HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カルボン酸ヒドラジドと酸との反応．第1報 ： 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；大森，博之；高田，善之
Citation	北海道大學工學部研究報告，58，123-128
Issue Date	1970-12-19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41020
Type	departmental bulletin paper
File Information	58_123-128.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

カルボン酸ヒドラジドと酸との反応　第1報

——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)

Reaction of Carboxylic Acid Hydrazides with Acids (I)
Formation of N, N′-Diacylhydrazine by the Reaction of Aliphatic Acid Hydrazide in Aqueous Inorganic Acids

Toshiro TIBA*　Hiroyuki OHMORI*
Yoshiyuki TAKATA*

(Received August 31, 1970)

Abstract

Capric acid hydrazide 〔I〕 was heated in an aqueous solusion of strong acid such as sulfamic acid, hydrazinium sulfate, ammonium bisulfate, sulfuric acid, hydrochloric acid, potassium bisulfate and phosphoric acid to give N, N′-didecanoylhydrazine 〔II〕 in high yields.

In the case of sulfamic acid, the yield of 〔II〕 was maximal when the molar ratio of acid to 〔I〕 was 0.3. The yield of 〔II〕 with other acids were nearly the same when the molar ratio of the acid to 〔I〕 was 1–0.5, or maximal at the ratio of 0.5. It was assumed that one mole of 〔II〕 is formed by the reaction of two moles of carboxylic acid hydrazide with one equivalent of strong acid. 〔II〕 was also obtained, though in a low yield, by heating 〔I〕 with aqueous potassium dihydrogen phosphate, ammonium chloride or ammonium sulfate.

1. 緒　　言

カルボン酸ヒドラジドと酸との反応としては，m-ニトロ安息香酸ヒドラジドが酸性の水溶液により[1]，またp-ニトロ安息香酸ヒドラジドとジフエニル酢酸ヒドラジドが酢酸中[2]で，N, N′-ジアシルヒドラジンを生成し，セミカルバジドは酢酸溶液の放置によりヒドラジドカルボンアミド[3]を生成することが知られている。

高田[4]は先に脂肪族カルボン酸ヒドラジドをスルフアミン酸の水溶液と加熱すると N, N′-ジアシルヒドラジンを高収率で生成することを報告した。引き続きカルボン酸ヒドラジドに対するスルフアミン酸のモル比とジアモルヒドラジンの収率との関係を明らかにするために，カプリン酸とヒドラジド〔I〕を用い，スルフアミン酸とのモル比を変えて反応させジアシルヒドラジンの収

* 合成化学工学科　高分子化学講座
* Department of chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

率を求めた。〔I〕に対してスルファミン酸が1–0.5モルまではN,N′–ジデカノイルヒドラジン〔II〕の収率は約93%を示してほぼ一定であったが，スルファミン酸が〔I〕に対して0.5モル以下になると〔II〕の収率は可なりの傾斜で低下した (図2)。

カルボン酸ヒドラジドとスルファミン酸との反応は，反応生成物としてジアシルヒドラジン，硫酸ヒドラジン，スルファミン酸アンモニウムを得たことから，次式に従がうものと推定した[4]。

$$2RCONHNH_2+2H_2NSO_3H+H_2O \longrightarrow RCONHNHCOR+H_2N\cdot NH_2\cdot H_2SO_4+H_2NSO_3NH_4$$

この反応式によれば，カルボン酸ヒドラジドとスルファミン酸の各等モルが反応することになるが，〔I〕に対してスルファミン酸が0.5モルでも90%以上の収率で〔II〕を生成したので，スルファミン酸以外の化合物もまたこの反応に関与するためにスルファミン酸が0.5モルでも高収率で〔II〕が得られたものと推定した。先ずカルボン酸ヒラジドとスルファミン酸との反応で生成する硫酸ヒラジンについて，〔I〕との反応を検討したところ高収率で〔II〕を生成した。またスルファミン酸の水溶液を加熱した時に加水分解で生成する硫酸水素アンモニウムについても〔I〕との反応を検討したところ同様に高収率で〔II〕を生成した。

