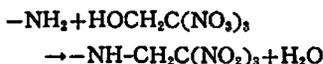


ジトリニトロエチルエチレンジアミンのニトロ化

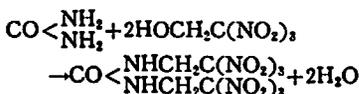
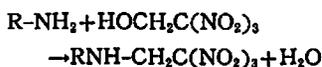
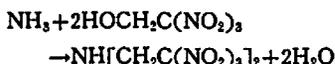
椎野和夫*

1. 緒言

多数のニトロ基を持つ化合物の合成に、最近トリニトロエタノールがしばしば用いられる。トリニトロエタノールはニトロホルムとホルムアルデヒドから合成される反応性の大きな化合物で、とくにアンモニヤ、アミンあるいはアミドのような $-NH_2$ グループを持つものに作用させると、その水素1個が容易にトリニトロエチルグループで置換される。

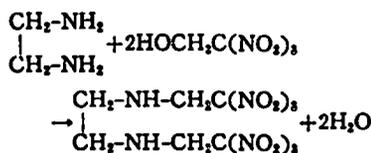


たとえば、アンモニヤ、1級アミン、尿素などとは下のように反応する。

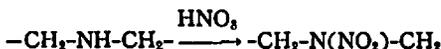


このように生成物は多数のニトロ基を持っているので、当然爆発性を有するものが多い。とくに尿素とトリニトロエタノールの反応で得られる化合物は、酸素バランスが丁度ゼロで、優秀な爆薬であると言われる¹⁾。最近これをロケット推進剤に使用した例²⁾もある。しかしこれ以外のアミンやアミドとトリニトロエタノールの反応生成物については、ほとんどその性質が明らかにされていない。

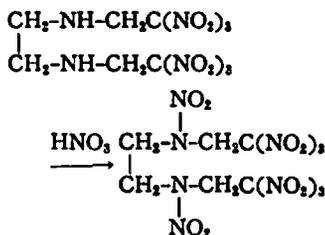
Wetterholm らは³⁾、トリニトロエタノールとアミンあるいはアミドから多くのポリニトロ化合物を得ているが、その中にジトリニトロエチルエチレンジアミンについて簡単に述べている。この物質はエチレンジアミンとトリニトロエタノールより合成されるが、その化学構造から考えて、かなり爆力の大きなものであろうと思われる。しかしそのような点については何ら記載が無く、簡単な合成法が述べられているにすぎない。



酸素バランスは -0.21 g/g であるから、爆薬として悪い方ではない。このままでも十分爆薬として使えそうに思えるが、これにさらにニトロ基を導入できたら、より爆薬として興味深いものが得られそうである。すなわち、ジトリニトロエチルエチレンジアミンには、 $-CH_2-NH-CH_2-$ のようにメチレン基にはさまれた $-NH-$ が2個あり、これはニトロ化が可能のように思われる。



もしこのようなニトロ化がうまくゆけば、下のような、多数のニトロ基を持つニトラミンが得られるわけである。



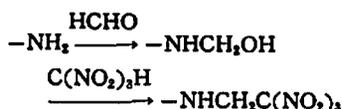
このニトラミンの酸素バランスは丁度ゼロと計算され、爆薬として優秀な性質を持つていそうである。しかしジトリニトロエチルエチレンジアミンの合成までは行なわれているが、これをさらにニトロ化した文献が見当たらないので、このニトロ化の可否と、可能ならば生成したニトラミンの性質を調べることを目的として本実験を行なった。

2. 実験および結果

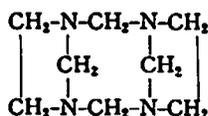
2.1 ジトリニトロエチルエチレンジアミンの合成

アミノ基の水素をトリニトロエチルグループで置換するには、2つの方法が考えられる。その1つは、前述したトリニトロエタノールを直接作用させる方法で、他の1つは、まずメチロール化しておいて、次にニトロホルムを作用させる方法である。

