ヒドラゾベンゼン誘導体の熱反応^{*1}

(昭和42年9月16日受理)

橋本 静信・中条 輝夫^{*2}

1 緒 言

さきにヒドラゾベンゼンの自己反応に関して光化学反応¹⁾ならび熱反応²⁾について検討し、いくつかの新しい知見を得た。ヒドラゾベンゼンの熱反応では主反応は不均化であり、このときアゾベンゼンの生成過程で *N-N* 結合の開裂の起こっていないことが判明した。さらに置換基を有するヒドラゾベンゼン誘導体の熱反応について検討したので、その結果について報告する。

2 実験方法と結果

2.1 試薬類の調製

ヒドラゾベンゼン、4-メトキシヒドラゾベンゼンは前報²⁾で用いたものと同じものを使用した。また4-クロロヒドラゾベンゼン、4,4'-ジクロロヒドラゾベンゼン、4,4'-ジメトキシヒドラゾベンゼンは常法により、4-クロロアゾベンゼン、4-クロロニトロベンゼン、4-メトキシニトロベンゼンをアルカリ性亜鉛末還元して合成し、メタノールにて再結晶して純品とした。それぞれの融点は90~91°C, 128~129°C, 131~132°Cである。

溶剤類は市販1級品を常法にしたがって精製してもちいた。

2.2 ヒドラゾベンゼン誘導体の無溶媒での熱反応

熱反応は前報²⁾と同一条件で行なった。また反応生成物はほとんどが相当するアニリン類およびアゾ化合物であった。反応ならび分析方法は次の通りである。 5×10^{-4} mol のヒドラゾベンゼン誘導体を精秤し、内径7 mm, 肉厚1 mm, 長さ90~100 mm のガラス管に移し、減圧窒素置換した後密封した。ついで $140 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節したポリエチレングリコール浴中に沈め所定時間反応させた。反応終了後20 ml のメタノールで反応物を溶出させた。熱反応生成物をペーパークロマトグラフ法で分析した結果、アゾ化合物の他にアニリン誘導体、セミジン誘導体が共存するが、アゾ化合物以外の生成物はいずれも可視部に吸収波長をもたないことがわかった。そこで、この溶液の一部を、メタノールで正確に10倍に希釈、420 m μ の吸光度を測定、あらかじめ作成した検量線を用いてアゾ化合物の生成量を測定した。一方、さきのメタノール溶液10 ml を100 ml の水に加え、これを0.01 N 塩酸水溶液を用いて電位差中和滴定^{*3}を行なってアニリン誘導体の生成量を求めた。4-クロロアニリン、アニリン、および4-メトキシアニリンの当量点の電位は、それぞれ-180 mV, -195 mV, -205 mV であった。その結果生成するアゾ化合物とアニリン誘

導体のモル比は前報²⁾のヒドラゾベンゼンと同様に、完全に(1:2)であった。種々のヒドラゾ化合物を単独に熱反応したときの相対的反応速度を比較した結果を図1に示した。

図1 アゾ化合物生成量

反応温度 $140 \pm 1^\circ\text{C}$

a: アゾベンゼン, b: 4-クロロアゾベンゼン, c: 4-メトキシアゾベンゼン, d: 4,4'-ジクロロアゾベンゼン, e: 4,4'-ジメトキシアゾベンゼン

2.3 還元電位の異なる2種のヒドラゾ化合物混合の熱反応

置換基の異なる2種のヒドラゾ化合物の熱反応を行ない、置換基の影響について検討するため、それぞれ還元電位の値の異なるヒドラゾ化合物を使用した。

2.3.1 直流ポーラログラフによるヒドラゾ化合物の還元電位の測定 ヒドラゾベンゼン-アゾベンゼン系は可逆反応であることはよく知られている。Wawzonek³⁾らはポーラログラフによるヒドラゾベンゼンの挙動について研究し、ヒドラゾベンゼンからアニリンへの2電子還元による還元波を認めている。

