HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カルボン酸ヒドラジドと酸との反応（第3報） ： 脂肪族カルボン酸ヒドラジドとカルボン酸との反応
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, 61, 63-68
Issue Date	1971-03-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41056
Type	departmental bulletin paper
File Information	61_63-68.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3報)

——脂肪族カルボン酸ヒドラジドとカルボン酸との反応——

千葉俊郎　大森博之
高田善之

(昭和45年11月29日受理)

The Reactions of Carboxylic Acid Hydrazides with Acids (III)

The reactions of aliphatic carboxylic acid hydrazides with carboxylic acida

Toshiro TIBA　Hiroyuki ŌMORI
Yoshiyuki TAKADA

(Received November 29, 1970)

Abstract

The reactions of acid hydrazides wtih carboxylic acids were investigated using capric acid hydrazide [I] as one of the carboxylic acid hydrazides.

When [I] was heated with formic, acetic, propionic, butyric, oxalic, succinic, pimelic and phthalic acid in aqueous solution, N, N′-didecanoylhydrazine [II] was produced. The reactivity of monobasic acids with [I] was in the following order : acetic < propionic < butyric ≃ formic acid. When the reactions were carried out using more than 0.5 mole of formic acid to one mole of [I], [I] was formylated and the yields of [II] decreased. The reactivity order of dibasic acids in the reaction with [I] was as follows : oxalic > phthalic > succinic > pimelic acid. When more than 0.3 mole of phthalic acid against one mole of [I] were used, the yields of [II] were lowered, which are apparently due to the formation of N-decanoyl-N′-phthaloylhydrazine as a by-product. Also phthalylhydrazide was produced as another by-product.

By heating [I] with anhydrous formic, glacial acetic, propionic, butyric and caproic acid, (II) was produced also. The reactivity order of acids in anhydrous conditions was as follows : acetic > propionic > butyric > caproic acid. When more than 0.3 mole of formic acid or one mole of other acids were used against one mole of [I], the yields of [II] were lowered because of the formation of N-acyl-N′-decanoylhydrazine as a by-product.

1. 緒　　言

先に著者等は脂肪族カル酸ヒドラジドとしてカプリン酸ヒドラジド [I] を用いて, [I] と無機の強酸及びその酸性塩の水溶液との反応について検討した[1]。[I] は無機の強酸またはその酸性塩の水溶液との加熱により N, N′-ジデカノイルヒドラジン [II] を高収率で生成した。又リン酸二水素カリウムのような弱酸性の酸性塩及び塩化アンモニウムや硫酸アンモニウムの水溶液との加熱によっても低収率ではあるが [I] から [II] を生成した。このことから, 弱酸性のカルボン酸についても脂肪族カルボンヒドラジドとの反応を検討する必要を感じた。

カルボン酸ヒドラジドとカルボン酸との反応としては 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は酢酸溶液の放置によりN,N′-ジアシルヒドラジンを生成する旨報告されているが，詳細については記載が無い[2]。セミカルバジドの酢酸溶液も放置によりヒドラジドカルボンイミドを生成する[3]。

著者等は脂肪族カルボン酸ヒドラジドとして〔I〕を用い，ギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸，カプロン酸，シユウ酸，コハク酸，ピメリン酸，フタル酸との反応を検討して新知見を得たので報告する。

2. 結果と考察

2.1 〔I〕とカルボン酸水溶液との反応

無機酸と〔I〕とは水溶液として反応させたので，カルボン酸との反応も水溶液として反応させた。反応に用いたカルボン酸はギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸，シユウ酸，コハク酸，ピメリン酸，フタル酸である。

〔I〕はこれ等のカルボン酸の水溶液との加熱により，比較的に良い収率で〔II〕を生成したので，カルボン酸と〔I〕とのモル比と〔II〕の収率との関係を調べた。

ギ酸では，ギ酸と〔I〕とのモル比が 0.6 までは可なりの傾斜で〔II〕の収率が増加した。モル比が 0.6 以上では傾斜が緩やかになり，0.8–1 では収率が一定になり約 80% を示した。モル比が1よりも大きくなると〔II〕の収率は低下し，モル比が2では 72% になった。

酢酸では，酢酸に対する〔I〕のモル比が1までは可なりの傾斜で〔II〕の収率が増加した。モル比が1では 70%，2では 87% とモル比が1以上では緩やかな傾斜で収率が増加した。プロピオン酸も同様な傾向を示したが，モル比が1では収率78%，2では 92% と酢酸よりも高収率を示した。酪酸ではモル比が1以上になると〔II〕の収率が一定になり，92% の高収率を示した。