* 昭和44年6月27日受理
東京工業試験所第7部 神奈川県平塚市新宿85



尿素の場合には、このいずれの方法も用いる。トリニトロエタノールを合成するのがかなり面倒なので、できれば後者の方法がよい。しかしエチレンジアミンの場合は、ホルマリンで処理しても、ジメチロール化合物はできずに、下のような分子量の大きな物質になってしまう⁴⁾。



従つてトリニトロエタノールをエチレンジアミンに作用させる方法によらざるを得ない。このトリニトロエタノールの合成は、かなりやつかいなもので、一通りその要領を次に記することにした。

2.1.1 トリニトロエタノールの合成

トリニトロエタノールは、ニトロホルムとホルムアルデヒドより得られる。



ニトロホルムを作らねばならぬが、それにはまずテトラニトロメタンを Chattaway の報告⁵⁾に従つて合成する。31 g の発煙硝酸 (比重 1.52) を 20~25°C に保ち、これに無水酢酸 50 g を少量ずつ加え、常温で 1 週間放置し、約 200 ml の水に注入すると、テトラニトロメタンが下方に分離する。これを集め、数回水洗し、ほとんど無色の液となつたら、無水の塩化カルシウムを加えて乾燥する。

こうした得たテトラニトロメタン 30 g を、水 400 ml にグリセリン 40 g と水酸化カリウム 30 g を溶解した液に加え、激しくかくはんする⁶⁾。次第にニトロホルムのカリウム塩が黄色の結晶となつて折出してくるが、かくはんは約 1 hr 続ける。次に結晶を分離し、冷水で 1 回洗浄する。

過剰の硫酸 (約 60%) 中にこのカリウム塩を溶解し、エーテルで抽出すると、無色液状のニトロホルムが得られる。

次にニトロホルムとホルムアルデヒドの反応であるが、これは激しい発熱反応で、安定なトリニトロエタノールを収量良く得ることは、かなりむずかしい。いろいろな製造法が報告⁷⁾されているが、満足すべきものが少ないようである。最も操作が安全で、純度の良い目的物が得られると思われたのは Feuer らの方法⁸⁾であつたので、本実験でもこの方法を採用した。

四塩化炭素 1 l に、ニトロホルム 21.2 g を溶解し、次に 4.5 g のパラホルムアルデヒドを加えて 60°C に

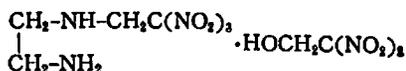
3 hr 加熱する。次いで 30 min 静かに逆流下に煮沸する。初め白く懸濁していたパラホルムアルデヒドは次第に消失し、最後には完全に透明な液となる。この液を約 1/4 に濃縮し、氷冷すると無色針状の結晶が析出する。この結晶を分離したあとの母液をさらに濃縮すれば、再び結晶が得られる。両方の結晶を合わせ、減圧でデシケーター中で乾燥すると、mp 48°C のトリニトロエタノールが 18 g 得られる。他の方法で得られたトリニトロエタノールの中には融点が低く、放置すると分解するものもあつたが、この方法で得られたものは、長期間変質せず、取扱いやすいものであつた。

2.1.2 エチレンジアミンとトリニトロエタノールの反応

トリニトロエタノール 40 g を水 500 ml に 50°C で溶解し、これにエチレンジアミンの 85% 水溶液 10 g を水 50 ml で稀釈した液を加えてかくはんすると、数秒後に黄色の結晶が析出しはじめる。約 30 min 後に生成した結晶を集め、冷水で 2 回洗浄し、デシケーター中で減圧乾燥する。収量は 36 g で、mp 102°C である。文献では mp 97°C、収率 70~80% とあるが、これよりも融点が高く、収率も 84% とやや良い結果が得られた。窒素量の測定値は 27.28% で理論値 29.02% とかなり差がある。黄色であることや、後述するように非常に不安定なことなどからも、得られたものは目的物でなく、単にエチレンジアミンに 2 分子のトリニトロエタノールが付加したものか、あるいは片方のアミノ基だけにトリニトロエチル基が導入され、それにトリニトロエタノールが 1 分子付加したものとも思われる。



(A)



(B)

