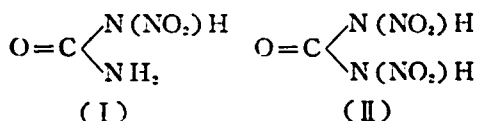


対称ジメチル尿素の硝化

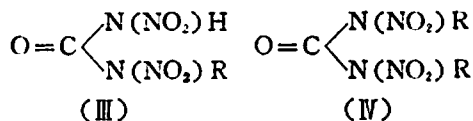
椎野和夫・生沼仙三*

1. 緒 言

尿素は炭酸のジアミドに相当する化合物であり、その構造式を見ると、ニトロ基の導入できそうなN原子が2個ある。しかし尿素を硝化してもニトロ尿素(I)が得られるのみで、(II)の如きジニトロ誘導体は生成しない。

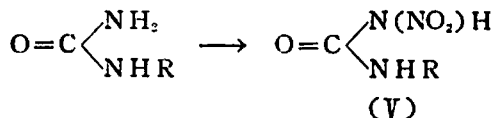


しかし(II)のH原子1個または2個をアルキル基で置換した(III)あるいは(IV)のような化合物は存在しないであろうか。



このRがメチル基あるいはエチル基のように低級な場合は、その酸素バランスはかなり良いものであり、もしそのような化合物が存在するならば、火薬としても興味ある物質にちがいない。

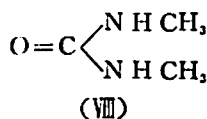
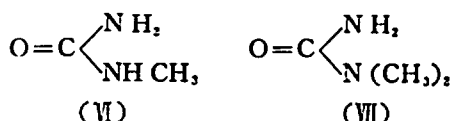
そこでアルキル尿素の硝化に関する従来の研究を調べて見ると、モノアルキル尿素の場合のみ、硝化によつて(V)のようなモノニトロ化合物の生成することが認められており、ジアルキル尿素からはニトロ誘導体が得られていない。



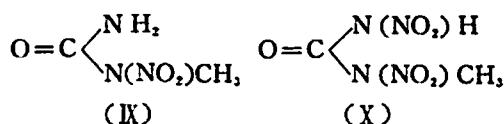
結局(III)あるいは(IV)の如きアルキル尿素のジニトロ誘導体は知られていないようである。但しこれまでにアルキル尿素の硝化についての詳細な研究は少く、これらの研究結果から、ジニトロアルキル尿素というような化合物は、存在し得ないものであるとは断定できないように思える。

そこで先づ尿素のメチル誘導体について考えて見た。メチル誘導体を最初にとりあげたのは、もしジニ

トロ化合物が得られるとすれば、その酸素バランスは他のアルキル尿素のニトロ誘導体に較べて最も良いはずであることと、ジニトロ化合物の生成する可能性が一番大きいように思えたからである。硝化の対象として考えられるのは、モノメチル尿素(VI)、非対称ジメチル尿素(VII)および対称ジメチル尿素(VIII)であるが、これらのうちニトロ誘導体が知られているのは、モノメチル尿素のみである。



モノメチル尿素の硝酸塩を濃硫酸で処理するとモノニトロ化合物が生成する。ただし、ニトロ基の入る位置は、他のモノアルキル尿素と異り、(IX)のようにメチル基の結合している方のNに入る。ところでこの(K)に更に(X)のようにニトロ基を入れることは、ニトロ尿素を更に硝化してジニトロ化合物を得ようとするに等しく、無理であろう。



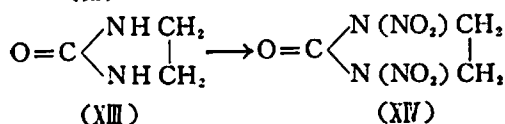
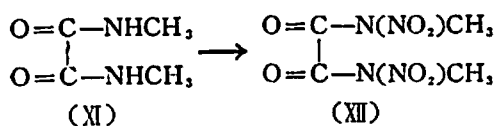
次にジメチル尿素のうち(VII)のような非対称のものは、硝酸塩を作ることは知られているが、その硝酸塩を硫酸で処理すると、分解してニトラミンになつてしまふといわれる。硝化方法のいかんによつてはニトロ誘導体があるいは得られるかも知れないが、せいぜいモノニトロ化合物に止まり、2個のニトロ基が同一N原子に入るということは先づ考えられない。

