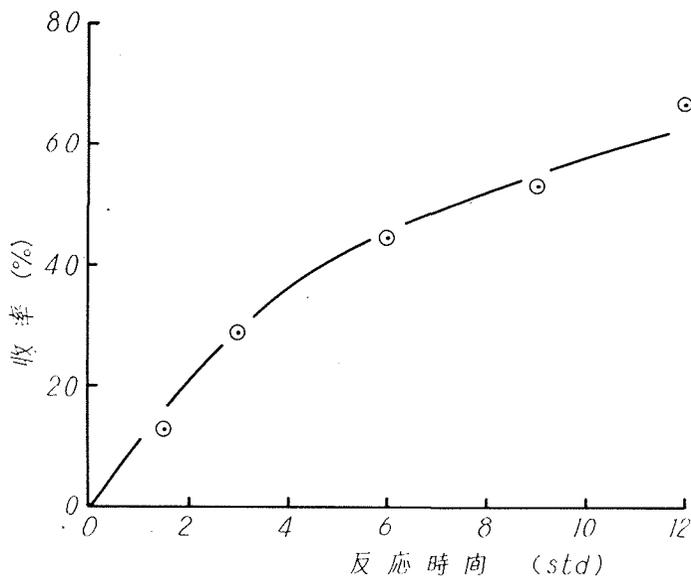


図-4 反応時間と N,N'-ジベンゾイルヒドラジンの収率  
安息香酸ヒドラジド 5 mmol, 塩酸 2.5 mmol

## 2.2 p-ニトロ安息香酸ヒドラジドと酸との反応

### 2.2.1 p-ニトロ安息香酸ヒドラジドとスルファミン酸との反応

#### 2.2.1.1 反応時間と N,N'-ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジンの収率

p-ニトロ安息香酸ヒドラジド 0.905 g (5 mmol), スルファミン酸 0.243 g (2.5 mmol), 水 2 ml を還流下に所定時間水浴中で加熱した。加熱終了後に約 10 ml の熱湯を加えて内容物を洗い出して濾別, 約 40 ml の熱湯で洗浄, 濾別物をメタノール 10 ml と加熱して可溶物を抽出, 温時に濾過した。生成物の Fp. 287~289°C, エタノールから再結晶した物は Fp. 290°C を示し, N,N'-ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジン Fp. 291°C<sup>3)</sup> に一致した。反応時間を 30 分から 12 時間の範囲で変えて反応させ, 粗結晶 (メタノール抽出までを行なった物) のままで収率を求めた。その結果を図-5に示す。

N,N'-ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジンの収率は反応時間とともに徐々に上昇して 12 時間後には 42% を示した。p-ニトロ安息香酸ヒドラジドは安息香酸ヒドラジドよりもなお反応性が弱く, ジアシルヒドラジンの収率は低かった。

#### 2.2.1.2 スルファミン酸と p-ニトロ安息香酸ヒドラジドとのモル比と N,N'-ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジンの収率

p-ニトロ安息香酸ヒドラジド 0.905 g (5 mmol), 所定量のスルファミン酸, 水 1 ml を還流下に水浴中で 12 時間加熱した。2.2.1.1に従って処理した。スルファミン酸と p-ニトロ安息香酸ヒドラジドとのモル比を 0.1~2.0 の範囲で変えて反応させ, ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジンの

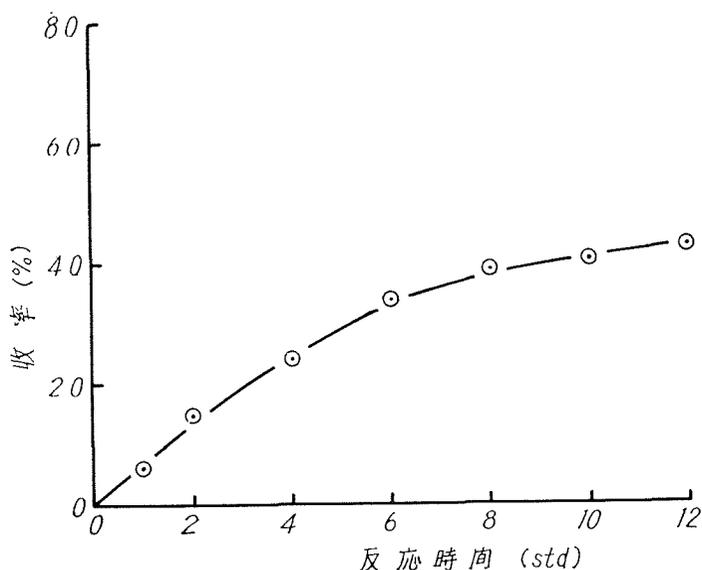


図-5 反応時間と N,N'-ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジンの収率  
p-ニトロ安息香酸ヒドラジド 5 mmol, スルファミン酸  
2.5 mmol, 水 2 ml

