



Title	カルボン酸ヒドラジッドと尿素との反応に就いて
Author(s)	渡辺, 貞良; Watanabe, Sadayoshi; 高田, 善之 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 20, 47-54
Issue Date	1958-12-18
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40651
Type	departmental bulletin paper
File Information	20_47-54.pdf



カルボン酸ヒドラジッドと尿素との反応に就いて

渡 辺 貞 良

高 田 善 之

高 畑 好 夫

(昭和33年9月30日受理)

On the Reaction between Carboxylic Acid Hydrazides and Urea

Sadayoshi WATANABE

Yoshiyuki TAKATA

Yoshio TAKAHATA

Abstract

The reaction between carboxylic acid hydrazides and urea were investigated.

C₆~C₁₈ fatty acid hydrazides, benzoic acid hydrazide, and isonicotinic acid hydrazide were employed for the present study.

To mole of a carboxylic acid hydrazide was added 1~3 moles of urea and the mixture was heated at 140~150°C, then condensation proceeded with evolution of ammonia gas.

Recrystallization from ethanol or water, the reaction products were determined to be the N-acylsemicarbazides by elementary analysis.

The process may be understood to follow the next formula:



By this reaction, the following new compounds were synthesized:

Compound	m.p.
1-n-Hexanoylsemicarbazide	170°
1-n-Octanoylsemicarbazide	171°
1-n-Nonanoylsemicarbazide	165.5°
1-n-Decanoylsemicarbazide	169°
1-n-Undecanoylsemicarbazide	165°
1-n-Dodecanoylsemicarbazide	167°
1-n-Tetradecanoylsemicarbazide	161°
1-n-Hexadecanoylsemicarbazide	159°
1-n-Octadecanoylsemicarbazide	152°.

I. 緒 言

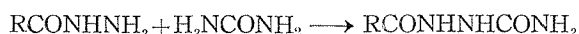
脂肪族¹⁾及び芳香族²⁾の第一級アミンは尿素と反応して夫々対応するアルキル及びアリル尿素を生成し、条件によつてはN, N'-ジ置換尿素をも生成する。



(R = Alkyl 又は Aryl 基)

此の反応を利用して、ジアミンと尿素から、尿素結合を有する線状高分子物質が合成されており³⁾、ノナメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ と尿素から得られるものは熔融紡糸により、良好な繊維を形成する⁴⁾。

カルボン酸ヒドラジッドは酸アミド結合の窒素に結合している第一級アミノ基を有しており、これに尿素を反応させた場合、此のアミノ基は第一級アミンと尿素との反応に類似した挙動を示すことが予想される。即ち此の場合にはアチルセミカルバジッドの生成が予想される。



カルボン酸ヒドラジッドと尿素が予期のように反応するならば、二塩基酸ヒドラジッドと尿素を反応させることによつて線状高分子物質の生成が期待出来る。しかし乍ら、カルボン酸ヒドラジッドと尿素との反応に就いては研究されていないので、二塩基酸ヒドラジッドと尿素からの高分子物質合成の基礎研究として、数種類の型のカルボン酸ヒドラジッドに就いて尿素との反応を検討したので報告する。

脂肪族カルボン酸ヒドラジッドとして、カプロン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 、カプリル酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ 、ペランゴン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 、カプリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 、ウンデカン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ 、ラウリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 、ミリスチン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ 、パルミチン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ 、ステアリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ のヒドラジッドに就いて、芳香族カルボン酸ヒドラジッドとして安息香酸ヒドラジッドについて、又、異節環状カルボン酸ヒドラジッドとしてイソニコチン酸ヒドラジッドに就いて尿素が等モル又はそれ以上存在する場合の反応を検討した。即ちカルボン酸ヒドラジッド1モルに尿素1~3モルの割合で混合し、140°~150°に加熱すると多くの場合熔融してアンモニアを発生する。3~4時間加熱するとアンモニアの発生が終る。反応生成物を水洗して過剰の尿素を除き水又はアルコールから再結晶して精製した。

安息香酸ヒドラジッドと尿素からの生成物は m.p. 222°(分解)、イソニコチン酸ヒドラジッドと尿素からの生成物は m.p. 238°(分解)で、夫々セミカルバジッドと無水安息香酸とから得た1-ベンゾイルセミカルバジッド⁵⁾ m.p. 220~222°及びイソニコチン酸ヒドラジッドとシアン酸とから合成した1-イソニコチノイルセミカルバジッド⁷⁾ m.p. 242~243°(分解)に略一致した。また元素分析値は何れもアチルセミカルバジッドの計算値に良く一致した。以上の事からカル