かなり不安定なのでよい分析値が得られなかつたが、分析の結果は後者に近いものであつた。

合成物の

元素分析値: C=17.78%, H=2.93%,
N=27.28%

A の理論値: C=17.06%, H=3.32%,
N=26.54%

B の理論値: C=17.82%, H=2.94%,
N=27.72%

ジトリニトロエチルエチレンジアミンの理論値:
C=18.55%, H=2.59%,

N=29.02%

このようにエチレンジアミンとトリニトロエタノールを水溶液として反応させ得られる黄色の物質は、予期したものではないと考えられたが、このものを後述する精製した硝酸に 5°C 以下で溶解し、氷水中に注入すると無色の結晶が得られ、よく乾燥してベンゼンで再結晶するとその mp は 107°C となる。

元素分析値：C=19.06%，H=2.57%，

N=28.85%

上記ジトリニトロエチルエチレンジアミンの理論値に近く、この無色の安定な結晶が目的物ではないかと思われた。

2.2 ニトロ化

2.2.1 ニトロ化剤

一般にニトロ化に用いられる硫酸と硝酸の混合物、いわゆる混酸は、この場合ニトロ化剤としては不適当である。試みに試料として最初に得られた黄色の結晶を 0°C に保った混酸に少量投入してみたが、激しく発泡して分解してしまうことが認められた。ジトリニトロエチルエチレンジアミンと考えられる無色の結晶も、これほど激しくはないが分解する。そこで硝酸と無水酢酸の混合物を用いたところ良い結果が得られた。ただし酸の純度が結果に大きく影響するので、各酸は次のようにして精製し、使用した。

硝酸：市販の比重 1.50 の発煙硝酸に過マンガン酸カリウムを加えて放置したのち濃硫酸を加え、生じた沈澱を別けて減圧で蒸留して得たほとんど無色の比重 1.52 の硝酸。

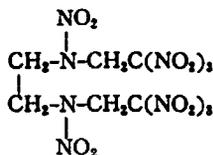
無水酢酸：試薬 1 級品に新しく作った無水の醋酸ナトリウムを加え、2 hr 加熱沸とうさせたのち蒸留して 138°C の留分を集めたもの。

以上のようにして精製した硝酸および無水酢酸を使用直前に 10°C 以下で混合したものをニトロ化剤とした。

2.2.2 操作と結果

温度計、かくはん器および分液ロートを付した内容 200ml の三つ口フラスコに前記硝酸 40 ml を入れ、10°C 以下に保つてかくはんしながら、分液ポートより無水酢酸 50 ml を滴下する。次いでニトロ化剤を 5°C まで冷却し、試料のジトリニトロエチルエチレンジアミン 10 g を少量ずつ投入する。勿論ニトロ化剤のかくはんは常に行なうが、試料投入の際の発熱は僅かで、添加に要する時間は 5~10 min 程度である。5°C でかくはんを続けていると、最初透明だったフラスコ内容物が次第に白濁してくる。このようになるには、およそ 15~20 min を要する。ここでかくはんを止め、温度計だけを残してフラスコを密栓し、時々振

りながら 5°C の浴中に 2 日間放置する。次にガラスフィルターで反応混合物を尹過し、生成している結晶を集め、冷水で数回洗浄したのち、デシケーター中で減圧乾燥する。無色粉末状の細かい結晶で、mp 147°C 収量は 7.4 g である。反応の結果ニトロ基が 2 個導入されたものと仮定すると、収率は約 60% である。少量のアセトンを含んだエタノールで再結晶すると無色針状の結晶となり、その融点は 170°C まで上がる。分析の結果は予期した下記のようなニトラミンであると考えられる。



N, N'-dinitroethyl-N, N'-dinitro-ethylene diamine

元素分析値：C=15.17%，H=1.71%，

N=29.65%

理論値：C=15.12%，H=1.68%，

N=29.41%

このように分析値は良く理論値に一致するが、分子量の測定値は、461.8 で、理論値の 476.2 よりやや小さい値が得られた。

なお目的物の収量があまり良くないので、ニトロ化の温度ならびに時間などの条件について検討してみたが、収率は最高 60% を越えなかつた。Fig. 1 には反応温度および時間と目的物のニトラミンの収率との関