最後に対称ジメチル尿素であるが、これについては硝酸塩も知られていない。けれどもメチル基のそばのH原子がニトロ置換され易いことはよく知られたことであり、前記のようにモノメチル尿素の場合も、メチル基の結合している方のN原子に入りN-ニトロ-N-メチル尿素となり、他のモノアルキル尿素のようにN-

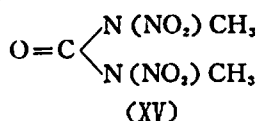
昭和35年10月4日受理

* 東京工業試験所第7部 平塚市

ニトロ-N'-アルキル尿素の形にはならないのであつて、対称ジメチル尿素の場合も、2個のH原子は容易にニトロ基と置換できそうに考えられる。またジメチルオキサミド(XI)を硝化する、ジニトロジメチルオキサミド(XII)が得られ、エチレン尿素(XIII)を硝化すると、やはりジニトロ化合物(XIV)となるなど、これら対称ジメチル尿素と似た構造の化合物の硝化が比較的容易に行いうることからも、対称ジメチル尿素の硝化は不可能ではなさそうである。



結局尿素のメチル誘導体のうちで、対称ジメチル尿素のみが、ジニトロ化合物、即ち(XV)のようなNN'-ジニトロ-N N'-ジメチル尿素を生成する可能性が想像される。

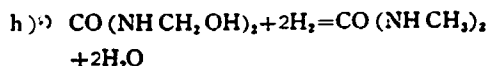


またもしこのような化合物が得られるとすれば、これは火薬として検討する価値のある物質にちがいないと考え、対称ジメチル尿素の硝化実験を行った。

2. 対称ジメチル尿素の合成

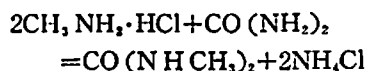
対称ジメチル尿素(以下DMUと記す)は、これまでカフェインの如きプリン誘導体の合成原料として知られている程度で、大した需要もなく、現在産産されてはいない。しかしその合成については古くから次に挙げるようないろいろな方法が知られている。

- a) $2\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{CO}(\text{NHCH}_3)_2 + 2\text{NH}_3$
 b) $2\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{COCl}_2 = \text{CO}(\text{NHCH}_3)_2 + 2\text{HCl}$
 c) $2\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO}(\text{NHCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{CH}_3\text{NHCOOH} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{CO}(\text{NHCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 e) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{NCO} = \text{CO}(\text{NHCH}_3)_2$
 f) $\text{CS}(\text{NHCH}_3)_2 + \text{HgO} = \text{CO}(\text{NHCH}_3)_2 + \text{HgS}$
 g) $\begin{array}{c} \text{CO} \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \end{array} + 2\text{NaOH} \\ \longrightarrow \text{CO}(\text{NHCH}_3)_2 + \begin{array}{l} \text{COONa} \\ | \\ \text{COONa} \end{array} \end{array}$



このように一般にメチルアミンを原料とし合成されとくにa), b)あるいはc)の方法が最も普通行われるようである。しかしh)のようにメチルアミンを全く使用せず、尿素とホルマリンより得られるジメチロール尿素を還元する方法もある。

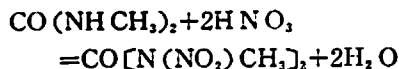
本実験で試料として用いたDMUは、塩酸メチルアミンと尿素を用いるDavis等の方法¹⁰⁾により合成した。反応は下の如く、a)のアンモニヤのかわりに塩化アンモンを生ずる。



尿素 1mol. と塩酸メチルアミン 2mol. をよく混合し油浴中で 1hr. 165~170°C に加熱し、冷後あつたアルコールで抽出する。DMU はアルコールに溶解し、塩化アンモンの大部分はここで分離される。抽出液を減圧で濃縮し残渣を真空蒸溜し135~145°C(4mmHg)の溜分を集め、これを一度ベンゾールで再結晶すると、DMU は細い柱状の結晶として得られる。融点100~102°Cで収量は理論量の30%以下で、Davis等が78.4%の収率で得ているのにくらべ非常に悪い。尿素を150~160°C程度に熱するとビュレットを生成することはよく知られているが、このビュレットが更にメチルアミンと反応し、メチルビュレットの如きが副生したため、DMUの収量がこのように悪かつたと想像される。反応条件を更に検討すれば収率を良くすることは可能と思われる。