スルファミン酸及び硫酸水素アンモニウムは強酸であり，硫酸ヒドラジンも可なり酸性が強い。このことからカルボン酸ヒドラジドは酸の水溶液との加熱によりN,N′–ジアシルヒドラジンを生成するのではないかと考えた。

カルボン酸ヒドラジドとして〔I〕を用い，硫酸，塩酸，硫酸水素カリウム，リン酸の水溶液との反応を調べたが，いずれの酸によっても高収率で〔II〕を生成した。〔I〕と酸水溶液との反応の条件と〔II〕の収率との関係を調べた。

硫酸は〔I〕に対して0.3モルで〔II〕は最高収率の96%を示し，0.25モル以下になると〔II〕の収率は可なりの傾斜で低下した。塩酸，硫酸水素カリウム，硫酸ヒドラジン，リン酸では〔I〕に対して0.5モル付近で最高収率を示し，0.5モル以下になると可なりの傾斜で〔II〕の収率が低下した。

カルボン酸ヒドラジド2分子が1当量の無機酸の水溶液と反応して1分子のN,N′–ジアシルヒドラジンを生成することが明らかになった。

次に弱酸性のリン酸二水素カリウム，弱塩基性のリン酸水素二ナトリウム，中性塩ではあるが水溶液を加熱すると弱酸性になる[5] 塩化アンモニウムと硫酸アンモニウムについて，〔I〕との反応を検討した。

〔I〕はリン酸二水素カリウム，塩化アンモニウム，硫酸アンモニウムの水溶液との加熱により低収率ではあるが〔II〕を生成した。しかしリン酸水素二ナトリウムの作用で〔II〕はを生成しなかった。

〔I〕と乾燥塩化水素との反応で得た塩化デカノイルヒドラゾニウムを100°Cに6時間加熱しても変化しなかったが，水と加熱することにより〔II〕を生成した。〔I〕と塩化水素との反応による〔II〕の生成には水が必要であり，他の無機酸の場合も水が必要と考えられるが，その確認は後日にゆずった。

〔I〕を氷酢酸と無水酢酸との混合物または無水酢酸で処理するとN–アセチル–N′–デカノイルヒドラジンとともに〔II〕を生成するので[5]，〔I〕とカルボン酸との反応による〔II〕の生成には水が不要と考えられる。

カルボン酸ヒドラジドと無機酸水溶液との反応は対称的なN,N′–ジアシルヒドラジンの製造に好都合な反応である。

2. 実験と結果

2.1 〔I〕とスルファミン酸水溶液との反応

2.1.1 反応時間と〔II〕の収率

〔I〕とスルファミン酸水溶液との反応の反応終了時間を知るために,〔I〕とスルファミン酸の等モルを用い，反応時間を変えて〔II〕の収率を求めた。

〔I〕1.86 g (1/100 モル)，スルファミン酸 0.97 g (1/100 モル)，水 20 ml を還流下に水浴中で所定時間加熱した。加熱終了後に熱湯 30 ml を加えて熱時に濾過，熱湯で洗浄した。濾別物を約 20 ml のメタノール中で粉砕して可溶物を溶解し濾過，メタノール 10 ml で洗浄，乾燥して収率を求めた。生成物の mp 152°C，メタノールから再結晶した物は mp 152.5°C を示し，N,N′-ジデカノイルヒドラジンに一致した。〔I〕に対してスルファミン酸が等モルの場合には約 3 時間で反応が終了し，〔II〕の収率は 93%に達した。その結果を図 1 に示す。