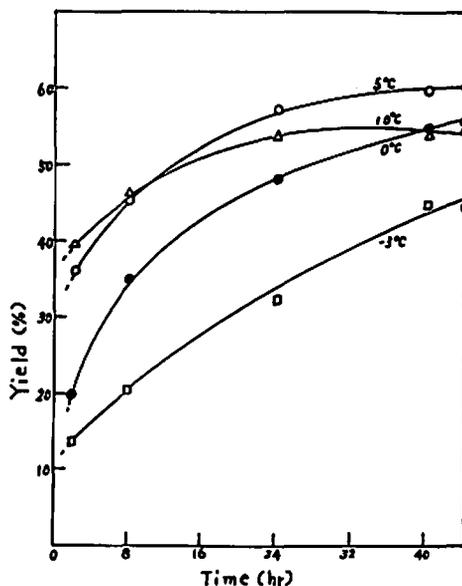


Fig. 1 Yield of nitramine

係を示したが、温度が高いと反応時間は短かくてよいが、収率は良くならない。またあまり温度が低くても、反応がなかなか進行しないようである。やはり5°C程度で1.5~2日間ぐらいがよいと思われる。

最初にトリニトロエタノールとエチレンジアミンの反応により得られる黄色の物質を、上と同様にニトロ化してみると、ほとんど変らぬ結果が得られた。生成物はやはりニトロ基を8個持つニトラミンであると推定された。

2.3 生成物の性質

実験の結果得られた3種の生成物について、主として火薬学的性質を一通り述べることにするが、トリニトロエタノールとエチレンジアミンとの反応で最初に得られる黄色の物質およびそれを硝酸で処理すると生成するジトリニトロエチルエチレンジアミンと思われる無色の結晶は、火薬としてはあまり興味が無いと考えられるので、ごく簡単に紹介することにする。

融点は黄色の物質と、それを硝酸で処理して得られる無色の物質とかなり近く、それぞれ102°Cおよび107°Cであるが、それらをニトロ化して得られるジトリニトロエチルエチレンジアミンはmp 170°Cでかなり高い。有機溶剤に対する溶解性も、前2者はよく似ており、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、氷酢酸などによく溶解するが、エーテル、ベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素、などにはほとんど溶けない。また薄い水酸化ナトリウムやアンモニアの水溶液には簡単に溶ける。一方これらから得られるニトラミンは、アセトンや酢酸エチルにはよく溶けるが、他の溶剤にはかなり溶けにくくなる。アルカリにも容易に溶解しなくなる。

安定性は、黄色の物質は極めて不良で、空气中に放置すると変質し、不快な臭気を出すようになる。小容器に密閉して貯蔵すると、数日後に爆発が起る。ことに夏季には短時間で自然爆発する。他の生成物はこのように不安定でなく、長時間保存しても全く変質しない。

衝撃感度は、落錘重量5kgの試験機を用い、爆発率 $\frac{1}{6}$ の落高を測定した結果、黄色の物質が5cm、ジトリニトロエチルエチレンジアミンと思われる物質が33cm、ジトリニトロエチルエチレンジアミンが8cmで、標準物質として使用したヘキサージンが8cmであった。ただし試料は1回に約10mm³を内径8mm、高さ5mmの鉄カップに均等に入れ、その上に鋼柱を置いて試験を行なった。このように衝撃に対し黄色の物質は極めて鋭感であるが、それを硝酸処理したものは非常に鈍感になる。またこれらをニトロ化して得られるニトラミンの衝撃感度は両者の間で、ヘキサージンと大体等しいと考えてよい。

発火点も黄色の物質は特に低く、不安定であることを示している。クルップの発火点試験機により測定した4秒待ちの発火点は、黄色の物質が150°C、これを硝酸処理したものが178°C、ニトラミンが180°Cであった。

燃焼熱は、黄色の物質が2,300 cal/g、これを硝酸処理したものが2,276 cal/g、ニトラミンが1,829 cal/gで、このニトラミンの生成熱は-66 cal/gと計算される。