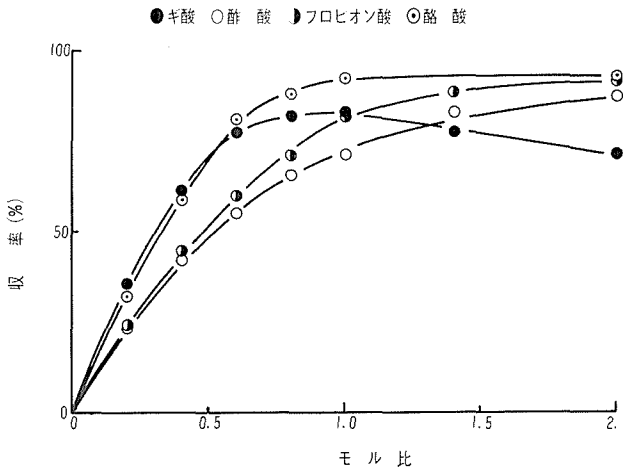


図 1 カルボン酸とカプリン酸ヒドラジドとのモル比と N,N′-ジデカノイルヒドラジンの収率(水溶液)

酸に対する〔I〕のモル比が1の場合の〔II〕の収率を比較すると，ギ酸では 80%，酢酸では 70%，プロピオン酸では 78%，酪酸では 92% であった。これ等の酸の pKa は，ギ酸：3.77，酢酸：4.76，プロピオン酸：4.48，酪酸：4.82[4] であり，ギ酸は他のカルボン酸よりも可なり酸性が強い。

ギ酸と〔I〕とのモル比と〔II〕の収率との関係のグラフが無機の強一塩基酸の場合に[1]類似しているのは，ギ酸が可なり強い酸性を示す為と考えられる。

酢酸，プロピオン酸，酪酸の間では pKa に大きな差はないが，〔II〕の収率は酢酸プロピオン酸酪酸の順であり，高級カルボン酸の方が高収率で〔II〕を生成した。これ等のカルボン酸については，pKa と〔II〕の収率との間には直接の関係を認めることは出来なかった。

シユウ酸では，シユウ酸と〔I〕とのモル比が 0.3 までは〔II〕の収率が可なりの傾斜で増加した。モル比が 0.3 以上では〔II〕の収率は 95–97% の一定値を示した。シユウ酸の pKa_1 は 1.46,

pKa_2 は 4.40 であり[5]，可なり酸性が強い。シユウ酸と〔I〕とのモル比と〔II〕の収率との関係のグラフが硫酸の場合[1]に類似しているが，これはシユウ酸の酸性が強いためであろう。

コハク酸とピメリン酸では，酸と〔I〕とのモル比が 0.5 までは可なりの傾斜で〔II〕の収能が増加した。モル比が 0.5 以上では緩やかな傾斜で〔II〕の収率が増加し，モル比が 1 では 95% に達した。

フタル酸は脂肪族ジカルボン酸とは可なり異なった挙動を示した。フタル酸と〔I〕とのモル比が 0.3 までは可なりの傾斜で〔II〕の収率が増加したが，モル比が 0.3 以上では傾斜が緩やかになり，0.5 で 95% の最高収率を示した。モル比が 0.5 以上になると〔II〕の収率は低下しモル比が 1 では 70% になった。フタル酸のこの挙動は塩酸の場合[1]に類似している。塩酸では〔I〕に対するモル比が 0.5 以上になると〔II〕の収率は低下したが，この原因は〔I〕が塩酸により加水分解を受けてカプリン酸と塩化ヒドラゾニウムを生成するためである。しかしフタル酸の pKa_1 は 3.00, pKa_2 は 5.28 であり，塩酸に比較すると遙かに弱酸である。従って〔I〕がフタル酸により加水分解を受けるとは考えられないので，モル比が 0.5 以上になると〔II〕の収率が低下する理由を調べた。

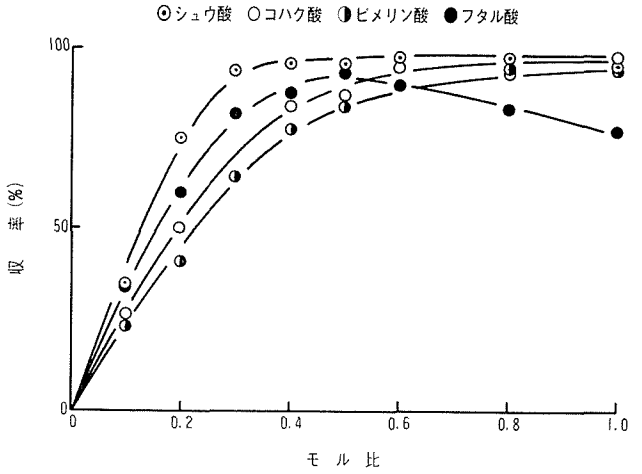


図 2　ジカルボン酸とカプリン酸ヒドラジドとのモル比と N, N′-ジデカノイルヒドラジンの収率 (水溶液)

