



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カルボン酸ヒドラジドと無水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)	高田, 善之; Takata, Yoshiyuki; 北川, 裕一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 87, 147-150
Issue Date	1978-06-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41459
Type	departmental bulletin paper
File Information	87_147-150.pdf



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

高田 善之* 北川 裕一*
千葉 俊郎* 横田 和明*
(昭和 52 年 9 月 27 日受理)

Formation of N, N'-Diacyl Hydrazines by the Reaction of Carboxylic Acid Hydrazides with Aqueous Solution of Inorganic Acids

Yoshiyuki TAKATA Yuichi KITAGAWA
Toshiro CHIBA Kazuaki YOKOTA
(Received September 27, 1977)

Abstract

N, N'-Diacyl hydrazines [I] were formed when carboxylic acid hydrazides treated with aqueous solution of inorganic acids. The author investigated the relation between the structure of carboxylic acid hydrazides and the yields of [I]. The yields of [I] increased with the increase of the carbon numbers of fatty acid hydrazides and reached quantitatively with higher fatty acid hydrazides. With aromatic carboxylic acid hydrazides, the yields of [I] decreased to 50~70% and particularly remarkably with benzhydrazides having a methyl, nitro group or chlorine at o-position. With acid hydrazides having an alkylene group or an ethereal oxygen between phenyl and carboxylic group, the yields of [I] were a median value between those with fatty acid hydrazides and with benzhydrazide.

カルボン酸ヒドラジドと酸との反応による N, N'-ジアシルヒドラジンの生成反応としては、m-ニトロ安息香酸ヒドラジドが酸の水溶液により¹⁾、p-ニトロ安息香酸ヒドラジドおよびジフェニル酢酸ヒドラジドが酢酸²⁾中で、脂肪酸ヒドラジドがスルファミン酸水溶液との加熱³⁾によりそれぞれ対応する N, N'-ジアシルヒドラジンを生成することが知られている。またセミカルバジドも酢酸溶液の放置によりヒドラジドカルボキシアミド⁴⁾を生成する。

著者らは、脂肪族カルボン酸ヒドラジドとしてカプリン酸ヒドラジド⁵⁾を、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⁶⁾を用いて、無機の強酸の水溶液との反応について検討した。いずれの酸ヒドラジドからも、N, N'-ジアシルヒドラジンを生成したが、カプリン酸ヒドラジドに較べて、安息香酸と p-ニトロ安息香酸のヒドラジドは反応性が弱く、N, N'-ジアシルヒドラジンの収率はかなり低かった。酸ヒドラジドと酸との反応性は酸ヒドラジドの構造によりかなり差があることを認めたので、酸ヒドラジドの化学構造と酸と

* 合成化学工学科 高分子化学講座

の反応性の関係を知る目的で、Table 1 に示す酸ヒドラジドについて塩酸、硫酸、リン酸との反応を検討した。

N, N'-ジアシルヒドラジンの最高収率を与える反応条件は、酸ヒドラジドの種類により多少の差があるが⁶⁾、比較の為に酸ヒドラジド 1 mol に対して酸を 1/2 当量の割合で反応させた。リン酸は二塩基酸と同様に挙動するので、酸ヒドラジド 1 mol に対して 1/2 mol を用いた。いずれの酸ヒドラジドからも、N, N'-ジアシルヒドラジンを生成したが、酸ヒドラジドを構成している酸

Table 1. Yield of N, N'-diacylhydrazines by reaction of carboxylic acid hydrazides with aqueous mineral acids