置換基の異なるヒドラゾベンゼン類を Wawzonek³⁾らの行なった方法と同様に下記の条件で還元電位を測定した。その結果を表1に示した。

表1 ポーラログラフによるヒドラゾベンゼン化合物の還元電位

緩衝溶液: 0.001 N, HCl: 0.02 mol KCl, pH: 2.4, 30°C ,
濃度: 3.125×10^{-4} mol, 30 vol% MeOH, $t_1 = 3.75$ sec, $m = 1.07$ mg/sec

試 料	半波電位 (Vvs SCE)
ヒドラゾベンゼン	-0.79
4-クロロヒドラゾベンゼン	-1.03
4-メトキシヒドラゾベンゼン	-0.52
4,4'-ジクロロヒドラゾベンゼン	-1.11
4,4'-ジメトキシヒドラゾベンゼン	-0.43

表1から明らかなように還元電位におよぼす置換基の影響は非常に大きく、窒素上の電子密度の大きいヒドラゾ化合物ほど還元電位は低く、逆に電子密度の小さいヒドラゾ化合物は還元電位は高かった。このように還元波では明瞭に置換基による影響が現われている。

2.3.2 2種のヒドラゾ化合物混合の熱反応 反応はさきとの

3) S. Wawzonek, J. D. Firednichson, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3985 (1955).

*1 本報を「ヒドラゾベンゼンの自己反応に関する研究(第3報)」とする。

*2 Shizunobu HASHIMOTO, Teruo NAKAJO 同志社大学工学部工業化学教室: 京都市上京区鳥丸今出川東入ル。

1) S. Hashimoto, S. Nishitani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, No. 2 (1968).

2) 橋本, 砂本, 新開, 中条, 工化, 70, 1705 (1967).

*3 指示電極にアンチモン, 参照電極にはカロメルを用いた。

べた方法と同様に行なった。分析方法はつぎのとおりである。反応終了後反応物をメタノールで溶出させた。この溶液の一部を正確に薄層クロマトグラムに付し展開剤にリグロインを用い展開し、2種の生成アゾ化合物を分離、おのおののアゾ化合物に相当する部分を削り取り、メタノールで抽出し 420 mμ での吸光度を測定、両者のアゾ化合物の生成量を定量した。その結果を表 2 に示した。

3 考 察

前報²⁾で述べたようにヒドラゾベンゼンの無溶媒熱反応では、主生成物はアゾベンゼンとアニリンであり、両者の生成モル比は完全に (1:2) を示し、不均化であると推定した。またアゾベンゼンとアニリンの生成速度はともにヒドラゾベンゼン濃度に関して 2 次で与えられた。置換基を有するヒドラゾベンゼン類について上述の実験を行なった結果、生成するアゾ化合物には交叉反応生成物は認められなかった。これらのことより熱反応は (1) 式に示すような 2 分子間の酸化還元機構であろうと考えられる。

表 2 2 種のヒドラゾ混合物の熱反応による生成アゾ化合物

No.	2 種のヒドラゾ化合物混合試料	反応温度: 140±1°C, 反応時間: 1 hr	
		初濃度 (mol)	アゾ化合物生成量 (mol)
1	4-クロロヒドラゾベンゼン	5×10 ⁻⁴	4-クロロアゾベンゼン 3.6×10 ⁻⁴
	4-メトキシヒドラゾベンゼン	"	4-メトキシアゾベンゼン 1.1 "
2	4,4'-ジクロロヒドラゾベンゼン	"	4,4'-ジクロロアゾベンゼン 3.2 "
	4,4'-ジメトキシヒドラゾベンゼン	"	4,4'-ジメトキシアゾベンゼン 0.4 "
3	4,4'-ジクロロヒドラゾベンゼン	"	4,4'-ジクロロアゾベンゼン 2.7 "
	ヒドラゾベンゼン	"	アゾベンゼン 微量