DMU は水、アルコール、クロロホルム、氷酢酸などによく溶解し、エーテル、石油エーテルには不溶でベンゾールに僅かに溶ける。精製はエーテルとクロロホルムの混合物あるいはベンゾールで再結晶するのが良い。吸湿性が強いから、硝化に用いる試料は防湿に注意する必要がある。

3. 対称ジメチル尿素の硝化



このような反応によりDMUのジニトロ誘導体、即ち対称ジニトロジメチル尿素(以下DDMUと記す)の如き化合物が生成するか否か知るために、予備実験として、98%硝酸100gを10°Cに冷却し、攪拌しつつ、この中にDMU 10gを温度が10°C以上にならぬように少量づつ加え、30分間10°Cに保つたのち、多量の氷水中に注入して見た。すると微量の油状物が廃酸から分離した。この油状物を水及びアルカリ洗滌し、芒硝を加えて乾燥したものについて、元素分析あるいは

分子量の測定など行つた結果は、DDMUとしての理論値にほぼ一致するものであつた。即ちDMUの硝化によつてDDMUが生成することは確実であると思われたので次に各種の条件下にDMUの硝化を試みた。

試料のDMUは前記のように融点100~102°Cのものを用い、また硝酸その他の試剤は次のようにして得たものを用いた。

硝酸：比重1.494の硝酸1kgに過マンガン酸カリ10gを加え、1日放置後、約100gの濃硫酸を加えて生ずる沈澱を濾別し、更に900gの濃硫酸を加え、減圧で蒸溜したもので、HNO₃ 99.3%、HNO₂ 0.069%の組成である。

無水酢酸：試薬1級品に新らしく作つた無水酢酸ソーダを加え、1hr. 加温してから蒸溜したもので、138~140°Cの溜分をとつた。

氷酢酸：試薬1級品を2回冷却して精製し、次に蒸溜し117~118°Cの溜分をとつた。

硫酸：試薬1級品(比重1.84)をそのまま使用した。

無水磷酸：試薬1級品をそのまま使用。

無水硝酸：99.3%硝酸に無水磷酸を加え、蒸溜して48°Cまで溜出する部分を集め、これを氷水で冷却して結晶させ、液状部を捨て、残つた結晶をあたためて溶かし、再び同一要領で冷却し精製したものを直ちにクロロホルムに溶解して使用した。

エーテル：試薬1級品を蒸溜し34~35°Cの溜分をとつた。

クロロホルム：試薬1級品を塩化カルシウムとあため、水分を除いてから蒸溜し、60~62°Cの溜分をとつた。

硝化の要領は、温度計、攪拌器をつけた内容100ccの三口フラスコに硝化試剤を入れ、氷あるいは氷と食塩で外部より冷却し、激しく攪拌しつつ、DMU 8.8g (1/10 mol.) を結晶のまま、あるいは溶剤に溶かして少量づつ添加し、添加後一定時間攪拌を続けたのち、約300gの氷水中に反応物を注入する。これを直ちに分液ロート中に移し、エーテル150ccを加えて振り、静置してのち下層の廃酸を捨て、エーテル溶液を冷水、5%炭酸ソーダ溶液、冷水の順に洗滌し、エーテルを蒸溜して除き、残つた油状物を更にアルカリ及び水で洗滌し、2時間静置してから油状物を水と分け秤量しこれを一応DDMUの収量とした。DMU 8.8gに対するDDMUの理論収量は17.8gである。

3.1 硝酸による硝化

実験の結果は表1に示したが、表中硝酸倍数とは理論量(DMU 8.8g に対し HNO₃ として 12.6g)の何倍硝酸を使用したかを示すものである。仕込はいつでも結晶DMUを硝酸中に投入して行つたわけであるが、浴の温度を-7°C程度にした場合、フラスコ内を-2°C程度に保つて仕込を行うためには、8.8gの試料で約12分間を要する。仕込後は殆ど発熱せず、フラスコ内の温度は数分で浴の温度と同一になる。