Carboxylic acid hydrazide	Yield of N, N'-diacylhydrazine (%)			mp (°C)	
	Hydrochloric acid	Sulfuric acid	Phosphoric acid	obsd.	lit.
Benzoic acid hydrazide	67	63	64	238	239 ⁷⁾
o-Toluic acid hydrazide	6	5	5	219	217 ⁸⁾
m-Toluic acid hydrazide	68	67	65	219.5	216 ⁸⁾
p-Toluic acid hydrazide	63	53	64	253	250 ⁸⁾
o-Nitrobenzoic acid hydrazide	2	3	3	286.5(dec)	250 ⁹⁾
m-Nitrobenzoic acid hydrazide	69	70	71	241	242 ⁹⁾
p-Nitrobenzoic acid hydrazide	44	35	23	288	288 ¹⁰⁾ 291 ¹¹⁾
o-Chlorobenzoic acid hydrazide	13	16	15	220	—
m-Chlorobenzoic acid hydrazide	60	—	54	268	264 ¹²⁾
p-Chlorobenzoic acid hydrazide	60	—	59	290	289 ¹³⁾
o-Methoxybenzoic acid hydrazide	69	65	69	198.5	—
p-Methoxybenzoic acid hydrazide	60	56	57	227.5	224 ¹⁴⁾
Salicylic acid hydrazide	50	50	63	300	301 ¹⁵⁾
Capric acid hydrazide	95	93	94	154	152 ³⁾
Lauric acid hydrazide	98	99	99	150	150 ³⁾
Palmitic acid hydrazide	99	99	99	147	147 ¹⁶⁾
Phenylacetic acid hydrazide	69	80	81	234	231 ¹⁷⁾
Phenylpropionic acid hydrazide	80	87	90	208.5	201 ¹⁸⁾
Phenylbutyric acid hydrazide	74	85	86	148	—
Phenoxyacetic acid hydrazide	83	97	96	170	170.5 ¹⁹⁾
Phenoxypropionic acid hydrazide	74	85	86	173	—

Table 2. Elementary analysis of N, N'-diacylhydrazines

RCONHNHCOR R =		Found (%)			Calcd. (%)		
		C	H	N	C	H	N
o-ClC ₆ H ₄ -	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ Cl ₂	54.00	3.12	9.12	54.39	3.26	9.05
o-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	63.72	5.44	9.47	63.99	5.37	9.33
o-O ₂ NC ₆ H ₄ -	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₆	50.63	3.36	17.00	50.93	3.05	16.97
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ -	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄	74.17	7.67	8.75	74.04	7.46	8.64
C ₆ H ₅ O(CH ₂) ₂ -	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	65.50	6.28	8.64	65.84	6.14	8.53

の構造により反応性に相当な差があり、N,N'-ジアシルヒドラジンの収率にかなりの差があることが明らかになった。

脂肪酸ヒドラジドは容易に高収率で N,N'-ジアシルヒドラジンを生成し、特にラウリン酸以上の高級脂肪酸ヒドラジドでは、収率は定量的であった。

芳香族カルボン酸ヒドラジドは一般に反応性が弱く、N,N'-ジアシルヒドラジンの収率は高級脂肪酸ヒドラジドに較べるとかなり低かった。特に o-位に置換基のある化合物、o-トルイル酸、o-クロル安息香酸、o-ニトロ安息香酸のヒドラジドでは著しく収率が低かった。しかし o-メトキシ安息香酸ヒドラジドでは安息香酸ヒドラジドと大差がなく、サリチル酸ヒドラジドも収率の低下は少なかった。o-位にある強い電子供与性原子団は、ジアシルヒドラジンの生成反応に対して影響が少ないようである。

フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェノキシ酢酸、フェノキシプロピオン酸のヒドラジドのように、フェニル基と酸ヒドラジド基との間にメチレン基やエーテル性酸素が結合して、フェニル基と酸ヒドラジド基の間が離れている化合物では酸との反応が容易になり、安息香酸ヒドラジドに較べて N,N'-ジアシルヒドラジンの収率はかなり増加した。

脂肪酸ヒドラジドに比較して、フェニル基に酸ヒドラジド基が直結している酸ヒドラジドは、酸によるジアシルヒドラジン生成の反応速度がかなり遅く⁶⁾ジアシルヒドラジンの収率も低いが、その理由は不明である。