フタル酸と〔I〕との反応で生成した〔II〕の中に少量の高融点化合物の夾雑を認めたが，これはフタリルヒドラジド〔III〕であった。〔III〕の収率はフタル酸と〔I〕とのモル比が 0.6 の場合に最高を示し，0.6 以上になると減少した。従ってモル比が 0.5 以上になると〔II〕の収率が低下する原因が〔III〕の生成によるものとは考えられない。

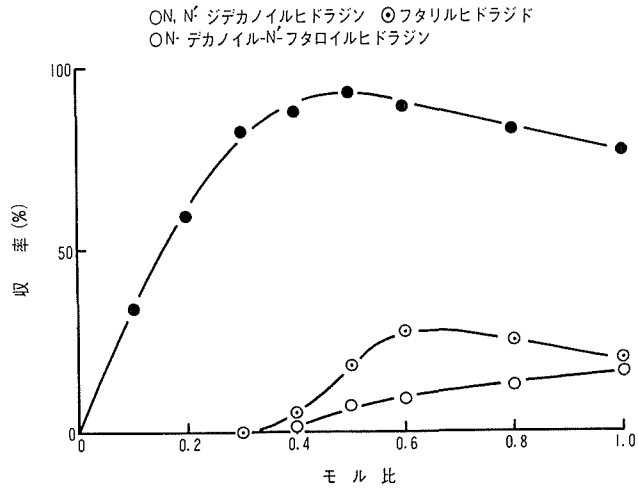
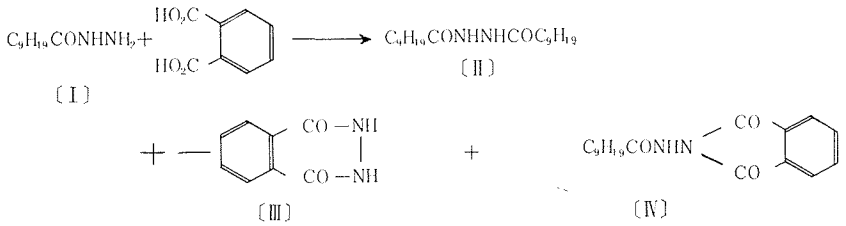


図 3　フタル酸とカプリン酸ヒドラジドのモル比と生成物の収率

未精製の〔II〕をメタノールで抽出した溶液から mp. 112°C の結晶〔IV〕を得た。〔IV〕は元素分析値，分子量，赤外吸収スペクトルから N-デカノイル-N′-フタロイルヒドラジンであることを確認した。〔I〕に対してフタル酸が多くなると〔IV〕の生成量も増加しており，過剰のフタル酸が〔I〕と反応して〔V〕を生成して〔I〕を消費するために〔II〕の収率が低下するものと考えている。



2.2 〔I〕とカルボン酸との反応

モノカルボン酸では，低級酸よりも高級酸の方が高収率で〔II〕を生成したので，〔I〕とカプロン酸との反応について検討した。カプロン酸は水に難溶であり，〔I〕はカプロン酸に溶解して水層と分離したままであったが，良い収率で〔II〕を生成した。このことから，〔I〕とカルボン酸との反応には水は不要なのではないかと考え，水を添加しないで〔I〕とカルボン酸とを反応させた。カルボン酸としてギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸，カプロン酸を用いたが，いずれの酸によっても〔I〕から〔II〕を生成した。〔I〕と乾燥塩化水素との反応ではデカノイルヒドラゾニウム塩化物を生成するのみであり，これに水を添加することによりはじめて〔II〕を生成するのに対して，〔I〕とのカルボン酸との反応では水が存在しなくても〔II〕を生成することが明らかになった。

80% ギ酸では，〔I〕に対するモル比が 0.6 までは可なりの傾斜で〔II〕の収率が増加して約 60% に達した。モル比が 0.6–0.8 では収率が略一定し，それ以上のモル比では〔II〕の収率は低下した。