反応温度は、No. 1~No. 6の結果によれば-2~

表1 硝酸によるDMUの硝化

No.	硝 酸				HNO ₃ 倍 数	仕 込		後 硝 化		収 量 (g)	収 率 (%)
	重 量 (g)	組 成 (%)				温 度 (°C)	時 間 (min)	温 度 (°C)	時 間 (min)		
		HNO ₃	H ₂ O	HNO ₂							
1	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	12	-2	30	10.6	59.5
2	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	12	-2	30	10.6	59.5
3	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	10	-2	30	10.3	57.8
4	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	12	-2	10	9.9	55.6
5	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	12	-2	20	7.5	42.1
6	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	12	-2	30	4.6	25.8
7	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	9	-2	5	10.3	57.8
8	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	12	-2	10	10.8	60.7
9	101.5	99.3	0.7	0.069	8	-2	12	-2	60	10.1	56.7
10	25.4	99.3	0.7	0.069	2	-2	13	-2	10	1.3	7.3
11	50.8	99.3	0.7	0.069	4	-2	12	-2	10	6.7	37.6
12	76.2	99.3	0.7	0.069	6	-2	15	-2	10	9.5	53.4
13	127.0	99.3	0.7	0.069	10	-2	12	-2	10	11.0	61.8
14	190.5	99.3	0.7	0.069	15	-2	13	-2	10	11.2	62.9
15	103.5	97.4	2.6	0.068	8	C	12	C	10	7.5	42.1
16	106.5	94.6	5.4	0.066	8	-2	12	-2	10	4.6	25.8
17	115.5	90.3	9.7	0.063	8	-2	15	-2	10	2.5	14.4
18	102.0	98.8	0.7	0.52	8	-2	12	-2	10	10.3	57.8
19	103.5	97.3	0.7	1.96	8	-2	12	-2	10	9.5	53.5
20	103.9	96.9	0.7	2.36	8	0	12	C	10	7.6	42.7

30°C の範囲では、低いほど油状物の収量は良い。しかし 5°C 程度より低温では、あまり差異は認められない。

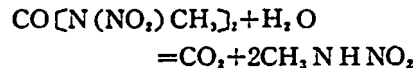
反応時間は、No. 7~No. 9 の結果では、仕込に12分間程度を要した場合、後硝化の時間は10分くらいで充分のようである。むしろあまり反応を長く行つていくと、目的物の収量は減る傾向がある。

硝酸量は、勿論目的物の収量に大きな影響を与えるが、No. 10~No. 14 の結果が示すように、6倍量以下では DDMU の収率を50%以上にするにはむづかしい。硝酸量を多くするに従つて収率は良くなるが、8倍量以上使用してもあまり効果はなく、収率65%以上の結果は得られなかった。

硝酸の純度、即ち硝酸中に存在する水あるいは亜硝酸なども、反応に大きく影響すると考え No. 15~No. 20 のように 99.3%硝酸に水あるいは亜硝酸を加えた硝酸を用い実験を行ったが、少量の水の存在が DDMU の収量に悪影響を与えることが認められた。亜硝酸の存在も水以上に悪影響があるのではないかと予想したのであつたが、これは思ったほどではなかつた。但し亜硝酸の多い硝酸を使用した場合は、DDMU の黄色に着色する度合いが強いようである。この着色は、水洗

あるいはアルカリ洗滌しても完全に除くことは困難である。純度の良い硝酸を使用した場合は、生成する DDMU は殆ど無色に近いものである。

結局硝酸による DMU の硝化では好収率で DDMU を得ることはできなかつたが、これは硝酸中の水あるいは反応によつて生成する水のために、DDMU が次のようにして加水分解されるためと考えられる。



概してニトロアミドの類は、加水分解され易く、この場合も反応終了後水中に注入して分離して来る DDMU は、なるべく早く廃酸から分け、精製する必要がある。長時間廃酸中に放置しておくと、収量は極めて悪くなる。