塩酸、硫酸、リン酸の間では本質的な作用の差はないが、塩酸は酸ヒドラジドに対する加水分解作用が強い為に、N,N'-ジアシルヒドラジンの収率は他の酸に較べて多少低い場合があった。

N,N'-ジアシルヒドラジンは、ヒドラジンヒドラートまたは酸ヒドラジドにカルボン酸エステル、酸無水物または酸塩化物の作用、カルボン酸ヒドラジドの弱い酸化などで製造される。アシル基が高級脂肪酸残基の場合には、ヒドラジンヒドラートや酸ヒドラジドのアシル化は不均一反応である為に順調に反応させるのは困難なことが多い。カルボン酸ヒドラジドと強酸水溶液とを加熱する方法は、高級脂肪酸残基を有する対称的な N,N'-ジアシルヒドラジンの合成には便利な方法と考える。

実 験

カルボン酸ヒドラジド 5 mmol に対して、それぞれ 2.5 mmol の塩化水素、1.25 mmol の硫酸、リン酸を含む酸の水溶液 2 ml を加えて環流下に水浴中で加熱した。芳香族カルボン酸ヒドラジドでは 12 時間加熱し、熱湯 10 ml を加えて析出物を濾別、熱湯 30 ml で洗浄した。脂肪酸ヒドラジドでは 6 時間加熱した後に、熱湯 10 ml を加えて析出物を濾別、熱湯 40 ml で洗浄した後にメタノール 20 ml とかきまぜて濾過した。フェニル酢酸ヒドラジドのように、フェニル基と酸ヒドラジド基との間にメチレン基や酸素を含む化合物では、6 時間加熱した後に熱湯 10 ml を加えて析出物を濾別、熱湯 40 ml で洗浄した。洗浄した生成物の融点は再結晶した純品の融点と大きな差はなかったので、再結晶しないで収率を求めた。なお生成物の確認は元素分析、IR-スペクトル、文献既知の化合物については融点を比較して行った。

本研究にあたり、元素分析を実施して下さった三井東圧化学株式会社大船中央研究所分析室の方に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) H. H. Strain: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 758 (1935).
- 2) L. Sattler and F. W. Zarban: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 873 (1948).
- 3) 高田善之, 松田敏雄, 横田和明: 日化, **82**, 376 (1961).
- 4) 土橋力太: 専研報告, **61**, 81 (1936). 船久保英一: 有機化合物確認法(上), 養賢堂(1944), p. 480.
- 5) 千葉俊郎, 大森博之, 高田善之: 北大工学部研究報告, 58号, 123 (1970).
- 6) 千葉俊郎, 大森博之, 高田善之: 北大工学部研究報告, 60号, 55 (1971).
- 7) E. Mohr: *J. Prakt. Chem.*, [2], **70**, 282 (1904).
- 8) R. Stolle and H. P. Stevens: *ibid.* [2], **69**, 372 (1904).
- 9) Th. Curtius and D. Trachmann: *ibid.* [2], **51**, 177 (1895).
- 10) L. Sattler and F. W. Zerban: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 873 (1948).
- 11) A. T. Dann and W. Davis: *J. Chem. Soc.*, 1055 (1929).
- 12) Th. Curtius and H. Foerster: *J. Prakt. Chem.*, [2], **64**, 330 (1901).
- 13) R. Stolle: *Ber.* **45**, 280, Anm. 1 (1912).
- 14) R. Stolle: *J. Prakt. Chem.*, [2], **74**, 13, Anm. II (1906).
- 15) H. Franzen and Th. Eichler: *ibid.* [2], **78**, 162 (1908).
- 16) Th. Curtius and F. H. Dellschaft: *ibid.* [2], **64**, 428 (1901).
- 17) Th. Curtius and E. Baetzeln: *ibid.* [2], **64**, 305 (1901).
- 18) Th. Curtius and H. Jordan: *ibid.* [2], **64**, 305 (1901).
- 19) W. Ried and E. U. Köcher: *Ann.*, **631**, 192 (1960).