脱水ギ酸 (98–99%) では，モル比が 0.4 までは可なりの傾斜で〔II〕の収率が増加し，0.4 以上では緩い傾斜で収率が増して 0.6 で最高収率 55% を示した。モル比が 0.6 以上になると〔II〕の収率は低下し，モル比が 2 では 25% になった。

酢酸，プロピオン酸，酪酸では〔I〕に対するモル比が 0.5 付近で最高の収率を示した。即ち酢酸では 77%，プロピオン酸では 65%，酪酸では約 63% の収率であった。カプロン酸ではモル比が 0.4 付近で最高収率の 57% を示した。水が存在しない場合には酢酸 ＞ プロピオン酸 ＞ 酪酸 ＞ カプロン酸の順で〔II〕の収率は低下しており，水溶液の場合の逆になっている。

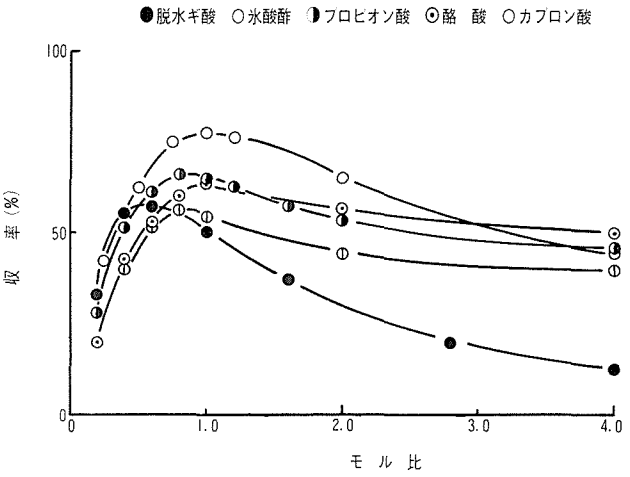


図 4 カルボン酸とカプリン酸ヒドラジドとのモル比と N, N′-ジデカノイルヒドラジンの収率

水溶液での反応では，酸と〔I〕とのモル比が 1 以上でも〔II〕の収率が増加しており，収率も一般に良好である。水の存在の有無により，このような差が生ずる理由について調べた。

〔I〕とカルボン酸とを加熱して得た〔II〕をメタノール抽出した母液から，反応に用いたカルボン酸に対応する N-アシル-N′-デカノイルヒドラジン〔V〕を分離した。

〔I〕とカルボン酸との反応には，〔II〕を生成する反応とカルボン酸による〔I〕のアシル反応

とが考えられる。水溶液中の反応では，アシル化が阻害されるために〔II〕の生成反応が主に起り，〔II〕の収率が良いものと考えている。水が存在しない場合，特に酸と〔I〕とのモル比が1以上になるとアシル化が起り易くなり，〔II〕の収率が低下するものであろう。

$$\underset{〔I〕}{C_9H_{19}CONHNH_2} + RCOOH \longrightarrow \underset{〔V〕}{C_9H_{19}CONHNHCOR}$$

ギ酸は〔I〕に対するホルミル化作用が強いので，水溶液中でもホルミル化が起きる。ギ酸と〔I〕とのモル比が大になると水溶液中でもホルミル化物の生成が多くなるために，〔II〕の収率が低下する。水が存在しない場合にはこの傾向は特に顕著に現れて，〔II〕の収率が減少するのであろう。

3. 実　　験

3.1 〔I〕とモノカルボン酸水溶液との反応

〔I〕1.86 g (1/100 モル) と所定量のモノカルボン酸を水に溶解して 20 ml にし，還流下に水浴中で 7 時間加熱した。つぎに水 20 ml を加えて加熱，熱時に濾過，熱湯 50 ml で洗浄した。濾過物をメタノール 20 ml とかきまぜて可溶物を抽出，濾過，メタノール 10 ml で洗浄した。生成物の mp. 154°C。N, N′-ジデカノイルヒドラジンとの混融により融点が降下しなかった。未再結晶品について収量を求めた。

3.2 〔I〕とジカルボン酸水溶液との反応

〔I〕1.86 g (1/100 モル) と所定量のジカルボン酸を水に溶解して 20 ml にし，還流下に水浴中で 7 時間加熱した。水 20 ml を加えて加熱，熱時に濾過，熱湯 50 ml で洗浄，濾別物をメタノール 20 ml とかきまぜて濾過，メタノール 10 ml で洗浄して〔II〕を得た。