3.2 硝酸と無水酢酸による硝化

硝酸単独でも DMU の硝化が可能なのは、上に述べた如くであるが、これに無水酢酸を併用すれば、水による DDMU の分解を防ぐことができ、良い結果が得られるであろうと考え、硝酸と無水酢酸による硝化を試みた。その結果を表 2 に示した。

試料の DMU は 8.8g で、使用した硝酸は 99.3% のも

表 2 硝酸+無水酢酸による DMU の硝化

No.	硝化試剤			HNO ₃ 倍 数	仕 込		後 硝 化		取 量 (g)	取 率 (%)
	重 量 (g)	組 成 (g)			温 度 (°C)	時 間 (min)	温 度 (°C)	時 間 (min)		
		硝 酸	無水酢酸							
1	101.6	50.8	50.8	4	-2	15	-2	30	14.5	81.5
2	101.6	50.8	50.8	4	-2	15	5	30	14.6	82.0
3	101.6	50.8	50.8	4	-2	12	10	30	14.0	78.6
4	101.6	50.8	50.8	4	5	12	20	30	13.8	77.5
5	101.6	50.8	50.8	4	-2	12	-2	10	14.6	82.0
6	101.6	50.8	50.8	4	-2	12	-2	60	14.0	78.6
7	73.5	63.5	10.0	5	-2	12	-2	10	10.3	57.8
8	83.5	63.5	20.0	5	-2	12	-2	10	12.0	67.4
9	93.5	63.5	30.0	5	0	10	0	10	14.3	80.4
10	113.5	63.5	50.0	5	-2	12	-2	10	16.1	90.5
11	143.5	63.5	80.0	5	-2	12	-2	10	16.6	90.5
12	151.5	101.5	50.0	8	-2	15	-2	10	15.8	88.8
13	113.5	63.5	50.0	5	-2	12	-2	10	14.5	81.5
14	130.8	50.8	80.0	4	-2	13	-2	10	14.2	79.8
15	113.5	63.5	50.0	5	-2	13	-2	20	16.0	89.9

(No. 13 および No. 14 は、DMU を水酢酸 (30cc) 溶液とし、また No. 15 はクロロホルム (40cc) 溶液とし仕込んだもの)

のである。硝酸と無水酢酸の混合は約 5°C で行い、混合したら直ちに使用するようにした。硝酸単独の場合にくらべ、DDMU の収量はかなり良い。

反応温度は、やはり 5°C 以下がよく、後硝化の時間は10分間程度で充分と思われる。

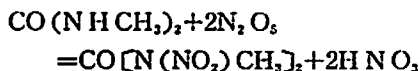
無水酢酸の量は多いほど有効であるが、これを 50g 程度用いた場合、硝酸量は理論量の 5 倍程度以上用いても殆ど効果がない。結局硝酸を 4 ないし 5 倍量用いそれとほぼ同量の無水酢酸を加えて、5°C 以下の温度で硝化を行えば、DDMU の収率を 80% 以上にするこ

とができる。

操作はすべて硝酸単独の場合と同じでよく、むづかしい点はないが、仕込の際に DMU が吸湿しないように注意する必要がある。そこで吸湿し易い結晶のまま仕込むよりも、これをあらかじめ適当な溶剤に溶かしておいて、溶液の状態に分液ロートから仕込むようにした方が、操作し易いと思ひ、無水酢酸を溶剤として見たが、これは常温に於ける DMU の溶解度が非常に小さく不適當であつた。氷酢酸は DMU をよく溶解するので使用できぬことはないが、No. 13~No. 14 のように良い結果は得られない。クロロホルムは、DMU をよく溶解するので、溶剤として使用して見たが、その結果は No. 15 に示すように、DDMU の収量を低下させることなく、またエーテル抽出の手間がはぶけ、操作が簡単となるので最も適当な溶剤と言えそうである。

3.3 無水硝酸による硝化

無水硝酸もしばしば用いられる硝化試剤で、例えば Caeser 等¹¹⁾ は先に挙げたエチレン尿素の硝化にこれを用い、よい結果を得ている。反応による水の生成が無いので、DMU の硝化にも適当な方法と思われたので、無水硝酸による硝化を試みた。