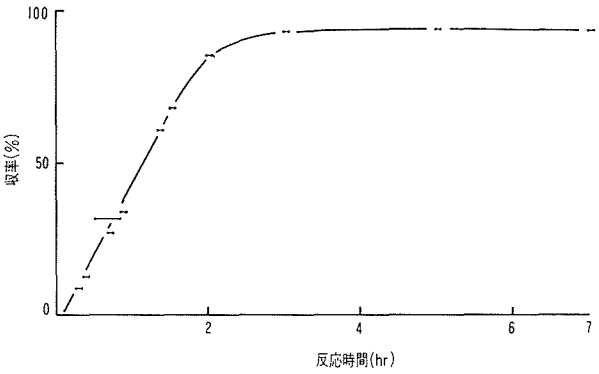

図 1 カプリン酸ヒドラジドとスルファミン酸水溶液との反応における反応時間と N,N′-ジデカノイルヒドラジン収率の関係

2.1.2 スルファミン酸に対する〔I〕のモル比と〔II〕の収率

〔I〕1.86 g (1/100 モル)，スルファミン酸の所定量，水 20 ml を還流下に水浴中で 7 時間加熱した。加熱終了後に 2.1.1 従って処理して〔II〕の収率を求めた。〔I〕に対してスルファミン酸が 1–0.5 モルでは〔II〕の収率は 92–94% とほぼ一定値を示した。スルファミン酸が 0.5 モル以下になると〔II〕の収率は可なりの傾斜で低下した。その結果を図 2 に示す。

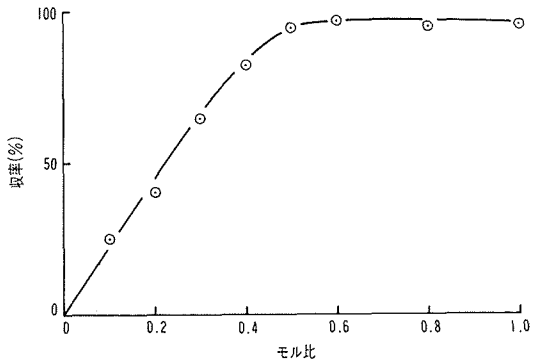

図 2 カプリン酸ヒドラジドに対するスルファミン酸のモル比と N,N′-ジデカノイルヒドラジンの収率

2.2 〔I〕と硫酸ヒドラジン水溶液との反応

〔I〕1.86 g (1/100 モル)，硫酸ヒドラジンの所定量，水 20 ml を 2.1.2 に従って反応させた。生成物の mp 152°C で，〔II〕との混融で融点が降下しなかった。〔I〕に対して硫酸ヒドラジンが 1–0.6 モルでは〔II〕の収率は 94–95% の高収率を示した。硫酸ヒドラジンが 0.5 モル以下になると〔II〕の収率は可なりの傾斜で低下した。その結果を図 3 に示す。

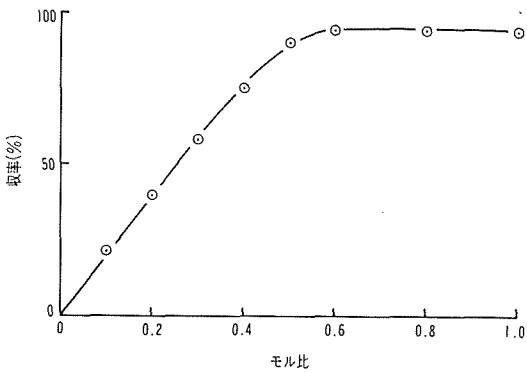

図 3 カプリン酸ヒドラジドに対する硫酸ヒドラジンのモル比と N,N′-ジデカノイルヒドラジンの収率

2.3 〔I〕と硫酸水素アンモニウム水溶液との反応

〔I〕1/100モル，硫酸水素アンモニウム 2 g (1/100 モル)，水 20 ml を 2.1.2 に従って反応させた。生成物の mp 152°C で〔II〕に一致した。収量 1.6 g，収率 94%。