ボン酸ヒドラジッドは等モル又はそれ以上の尿素の存在の下で 140~150° に加熱すると、主として 1-アチルセミカルバジッドを生成することを認めた。反応は次式に従つた行われるものと考えられる。



尿素は融点以上の温度では複雑な分解反応を起すので、この外にも種々な物が生成していると考えられる。実際に脂肪酸ヒドラジッドと尿素との反応の場合にも少量の難溶性物質が分離されており、シアチルカルボヒドラジッド RCONHNHCONHNHCOR と推定されるが、精査は後日にゆづつた。

1-アチルセミカルバジッドの合成法としてはセミカルバジッドをアチル化する方法⁷⁾、カルボン酸ヒドラジッドにシアン酸を作用させる方法^{7),8)} 等があるが、カルボン酸ヒドラジッドと尿素を加熱する方法は、シアン酸アルカリのような高価な薬品を必要としないし、操作も比較的簡単なので、1-アチルセミカルバジッドの合成法として使用し得るものと考えられる。

なお、この方法によつて合成した化合物の中で次のものは文献に記載のない新物質である。

Compound	m.p.
1-n-Hexanonylsemicarbazide	170°
1-n-Octanonylsemicarbazide	171°
1-n-Nonanonylsemicarbazide	165.5°
1-n-Decanonylsemicarbazide	169°
1-n-Undecanonylsemicarbazide	165°
1-n-Dodecanonylsemicarbazide	167°
1-n-Tetradecanonylsemicarbazide	161°
1-n-Hexadecanonylsemicarbazide	159°
1-n-Octadecanonylsemicarbazide	152°

是等の脂肪酸残基置換セミカルバジッドは熔融及び凝固を繰返す度に融点の降下をきたすが、この現象の精査も後日にゆづつた。

II. 実験の部

1-Benzoylsemicarbazide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHCONH}_2$

benzoic acid hydrazide 4 g, 尿素 3 g, 水 5 cc をナス型フラスコにいれ、グリセリン浴中で 140~150° に加熱する。水が蒸発した後、4 時間加熱する。アンモニアを発生して反応し、多孔質な固塊を生成する。少量の水を加えて濾過し、水洗後、多量の熱湯から再結晶する。m.p. 222° (分解) の結晶である。文献記載の m.p. 220~222°⁹⁾ に一致する収量 3 g。

元素分析

C₈H₉N₃O₂ としての計算値

C 53.62% H 5.06% N 23.45%

実験値

試料 5.200 mg CO₂ 10.230 mg H₂O 2.240 mg C 53.69% H 4.82%試料 1.935 mg N₂ 0.406 cc (25.3°, 762 mm) N 23.60%1-Isonicotinoylsemicarbazide N -CONHNHCONH₂

isonicotinic acid hydrazide 4 g, 尿素 3.8 g, 水 4 cc をナス型フラスコにいれ, グリセリン浴中で 140~150° に加熱する。水が蒸発し終つてから 4 時間加熱する。アンモニアを発生して多孔質な固塊を生成する。水を加えて濾過し, 水洗し, 熱湯から活性炭を使用して再結晶する。m.p. 238° (分解) の結晶である。母液を濃縮して析出するものを集め, 再結晶して m.p. 238° (分解) の結晶を回収し得た。収量合計 3.8 g。

元素分析

C₇H₈N₄O₂ としての計算値

C 46.66% H 4.48% N 31.10%

実験値

試料 5.375 mg CO₂ 9.235 mg H₂O 2.170 mg C 46.89% H 4.52%試料 1.493 mg N₂ 0.535 cc (25.2°, 764 mm) N 31.11%1-n-Hexanonylsemicarbazide CH₃(CH₂)₄CONHNHCONH₂

caproic acid hydrazide 3.9 g, 尿素 2.7 g, 水 4 cc をナス型フラスコにいれ, 140~150° に加熱する。水が蒸発後 4 時間加熱する。アンモニアを発生して内容物は固化する。少量の水を加えて加温し, 内容物を軟化させ, 冷後濾過, 少量の水で洗滌し, 熱湯から再結晶する。熱湯に比較的難溶な物質が始めに析出するから, 注意して濾別して濾液を冷却し, 析出するものを集める。m.p. 170° の結晶である。収量 3 g。