無水硝酸はクロロホルムに溶解しておき、試料の DMU 8.8g も同様にクロロホルム 40cc に溶解し、分液ロートから仕込む。反応終了後氷水に注入し、DDMU はクロロホルムによく溶解するので、クロロホルム溶液の層を廃酸と分け、これを水及びアルカリ洗滌してクロロホルムを蒸溜し去れば、DDMU がよい収率で得られる。実験結果は表 3 に示したが、反応温度、時間などの条件は、硝酸あるいは硝酸と無水酢酸による硝化の場合と同様でよい。生成する DDMU は殆ど無色で、収量も他の方法にくらべ最も良く、仕込中 DMU が吸湿するおそれもなく、非常に操作し易いので、DMU の硝化法としては最も適したものと思われるが、難点は無水硝酸の製造が面倒なことである。

3.4 その他の試剤による硝化

硝酸と共に硝化に用いられる試剤に、硫酸、氷酢酸あるいは無水磷酸などがあるが、これら試剤を用いた DMU の硝化について表 4 に実験結果を示した。

No. 1~No. 3 は硝酸と濃硫酸による硝化の結果であるが、このように濃硫酸を使用すると、DDMU は

表 3 無水硝酸による DMU の硝化

No.	硝化試剤		N ₂ O ₅ 倍数	仕込		後硝化		収量 (g)	収率 (%)
	N ₂ O ₅ (g)	クロロホルム (cc)		温度 (°C)	時間 (min)	温度 (°C)	時間 (min)		
1	24.0	80	1.1	-2	15	-2	20	12.0	67.4
2	24.0	80	1.1	-2	12	20	20	11.8	66.3
3	43.2	140	2.0	5	10	10	10	15.5	87.1
4	43.2	200	2.0	-2	12	-2	10	15.4	86.5
5	64.8	250	3.0	-2	12	-2	10	16.3	91.6

表 4 硝酸+その他試剤による DMU の硝化

No.	硝化試剤			HNO ₃ 倍数	仕込		後硝化		収量 (g)	収率 (%)
	硝酸 (g)	その他			温度 (°C)	時間 (min)	温度 (°C)	時間 (min)		
		種類	(g)							
1	50.8	濃硫酸	50	4	-2	15	5	30	0	0
2	50.8	▷	50	4	-2	15	-2	10	0	0
3	101.5	▷	10	8	-2	15	-2	10	0	0
4	101.5	発煙硝酸 (30%)	10	8	-2	12	-2	10	2.8	15.7
5	50.8	▷	50	4	-2	*	-	-	0	0
6	63.5	氷酢酸	50	5	5	12	10	30	3.2	18.0
7	63.5	▷	50	5	-2	15	-2	10	3.0	16.9
8	63.5	▷	10	5	-2	12	-2	10	5.8	32.6
9	63.5	無水磷酸	10	5	0	12	5	10	11.0	61.8
10	101.5	▷	10	8	-2	10	-2	10	11.8	66.3
11	101.5	▷	20	8	-2	12	-2	10	12.2	68.5

* 仕込と同時に激しく白煙を出し分解する。

全く得ることができない。これは生成した DDMU が硫酸により分解されるためらしく、冷却した濃硫酸中に、他の方法で得た DDMU を加え攪拌すると、直ちに分解を起すことから、DMU の硝化に硫酸を使用することは不適当であると考えられる。

No. 4~No. 5 は発煙硫酸(30%)を硝酸に加えて硝化した結果であるが、この場合も DDMU は殆ど得ることができず発煙硫酸の量が少い場合のみ微量の DDMU らしき物質が得られる。

氷酢酸を加えた場合も、硫酸のように激しくはないが、DDMU の収率をかなり低下させる。

無水磷酸の添加は多少有効ではあるが、磷酸の生成により、反応物が粘稠となり、あるいは攪拌器や温度計などのまわりに、ゼラチン状に磷酸が附着し、無水磷酸を多量に加えた場合は、均一に攪拌することが困難になるので無水磷酸の使用はあまり有利ではない。