この場合 (1) 式より推定される生成アゾ化合物は、ヒドラゾ化合物の初濃度の 1/2 以上は生成しえないはずであるが、表 2 に示したように 2 種のヒドラゾ化合物の等モル混合物を用いる熱反応では、No. 1, 2 の実験からヒドラゾ化合物の初濃度の 1/2 以上アゾ化合物が生成した。さらに表 1 の還元電位を比較すると 2 種のヒドラゾ化合物の混合の熱反応では、還元電位の低いヒドラゾ化合物がアニリン誘導体に還元されることがわかる。したがって 2 種混合の場合は 1 種のヒドラゾベンゼン単独の不均化以外に、2 種のヒドラゾ化合物間に酸化還元反応が起こっていることになる。以上のことから 2 分子間の酸化還元機構は (1) 式で説明できる。

種々のヒドラゾ化合物単独に熱反応したときの、相対的反応速度を比較した結果を図 1 に示した。興味あることにヒドラゾベンゼンの一方のベンゼン核のパラ位に電子吸引基、または電子供給基を有するものは、ヒドラゾベンゼンに比し反応速度が非常に促進された。さらにジ置換ヒドラゾ化合物では、モノ置換ヒドラゾ化合物の約 2 倍反応が速くなった。

(本研究の一部は昭和 42 年 4 月、日本化学会第 20 年會にて発表した)

アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンキレートの耐熱性^{*1,2}

(昭和 42 年 9 月 2 日 受理)

竹下 寿雄^{*3}・宮内 徳之^{*3}・前田 滋^{*3}・松原 まこと^{*4}

1 緒 言

著者らはさきに酢酸ビニルに少量のアセト酢酸アリルを配合して共重合させた線状コポリマーの溶液に、アセト酢酸アリルに対して 1/2 モル量のトリス (エチルアセトアセタート) アルミニウムなどのキレートを加えて塗布、焼付けることによりキレート交換反応を起こして架橋硬化させる形のキレート架橋塗料を合成したが¹⁾、今後このようなキレート架橋部を内蔵する形の塗料を研

究合成するときに、その塗膜の耐熱性は当然そのキレート架橋部の耐熱性の影響を受けるものと考えられる。そこで今回はキレート架橋に使用可能な金属としてアルミニウム、チタン、銅、ニッケルを選び、これら金属のアセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンキレートについてその耐熱性を調べた。

2 実験 結果

2-1 キレートの調製

使用した金属キレートはビス (エチルアセトアセタート) 銅 (II)

表 1 金属キレート

キ レ ー ト	製 法	融 点 (°C)	金属含量 (%)	
			実測値	計算値
Cu(etac) ₂	CuSO ₄ より ²⁾	182.5~185.0	19.3	19.7
Ni(etac) ₂	NiSO ₄ より ²⁾	210°C で変色	18.5	18.5
Al(etac) ₃	Al(OC ₂ H ₅) ₃ より ¹⁾	74.0~75.0	6.4	6.5
(BuO) ₂ Ti(etac) ₂	(BuO) ₂ Ti より ¹⁾	液 体	10.7	10.6
Cu(acac) ₂	CuSO ₄ より ²⁾	220.0~223.5	23.4	24.2

*1 この論文を「金属キレートの利用に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報; 竹下寿雄, 宮内徳之, 今井玲子, 工化, 69, 578 (1966).

*3 Toshio TAKESHITA, Noriyuki MIYAUCHI, Shigeru MAEDA 鹿児島大学工学部応用化学教室: 鹿児島市鴨池町.

*4 Makoto MATSUBARA 元鹿児島大学工学部応用化学教室.

1) 竹下寿雄, 宮内徳之, 今井玲子, 工化, 69, 578 (1966).

2) Beilstein, "Handbuch der Organische Chemie", Vol. 3, (1921) p. 651, 652,