シュウ酸，コハク酸，フタル酸と〔I〕との反応で生成した〔II〕には少量の高融点化合物が混入しており，その為に得られた〔II〕は鋭敏度に可なりの幅があり，融点は多少高かった。シュウ酸とコハク酸の場合には高融点化合物の含量は少量であり，分離も困難なので副生物を含んだままで〔II〕の収率を求めた。

シュウ酸及びコハク酸と〔I〕とから生成した〔II〕をエタノールから分別結晶して，それぞれ mp. 240°C と mp. 224°C の結晶を分離した。これ等の化合物の構造については研究中である。

フタル酸と〔I〕との反応の場合には，生成した〔II〕を水洗，メタノール，つぎに温炭酸ナトリウム水溶液で可溶物を抽出し，残留物について収率を求めた。

〔II〕を抽出した炭酸ナトリウム水溶液を塩酸で酸性にし，析出物を濾別，水洗，50%酢酸から再結晶した。mp. 231.5°C。標品との混融，赤外スペクトルの比較，元素分析値からフタルヒドラジドであることを確認した。

	C	H
分　析　値	59.19	3.82
$C_8H_6N_2O_2$ としての計算値	59.26	3.73

〔II〕を抽出したメタノール溶液からメタノールを留去した。残留物をメタノールから再結晶して mp. 112°C の結晶を得た。元素分析値，分子量，赤外吸収スペクトルから N-デカノイル-N′-フタロイルヒドラジンであることを確認した。

	C	H	分子量
分　析　値	68.23	7.69	
$C_{18}H_{24}N_2O_3$ としての計算値	68.33	7.65	316.4
分子量測定値* (溶媒ベンゼン)			330

* 日立製作所製分子量測定装置 (蒸気圧方式) により測定

3.3 〔I〕とモノカルボン酸との反応

カルボン酸として 80% ギ酸，脱水ギ酸，氷酢酸，プロピオン酸，酪酸，カプロン酸を用いて，〔I〕との反応を検討した。

〔I〕の微粉末 0.93 g (5/1000 モル) に所定量のカルボン酸を加えて還流下に水浴中で 5 時間加熱した後に，多量の冷水中に注加した。析出物を濾別，熱湯 50 ml で洗浄，メタノール 30 ml とかきまぜて可溶物を抽出して除去した。生成物の mp. 154°C，混融により N, N′-ジデカノイルヒドラジンであることを確認した。

〔II〕を抽出したメタノール溶液からメタノールを留去，残留物をメタノールから分別結晶して表 1 に示す化合物を分離した。これ等の化合物は元素分析値及び赤外吸収スペクトルから N-アシル-N-デカノイルヒドラジンであることを認めた。

表 1 カプリン酸ヒドラジドとカルボン酸との反応の副生物

カルボン酸	副生物 $RCONHNHCO(CH_2)_8CH_3$ R=	mp. (°C)	分析値 C	H	N	計算値 C	H	N
HCOOH	H-	112	62.00	10.49	12.83	61.65	10.35	13.07
CH_3COOH	CH_3-	183.5	63.49	10.82	12.02	63.12	10.60	12.27
CH_3CH_2COOH	CH_3CH_2-	127.5	64.63	10.72	11.83	64.42	10.81	11.56
$CH_3(CH_2)_2COOH$	$CH_3(CH_2)_2$-	137.0	65.77	10.98	10.98	65.58	11.01	10.93

4. ま と め

1. 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，カルボン酸との反応を検討した。カルボン酸としてギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸，カプロン酸，シユウ酸，コハク酸，ピメリン酸，フタル酸を用いた。

2. カプリン酸ヒドラジドはカルボン酸水溶液との加熱により N, N′-ジデカノイルヒドラジンを生成した。フタル酸水溶液との加熱ではフタリルヒドラジド，N-デカノイル-N-フタロイルヒドラジンの副生を認めた。

3. 水を加えないでカプリン酸ヒドラジドとモノカルボン酸とを加熱しても N, N′-ジデカノイルヒドラジンを生成した。しかしカルボン酸による酸ヒドラジドのアシル化も起り，N-アシル-N′-デカノイルヒドラジンを副生する為に，カルボン酸水溶液との反応に比較して N, N′-ジデカノイルヒドラジンの収率は低かった。

文 献

1) 千葉俊郎, 大森博之, 高田善之: 工学部研究報告 号投稿中.
2) Sattler, 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) Fieser L. F., Fieser M.: Lehrbuch der Org. Chem. (1960) p. 178, Verlag Chemie.
5) Fieser L. F., Fieser M.: Lehrbuch der Org. Chem. (1960) p. 351, Verlag Clumie.