4. 硝化生成物の性質

外観はニトログリセリンによく似ており、常温ではやや粘稠な油状の物質で、通常微かに黄色を帯びているが、精製したものは無色である。

その元素分析値は、C=20.58%, H=3.16% で窒素量は、マイクロデューム法で測定した値が N=31.52% であつた。分子量は、ベンゼンを用い氷点降下法で測定し、172.3 なる値を得た。これは DDMU の計算値(C=20.23%, H=3.33%, N=31.46%, 分子量 178.1) にほぼ一致する。加水分解すると、CO₂ 1mol. とメチルニトラミン 2mol. の割に生成することからも、DDMU であると推定される。

このようなジニトロ化合物が常温で液状を呈するのは意外な感じも受けるが、Chattaway等¹²⁾は、DMU の飽和水溶液に塩素ガスを通じて生成する対称ジクロルジメチル尿素が、常温で油状であることを認めており、-Cl と -NO₂ の違いはあるが DDMU も若し存在すれば、あるいは常温で液状の化合物ではないかと、一応は考えていたことであつた。

比重は $d_{20}^4=1.4542$ でかなり重く、屈折率は $n_{20}^D=1.5032$ である。

水に難溶で、石油エーテルに不溶、エーテル、アセトン、クロロホルム、メタノールなどには極めてよく溶解する。

火焰を近づけると激しく燃焼し、6号雷管で起爆できる。表5のように、1g 当りの酸素の過不足量を計算して見ると、現用の爆薬と較べ見劣りせず、窒素量も多く火薬としての用途も考えられる。

実測した爆発熱量は 1,060kcal/kg, ガス比容 1,025 l/kg, 計算した爆発温度は約 3,100°C, 火薬の力 (f) は 12,500 l·kg/cm² である。

表5 酸素バランスと窒素量

物質名	化学式	酸素過不足量 (g)	窒素量 (%)
TNT	CH ₂ C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	-0.740	18.5
Tetryl	CH ₂ N(NO ₂) C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	-0.474	24.4
Hexogen	(CH ₂ NNO ₂) ₃	-0.216	37.3
N. G.	C ₃ H ₅ (NO ₂) ₃	+0.035	18.5
DDMU	CO[N(NO ₂) CH ₂] ₂	-0.359	31.5

弾動臼砲試験により得た爆発威力の TNT との比較値は、137 (TNT=100) である。燃焼速度は、内径 22mm の鉄管中で 6号雷管で起爆し、ドートリッシュ法で測定した結果は約 4,500cm/sec であつた。

衝撃に対しては極めて鈍感で、薄い日本紙にしみこませた試料で落錘重量 5kg の感度試験器にて測定した不爆点は 60cm 以上であつた。なお同一方法で測定したニトログリセリンの不爆点は 9cm である。

外観がニトログリセリンに似ているばかりでなく、弱綿薬を溶解してゼリー状になる点でも、ニトログリセリンに似ており、DDMU90%, 弱綿10%薬程度の混合物は、松ダイナマイトのような感じの物質である。勿論雷管で起爆可能で、これに硝酸アンモンなどの粉状物質を適宜加えたものも、膠質ダイナマイト様の爆薬である。

このように DMU を硝化して得られる物質は火薬原料としても興味深いものと思われる。なおこの物質の性質については、追つて詳しく報告する予定である。

5. 総 括

対称ジメチル尿素を硝化することにより、そのジニトロ誘導体を得ることができると否かを検討した。

硝化試料として、硝酸、あるいはこれに無水酢酸、硫酸、氷酢酸、無水磷酸を加えたもの、及び無水硝酸を用いたが、硫酸を使用した場合を除き、いずれも N N'-ジニトロ-N N'-ジメチル尿素と認められる物質を得た。

硝酸だけで DMU を硝化する時は、なるべく純度の高い(とくに水の含有量の少ない)硝酸を、理論量の 8 倍程度用い、5°C 以下で 20~30 分(仕込時間も含め)硝化を行うとよい。但しジニトロ化合物の収率を 65% 程度以上にすることはむづかしい。