爆発熱は、ボンプ内容積552 cm³、装置の水当量585 calの小型の熱量計で測定した。試料約1gを内径5mmのガラス管の一端を封じた容器に堅く詰め、その上に鉛アザイド約0.2gを置き、白金線を挿入し、上部は細かい砂でおおつたものをボンプ内に吊しボンプ内を真空としてから白金線に電流を通じ爆発させた。勿論鉛アザイドの熱量は、あらかじめ測定しておき、その値を補正した。測定の結果はTable 1に示した。ただ黄色の物質を硝酸処理して得られたものは、このような条件では完爆しない様子であったので測定は行なわなかった。

Table 1. Heat of explosion and gas volume

Sample	Heat of explosion (kcal/kg)	Specific volume (l/kg)	Gas volume (l/kg)					
			CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂	N ₂	NO ₂
Yellow substance	1,384	941	125	238	183	141	254	—
Nitramine	1,748	712	261	20	233	—	182	16

ニトラミンの爆発熱は非常に大きく、その威力も相当なものであろうと推測されたので、トラウズルの鉛塊試験を行なった。その結果10gの拡大値は500ccで非常に強力な爆薬であることが認められた。

なおこのニトラミン、すなわちN,N'-ジトリニトロエチル-N,N'-ジニトロエチレンジアミンは従来の

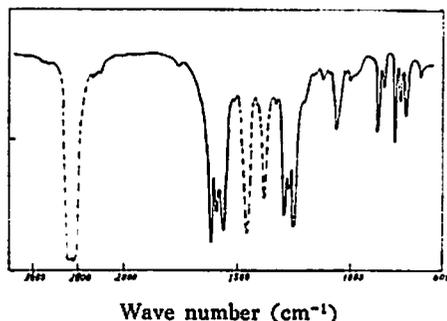


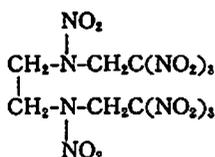
Fig. 2 Infrared spectrum of nitramine (Dashed line Nujol bands)

文献に見当たらないものであるので、一応その赤外線吸収スペクトルを Fig. 2 に示しておく。これは原料に見られる-NH-によると思われる $3,200\text{ cm}^{-1}$ 付近の大きな吸収が消失し、 $1,610\text{ cm}^{-1}$ と $1,300\text{ cm}^{-1}$ に $-C-NO_2$ の NO_2 の吸収、 $1,555\text{ cm}^{-1}$ と $1,265\text{ cm}^{-1}$ に $-N-NO_2$ の NO_2 によるものと思われる強い吸収が見られる。

3. 総括

エチレンジアミンとトリニトロエタノールをそれぞれ水溶液として混合し反応させると、黄色の結晶が析出する。これは N,N' -ジトリニトロエチルエチレンジアミンであるとされているが、分析の結果および諸性質から、エチレンジアミンに単に2個のトリニトロエタノールが付加したものか、あるいはそのうちの1個だけが縮合したものではないかと考えられるものであった。

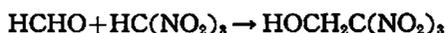
この黄色の物質、あるいはこれを硝酸で処理して得られる無色の結晶を、硝酸と無水酢酸の混合物で 5°C で2日間処理すると、無色針状の結晶が得られ、これは下記のような N,N' -ジトリニトロエチル- N,N' -ジニトロエチレンジアミンであると推定された。



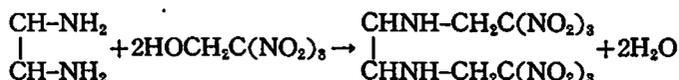
Nitration of Ditrinitroethylethylenediamine

by K. Shiino

By the reaction of nitroform with formaldehyde in a carbontetrachloride solution, β, β, β -trinitroethanol was obtained :

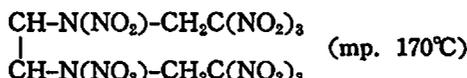


The trinitroethanol was next reacted with ethylenediamine to substitute two hydrogen atoms with trinitroethyl groups :



The substance which was separated as a yellow precipitate from reaction medium (water), had a low stability and had a high sensitivity to impact.