2.4 〔I〕と硫酸との反応

〔I〕1/100 モル，所定量の硫酸を水で薄めて 20 ml にした溶液を 2.1.2 に従って反応させた。生成物の mp 152°C で〔II〕に一致した。〔I〕に対して硫酸が 0.3 モルの時に〔II〕の収率は最高の 97% に達した。硫酸が 0.3 モルよりも多くなると〔II〕の収率はやや減少の傾向を示した。これは〔I〕または〔II〕の一部が硫酸により加水分解を受けてカプリン酸を生成するためである。硫酸が 0.25 モル以下になると〔II〕の収率は可なりの傾斜で低下しており，〔I〕の2分子に対して1当量の酸が反応して〔II〕を生成することが明らかになった。その結果を図4に示す。

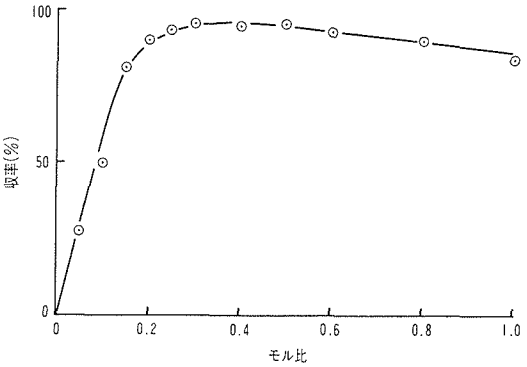

図 4 カプリン酸ヒドラジドに対する無機酸のモル比と N, N′-ジデカノイルヒドラジンの収率

2.5 〔I〕と塩酸との反応

〔I〕1/100 モル，所定量の塩化水素を含む塩酸 20 ml を 2.1.2 に従って反応させた。生成物の mp 152°C で〔II〕に一致した。〔I〕に対して塩化水素が 0.5 モルの場合には 97% の高収率で〔II〕を得た。塩化水素の量が 0.5 モルより多くなると〔II〕の収率は減少しており，〔I〕と等モルの場合には〔II〕の収率は約 75% に低下した。この理由は〔I〕または〔II〕が塩酸により比較的に容易に加水分解を受けてカプリン酸を生成するためである。塩化水素が 0.5 モル以下になると可なりの傾斜で〔II〕の収率が低下した。その結果を図5に示す。

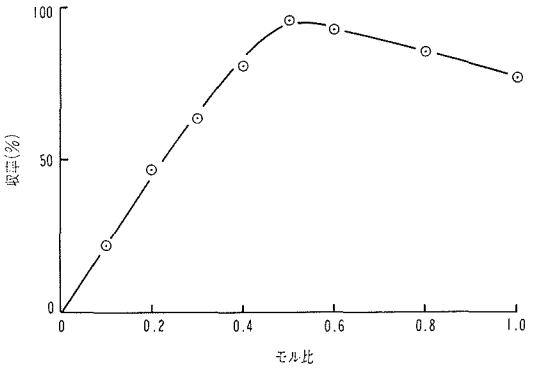

図 5 カプリン酸ヒドラジドに対する塩酸のモル比と N, N′-ジデカノイルヒドラジンの収率

2.6 〔I〕と硫酸水素カリウム水溶液との反応

〔I〕1/100 モル，所定量の硫酸水素カリウム，水 20 ml を 2.1.2 に従って反応させた。生成物の mp 152°C で〔II〕に一致した。〔I〕に対して硫酸水素カリウムの量が 1-0.5モルでは〔II〕の収率は約 95% とほぼ一定値を示した。0.5 モル以下になると可なりの傾斜で〔II〕の収率は低下した。その結果を図 6 に示す。