熔融, 凝固を繰返すと熔融点はその度毎に降下し一定値に近づく。例えば,

	m.p.
1 回目	170°
2 //	154°
3 //	152°
4 //	149°
5 //	147°
6 //	145°
7 //	144°

元素分析

C₇H₁₅N₃O₂ としての設算値

C 48.54% H 8.73% N 24.26%

実験値

試料 4.395 mg CO₂ 7.870 mg H₂O 3.375 mg C 48.37% H 8.59%試料 1.991 mg N₂ 0.407 cc (19.6°, 764 mm) N 23.63%1-n-Octanoylsemicarbazide CH₃(CH₂)₆CONHNHCONH₂

caprylic acid hydrazide⁹⁾ 3.2 g, 尿素 1.8 g, 水 5 cc をナス型フラスコにいれ, 140~150° に加熱する。水が蒸発後 4 時間加熱する。アンモニアを発生して内容物は固化する。少量の水を加えて加温し, 内容物を軟化させ, 冷後熔過し, 水洗, 稀アルコールから再結晶を行い, 副生した少量の難溶性物質を除く。m.p. 171° の結晶である。収量 2.5 g。

元素分析

C₉H₁₉N₃O₂ としての計算値

C 53.70% H 9.52% N 20.88%

実験値

試料 3.645 mg, CO₂ 7.215 mg H₂O 3.070 mg C 54.02% H 9.42%試料 2.275 mg N₂ 0.402 cc (19.4°, 770 mm) N 20.61%1-n-Nonanoylsemicarbazide CH₃(CH₂)₇CONHNHCONH₂

pelargonic acid hydrazide⁹⁾ 1.7 g, 尿素 1.8 g を乳鉢中で良く混和し, ナス型フラスコにいれ 140° に 4 時間加熱する。熔融してアンモニアを発生し, 暫時の後に固化する。水を加えて加温し冷後濾過, 水洗し, 稀アルコールから再結晶して, 副生した少量の難溶性物質を除く。m.p. 165.5° の結晶, 収量 1.3 g。

一度熔融して凝固させた物は m.p. 157°, 2 回目には 153°, 3 回目には 151° を示す。

元素分析

C₁₀H₂₁N₃O₂ としての計算値

C 55.79% H 9.8% N 19.52%

実験値

試料 4.495 mg CO₂ 9.235 mg H₂O 3.755 mg C 56.07% H 9.35%試料 1.840 mg N₂ 0.325 cc (27.9°, 767 mm) N 19.79%1-n-Decanoylsemicarbazide CH₃(CH₂)₈CONHNHCONH₂

capric acid hydrazide⁹⁾ 3.7 g, 尿素 2.4 g を乳鉢中で良く混和し, 140~150° に 4 時間加熱

する。アンモニアを発生する。水を加えて加温し、冷後濾過、水洗し、稀アルコールから再結晶する。m.p. 169° の結晶。収量約 3 g。

元素分析

$C_{11}H_{23}N_3O_2$ としての計算値

C 57.61% H 10.11% N 18.33%

実験値

試料 3.845 mg CO_2 8.095 mg H_2O 3.460 mg C 57.45% H 10.07%

試料 2.095 mg N_2 0.322 cc (19.7°, 769 mm) N 17.85%

1-n-Undecanoylsemicarbazide $CH_3(CH_2)_9CONHNHCONH_2$

undecanoic acid hydrazide⁵⁾ 2 g, 尿素 2.5 g を乳鉢中で混和, 140~150° に 4 時間加熱する。初め二液層に分かれているが、攪拌しているうちに均一に混合する。水を加えて加温し、冷後濾過し、水洗後稀アルコールから再結晶する。m.p. 165° の結晶。収量 1.5g。

元素分析

$C_{12}H_{25}N_3O_2$ としての計算値

C 59.23% H 10.36% N 17.27%

実験値

試料 3.745 mg CO_2 8.25 mg H_2O 3.415 mg C 60.12% H 10.20%

試料 2.660 mg N_2 0.405 cc (25.3°, 764 mm) N 17.19%

1-n-Dodecanoylsemicarbazide $CH_3(CH_2)_{10}CONHNHCONH_2$

lauric acid hydrazide⁵⁾ 4 g, 尿素 2.5 g を良く混和し 140~150° に 4 時間加熱する。熔融してアンモニアを発生し、後に固化する。水を加えて加温し、冷後濾過、水洗し、アルコールから再結晶し、副生した少量の難溶物を除く。m.p. 167° の結晶。収量 3 g。

元素分析

$C_{13}H_{27}N_3O_2$ としての計算値

C 60.66% H 10.57% N 16.33%

実験値

試料 2.936 mg CO_2 6.505 mg H_2O 2.870 mg C 60.46% H 10.94%

試料 2.871 mg N_2 0.410 cc (25°, 762 mm) N 16.06%

1-n-Tetradecanoylsemicarbazide $CH_3(CH_2)_{12}CONHNHCONH_2$

myristic acid hydrazide 3.6 g, 尿素 2 g を良く混和し, 140° に 4 時間加熱する。二液層に分かれるので攪拌する。冷後水を加えて加温し、濾過、水洗の後、アルコールから再結晶す

る。m.p. 161° の結晶。収量 2.5 g.