It was found that the yellow substance can be nitrated with a mixture of fuming nitric acid and acetic anhydride to yield N,N' -ditrinitroethyl- N,N' -dinitroethylethylenediamine :



この新しいニトラミンは $\text{mp } 170^\circ\text{C}$ で非常に安定な物質でありまた火薬として優れた性質を持っている。酸素バランスが丁度ゼロであり、爆力の大きなことを推測させるが、爆発熱は $1,748\text{ kcal/kg}$ 、比容 712 l/kg でトラウズの鉛増大値は 500 cc である。衝撃感度はヘキサージンとほぼ同等で、爆薬として興味のある化合物であると思われる。

文 献

- 1) G. A. Wetterholm, *U. S. Pat.* 2992910 (1961)
- 2) O. H. Johnson, *U. S. Pat.* 3389026 (1968)
- 3) F. R. Schenk and G. A. Wetterholm, *U. S. Pat.* 2731460 (1956)
- 4) C. A. Bischoff, *Ber* 31 3248 (1898)
- 5) F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.* 97 2100 (1910)
- 6) A. K. Macbeth and W. B. Orr, *J. Chem. Soc.* 542 (1932)
- 7) N. S. Marans and R. R. Zelinski, *J. Am. Chem. Soc.* 72 5329 (1950)
- F. R. Schenk, *Swed. Pat.* 135832 (1952), *Chem. Abs.* 47 6974 (1953)
- H. Ficheroulle and A. Gaylussac, *Mem. poudres* 34 121 (1952)
- 8) H. Feuer and T. J. Kucera, *J. Org. Chem.* 25 2069 (1960)

This new nitramine is an excellent explosive and has the following explosive properties :

Sensitivity to impact	Similar to RDX
Ignition temperature	180°C
Heat of explosion	1,748 kcal/kg
Volume of gases	712 l/kg
Lead block expansion value	500 cm ³ /10 g

ニ ュ ー ス

マッハ2.5以上の空気流で数 μ の微粉をつくる

日本ニューマチック工業は数 1μ からまでの微粉をつくる超音速流体(空気)利用のジェット粉砕機を開発した。これは同志社大・工学部奥田教授らの基礎研究を実用化したもので、これまでのジェット粉砕機の欠点である微粒中への粗粒の混入、消費動力、磨耗、付着などを解決した新しいタイプのもの。この原理はマッハ2.5以上の超音速空気流に粉粒体を連続的に供給し、気流中で強い衝撃によつて粉砕をうながすと同時に、機内に設けた特殊な分級室で高速旋回過流によつて分級し、分級後の粗粒は再び超音速空気流中で循環して粉砕し、微粒だけが排出される仕組みになっている。

(日刊工業新聞 昭和44年3月14日) (伊藤)

キルン新增設相づくセメント業界

セメント各社はこんごのセメント需要の増大に対応するため積極的なセメントキルンの新增設をすすめている。43年度だけで9社10工場、キルンが増設されたが、44年度は11工場、13キルンの新增設が行なわれる。各社の新增設が具体化すれば44年度末の全設備能力は年間推定7,100万トン台(43年度比約70万トン増し、39年度比2,400万トン増)に達する

見通しである。

(日刊工業新聞 昭和44年4月4日) (伊藤)

ビル破壊に安上り工法

盛んなビル改築の中で、建築業者の悩みのタネは、古い建物をこわすのにカネのかかること。ハンマーでドシン、ドシンとやると、コンクリート1立方メートル当り3,000円から3,500円はかかる。全国で年間150,60億円がこのために注ぎ込まれているという。

これに目をつけたのが技研興業。安上りの破壊工法の企業化をねらっている。原理は、コンクリートに穴をあけ、生石灰と水を注入、融解熱で水が膨張するときの圧力で破壊しよう、という簡単なもの。「経費はいまの6割で済み、音もしない。穴の間隔のとり方次第で、破片の大きさも調節できる画期的な工法」(岩佐社長)と、実用化のための機械の開発を急いでいる。

今秋には、実際に建物をこわす実験をしてみても、来年5月から機械のリース事業を始める予定。ただ鉄筋の場合は、破片が鉄筋にくっついて離れにくいなど、まだ研究の余地が残っている。果して建築界の“耳寄りな話”になるかどうか。

(朝日新聞 昭和44年6月8日)