硝酸に無水酢酸を加えて硝化を行う時は、硝酸量は理論量の 4~5 倍、無水酢酸をこれと同量程度用い、硝酸単独の硝化とほぼ同一条件で、80% をこの収率でジニトロ化合物が得られる。

硫酸を硝酸と混ぜて使用する際は、ジニトロ化合物

は全く得ることができず、氷酢酸を加えた場合は、極めて収量が悪くなる。無水硝酸を硝酸に加えることは有効ではあるが、硝酸が生成するために、操作がしにくくなる欠点がある。

クロロホルム中、無水硝酸による硝化は、操作し易く、収率も極めて良いが、ただ無水硝酸の製造がやや面倒である。

DMU の硝化により生成する物質は、元素分析値その他からの、DMU の対称の位置にニトロ基が2個導入された化合物であると認められる。従来の文献に見られない化合物であり、その性質を簡単に記したが、火薬としても興味ある物質と考えられるものであつた。

文 献

- 1) O. Degner and H. vonPechmann: Ber. 30, 652, (1897).
J. Thiele and A. Lackmann: Ann. 288, 285, (1895).
T. L. Davis and N.D. Constan: J. Am. Chem. Soc. 58, 1,800 (1936).
H. J. Backer: Rec. trav. chim. 34, 187, (1915).
- 2) Knoll A-G Chemische Fabriken.: Belg. P.

450,541, (1943).

A. J. Deutschman and W. C. Bull: U.S.P. 2,677,698, (1954).

- 3) W. Marckwald: Ber. 23, 5,207, (1890).
A. H. Homeyer: U.S.P. 2,444,023, (1948).
- 4) G. D. Beckley and N. H. Ray: B. P. 622, 955, (1949).
Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt.-Ges.: B. P. 750,549, (1956).
- 5) F. Fichter and B. Becker: Ber. 44, 3,481, (1911).
- 6) Wurtz: Ann. 80, 347, (1851).
- 7) M. Schenck: Z. Physiol. Chem. 77, 362, (1912).
- 8) R. Behrend and L. Fricke: Ann. 327, 262, (1903).
- 9) J. Rosin, D. Josephowitz and S. Josephowitz: U.S.P. 2,414,211, (1947).
- 10) T. L. DAVIS and K. C. Blanchard: J. Am. Chem. Soc. 45, 1,818, (1923).
- 11) G. V. Caeser and M. Goldfrank: U.S.P. 2, 400,288, (1946).
- 12) F. D. Chattawap and D. F. Wunsch: J. Chem. Soc. 95, 131, (1909).

On the Nitration of Sym.-Dimethyl Urea

Kazuo Shiino and Senzo Oinuma

N N'-Dinitro-N N'-dimethyl urea was prepared by nitrating sym.-dimethyl urea with concentrated nitric acid, nitric acid anhydride or a mixture of nitric acid and acetic acid anhydride.

Into a 100cc. 3 necked flask 50.8 grams of 99.3% nitric acid and 50.8 grams of acetic anhydride were placed. To the well stirred mixture, 8.8 grams of dry sym.-dimethyl urea was added gradually, while the temperature was maintained at 5°C or less. After cooling to -2°C, the mixture was still stirred for 10 minutes, and then drowned into ice water. The crude material was extracted with ether and freed from acid by washing with 5% sodium carbonate solution and water. Ether was then distilled off and 14.6 grams (82% of theoretical yield) of pale yellow liquid was obtained.

In the case of nitration with nitric acid only the yield was about 10.3 grams (57.8%

of theoretical yield) under the same conditions.

Nitration of sym.-dimethyl urea by means of a nitric acid anhydride in chloroform yielded 16.3 grams (91.6% of theoretical yield) of the dinitro-derivative.

The pure material is a colorless dense liquid at ordinary temperature.

According to the analysis and the determination of molecular weight, it is assumed to be N N'-dinitro-N N'-dimethyl urea.

The structure of the sym.-dinitro dimethyl urea is proved by the fact that it is hydrolyzed with water to yield methyl nitramine and carbon dioxide.

This material, as would be expected from its constitution, is a powerful explosive; and when mixed with nitrocellulose, it forms a plastic explosive. Therefore, it is interesting that the material may be used as an ingredient of plastic explosives.