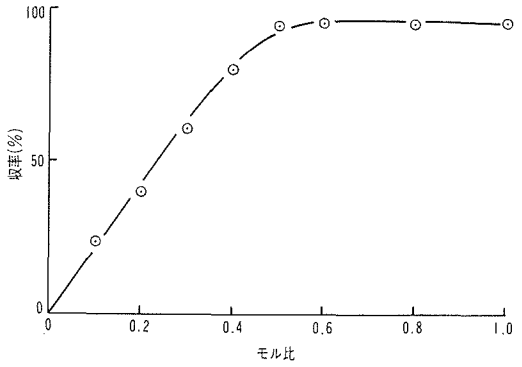

図 6 カプリン酸ヒドラジドに対する硫酸水素カリウムのモル比と N,N′-ジデカノイルヒドラジンの収率

2.7 〔I〕とリン酸との反応

〔I〕1/100モル，所定量のリン酸を含むリン酸水溶液 20 ml を 2.1.2 に従って反応させた。生成物の mp 152°C で〔II〕に一致した。〔I〕に対してリン酸が 1–0.5 モルでは〔II〕の収率は約 95% とほぼ一定であった。リン酸が 0.5モル以下になると可なりの傾斜で〔II〕の収率が低下した。その結果を図 7 に示す。リン酸は三塩基酸ではあるが，第二段以後の電離が弱いために一塩基酸と同じ挙動を示すのであろう。

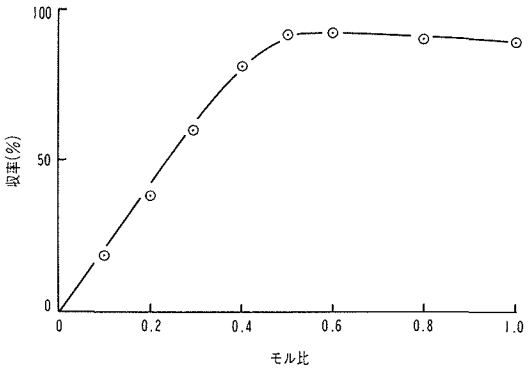

図 7 カプリン酸ヒドラジドに対するリン酸のモル比と N, N′-ジデカノイルヒドラジとの収率

2.8 〔I〕とリン酸二水素カリウム，リン酸水素二ナトリウム，硫酸アンモニウム及び塩化アンモニウム水溶液との反応

〔I〕1/100モルに対して，それぞれリン酸二水素カリウム，リン酸水素二ナトリウム，硫酸アンモニウム，塩化アンモニウムの 1/100 モル，水 20 ml を加えて 2.1.2 に従って反応させた。リン酸二水素カリウムでは約 27%，硫酸アンモニウムでは約 5%，塩化アンモニウムでは約 18% の収率で〔II〕を得た。

2.9 塩化デカノイルヒドラゾニウムの反応

〔I〕のベンゾール溶液に乾燥塩化水素を通し，析出した結晶を濾別，ベンゾールで洗浄，乾燥して塩化デカノイルヒドラゾニウムを製造した。この塩化デカノイルヒドラゾニウムを100°Cに6時間加熱したが，融点も赤外スペクトルも変化しなかった。

塩化デカノイルヒドラゾニウムを水に溶解し，還流下に水浴中で3時間加熱した。析出物を濾別，水洗，メタノールから再結晶した物は mp 152.5°C を示し，〔II〕との混融点が降下しなかった。収率約 80%。