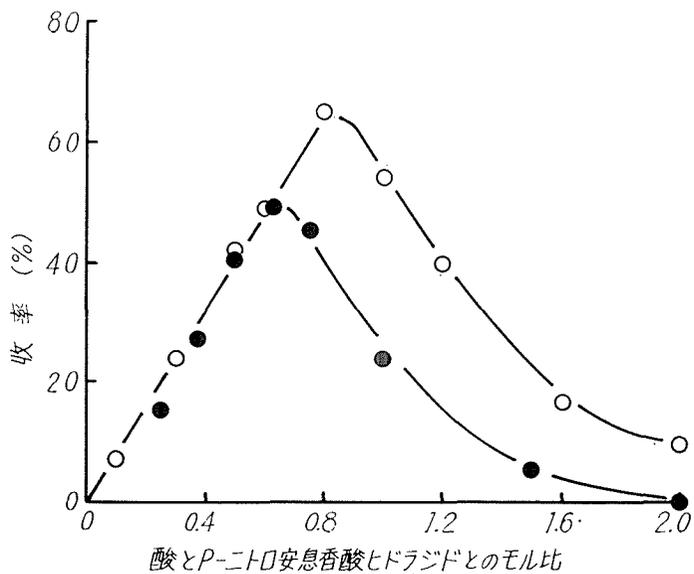


図-6 酸と p-ニトロ安息香酸ヒドラジドとのモル比と N,N'-ジ-p-ニトロベン  
ゾイルヒドラジンの収率  
p-ニトロ安息香酸ヒドラジド 5 mmol, ● HCl, ○ スルファミン酸

収率を求めた。その結果を図-6に示す。

モル比が 0.8 の場合にジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジンの収率は最高の 65% を示した。モル比がそれ以上大きくなるとジアシルヒドラジンの収率は減少し、モル比が 2.0 では 10% に低下した。これは過剰のスルファミン酸により p-ニトロ安息香酸ヒドラジドが加水分解される為である。

カプリン酸ヒドラジドではモル比が0.5で92%, 安息香酸ヒドラジドでは0.6で77%, p-ニトロ安息香酸ヒドラジドでは0.8で65%の最高収率でN,N'-ジアシルヒドラジンを生成しており, 酸ヒドラジド基が結合しているアリル基の陰性が増加すると酸ヒドラジドと酸との反応性は減少するようである。

### 2.2.2 p-ニトロ安息香酸ヒドラジドと塩酸との反応

p-ニトロ安息香酸ヒドラジド5 mmol, 所定量の塩化水素を含む塩酸2 mlを還流下に水浴中で12時間加熱した。2.2.1.1に従って処理してN,N'-ジ-p-ニトロベンゾイルヒドラジンを得た。塩化水素とp-ニトロ安息香酸ヒドラジンの収率を求めた。その結果を図-6に示す。

塩化水素とp-ニトロ安息香酸ヒドラジドとのモル比が0.6の場合に最高収率50%を示した。モル比が大きくなるとジアシルヒドラジンの収率は低下し, モル比が2では収率が0になった。これは塩酸により酸ヒドラジドが加水分解されるであろう。

## 3. ま と め

芳香族カルボン酸ヒドラジドとして安息香酸ヒドラジドとp-ニトロ安息香酸ヒドラジドを用いて, 強無機酸水溶液との反応を検討した。無機酸としてはスルファミン酸と塩酸を用いた。

安息香酸ヒドラジドとp-ニトロ安息香酸ヒドラジドともに酸によりN,N'-ジアシルヒドラジンを生成した。

安息香酸ヒドラジドとp-ニトロ安息香酸ヒドラジドともにカプリン酸ヒドラジドに比較すると反応性が弱く, 最高収率を与える反応時間は長かった。

ジアシルヒドラジンの最高収率を与えるスルファミン酸と酸ヒドラジドとのモル比は, カプリン酸ヒドラジドでは0.5で収率92%, 安息香酸ヒドラジドでは0.6で収率77%, p-ニトロ安息香酸ヒドラジドでは0.6で収率65%であった。モル比が大きくなると酸ヒドラジドの加水分解が起きる為にジアシルヒドラジンの収率は低下した。

## 文 献

- 1) 千葉俊郎, 大森博之, 高田善之: 工学部研究報告, 58号, 投稿中.
- 2) 高田善之, 松田敏雄, 横田和明: 日化誌, 82 (1961), p. 376.
- 3) Sattler, L., Zerban, F. W.: J. Am. Chem. Soc., 70 (1948), p. 873.
- 4) Strain, H.: J. Am. Chem. Soc., 57 (1935), p. 578.