元素分析

$C_{15}H_{31}N_3O_2$ としての計算値

C 63.12% H 10.95% N 14.72%

実験値

試料 4.365 mg CO_2 10.135 mg H_2O 4.205 mg C 63.36% H 10.78%

試料 3.036 mg N_2 0.403 cc (25.1°, 763 mm) N 14.98%

1-n-Hexadecanoylsemicarbazide $CH_3(CH_2)_{14}CONHNHCONH_2$

palmitic acid hydrazide 4 g, 尿素 2 g を良く混和し, 140° に約 4 時間加熱する。内容物は熔融し, 徐々に粘度が昇り半融状態を示す。冷後水を加え加温し, 濾過, 水洗, 次で少量のアルコールで 2 回温浸して, 未反応のヒドラジッドを除去する。アルコールから再結晶する。

m.p. 159° の結晶。収量 2 g.

元素分析

$C_{17}H_{35}N_3O_2$ としての計算値

C 65.13% H 11.25% N 13.41%

実験値

試料 4.080 mg CO_2 9.730 mg H_2O 4.065 mg C 65.08% H 11.15%

試料 2.293 mg N_2 0.257 cc (19.7°, 765 mm) N 13.02%

1-n-Octadecanoylsemicarbazide $CH_3(CH_2)_{16}CONHNHCONH_2$

stearic acid hydrazide 4.3 g, 尿素 2.5 g をアルコールで湿してから乳鉢で良く混和し, 140~150° に 4 時間加熱する。水を加えて加温, 濾過し, 水洗, 少量のアルコールで 2 回温浸して未反応のヒドラジッドを除去し, 次にアルコールから再結晶する。m.p. 152° の結晶。収量 2.5 g.

元素分析

$C_{19}H_{39}N_3O_2$ としての計算値

C 66.81% H 11.52% N 12.30%

実験値

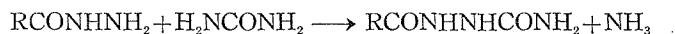
試料 4.100 mg CO_2 10.070 mg H_2O 4.160 mg C 67.03% H 11.35%

試料 3.132 mg N_2 0.313 cc (19.0°, 766 mm) N 11.60%

III. 総 括

カルボン酸ヒドラジッドと尿素との反応を検討した。脂肪族カルボン酸ヒドラジッドとして $C_6 \sim C_{18}$ の飽和脂肪酸ヒドラジッドを、芳香族カルボン酸ヒドラジッドとして安息香酸ヒドラジッドを、異節環状カルボン酸ヒドラジッドとしてイソニコチン酸ヒドラジッドを使用した。

カルボン酸ヒドラジッドと等モルの尿素を $140 \sim 150^\circ$ で反応させると、主として 1-アチルセミカルバジッドを生成することを認めた。



この方法は 1-アチルセミカルバジッドの合成法として使用し得るものと考えられる。

又、この方法により文献に記載のない $C_6 \sim C_{18}$ までの脂肪族 1-アチルセミカルバジッド 9 種を合成した。

* 熔融と同時に分解するものの融点は、加熱の条件により一般に可なり異なることが多い。

文 献

- 1) I. G. Erickson: J. Am. Chem. Soc., **76**, 3977 (1954).
F. Arndt, L. Loewe, S. Avan: Ber., **73**, 606 (1940).
- 2) A. Fleischer: Ber., **9**, 995 (1876).
J. D. Riedel: ドイツ特許 76596. Friedländer, Teerfarbenfabrikation **4**, 1268.
- 3) Du Pount de Nemours & Co: 英国特許 530,267.
- 4) 東洋高圧工業株式会社: 特許公告, No. 295 (昭和 31 年 1 月).
- 5) Kosti Pajari: Fette u. Seifen **51**, 347 (1944).
Chem. Abst. **44**, 7764 (1950).
- 6) O. Widman, A. Clene: Ber., **31**, 381 (1896).
- 7) T. Vitoli, M. Sardella: Chimica **7**, 229 (1952).
Chem. Abst. **47**, 6414 (1953).
- 8) A. Darapsky: J. Pr. Chem. [2], **76**, 451 (1907).

(日本化学会第 10 年会 (昭和 32 年 4 月) で講演)