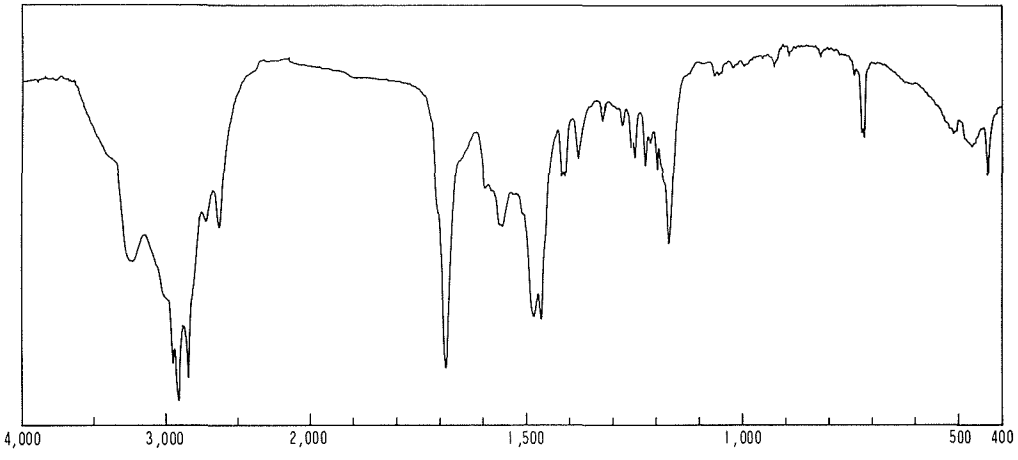

図 8 N-Decanoylhydraziniumchloride の赤外吸収スペクトル

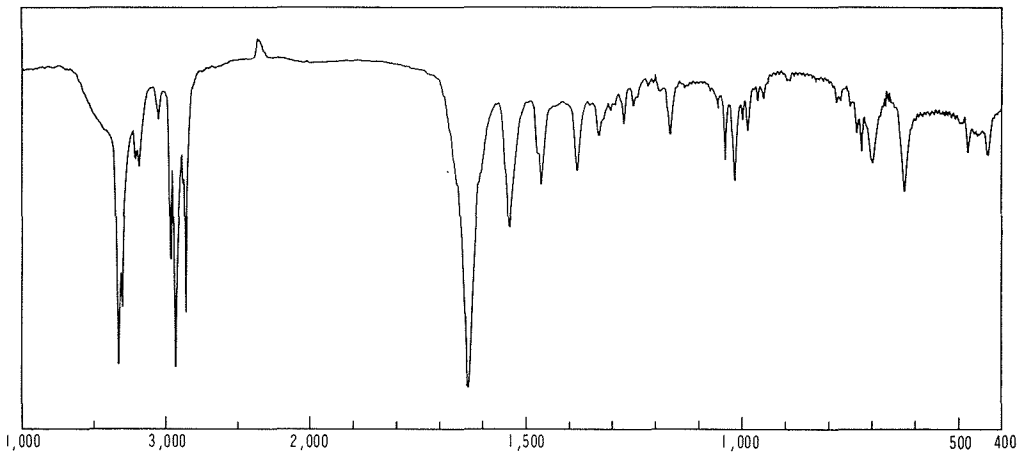

図 9 N, N′-Didecanoylhydrozine の赤外吸収スペクトル

3. ま と め

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を用いて，強無機酸及びその酸性塩とアンモニウム塩の水溶液との反応を検討した。

カプリン酸ヒドラジドは硫酸，塩酸，リン酸，硫酸ヒドラジン，硫酸水素カリウム等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した。またリン酸二水素カリウム及び硫酸アンモニウムと塩化アンモニウムの水溶液との加熱により低収率ではあるが〔II〕を生成した。

カプリン酸ヒドラジド 1 モルに対し一塩基酸が 1/2 モルの場合に一般に最高収率で N, N′-ジデカノイルヒドラジンを生成した。酸が 1/2 モル以下になると可なりの傾斜で〔II〕の収率が減少した。酸ヒドラジド 2 分子と一塩基酸 1 分子が反応するものと考えられる。

文 献

1) Strain, H.: J. Am. Chem. Soc., 57 (1935) p. 758.
2) Satller, L., Zerban, F. W.: J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) p. 873.
3) 土橋力太：専研報告 61 (1936) p. 81.
船久保英一：有機化合物確認法，上巻 (昭 19) p. 480，養賢堂.
4) 高田善之，松田敏雄，横田和明：日化誌， 82 (1961) p. 376.
5) 化学大辞典 (1962)，1 巻 p. 1020, 9 巻 p. 690，共立出版株式会社.
6) 千葉俊郎，高田善之：昭和 43 年 4 月，日本化学会 21 年会発表.