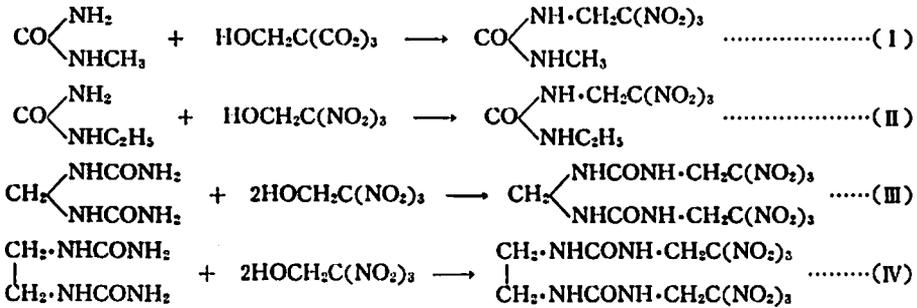


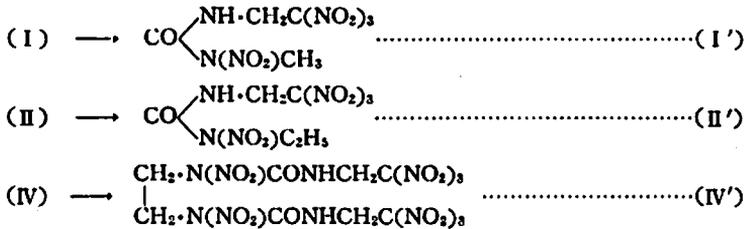
尿素誘導体とトリニトロエタノールから得られるニトラミン

椎野和夫

トリニトロエタノールを数種の尿素誘導体に作用させ、それらの-NH₂の水素をトリニトロエチルグループで置換した。



生成物 (I), (II), および (IV) は硝酸または硝酸と無水酢酸の混合物でニトロ化すると、次のようなニトラミンを与えた。



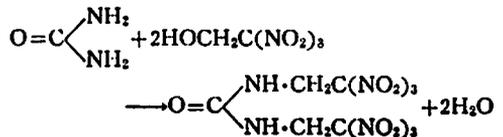
(I') と (IV') はかなり強力な爆薬である。(II') は爆力の点で (I') および (IV') に劣る。(IV') は衝撃に対しては、わずかに RDX より純感であるが、熱に対しては RDX にくらべて不安定である。その発火点は 200°C であった。

1. 緒言

トリニトロエタノール (以下 TNE と略記する) をエチレンジアミンに作用させ、更にそれをニトロ化することにより、酸素バランスの良いニトラミンが得られることは既に報告した。TNE はこのようなアミンばかりでなく、尿素のようなアミドの-NH₂とも比較的容易に反応して、その水素1個をトリニトロエチルグループで置換する。著者はこれまで尿素誘導体を硝酸あるいは硝酸と無水酢酸の混合物を使い、直接ニトロ化してニトロアミドを製造することを試みて来たが、TNE が上に述べたように、尿素のようなアミド

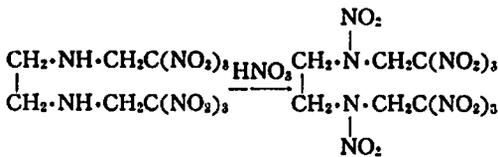
と反応する点を利用し、-NH₂ グループを持つ尿素誘導体に TNE を作用させ、先ずトリニトロエチルグループを導入し、次いでニトロ化を行えば、単に直接ニトロ化するよりも酸素バランスの良いニトロアミドが製造できると考えた。

そこで先ず尿素について見ると、これは-NH₂ グループが2個あり、下のようにそのそれぞれのHが1個ずつトリニトロエチルグループで置換されることが既に知られている。

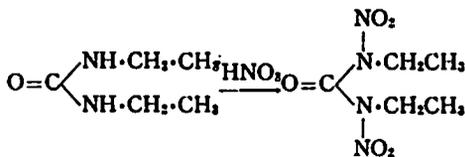


昭和45年11月30日受理
東京工業試験所第7部 平塚市新宿85

生成物は酸素バランスが丁度0で、爆薬としてすぐれた性質を持つている⁹⁾。【ところでこのジトリニトロエチル尿素には2個の窒素にまだ水素が残っている。この2個の水素がニトロ基で置換できれば面白いのであるが、これはどうも不可能のようである。前報では次のようなニトロ化が可能であることを述べた。



トリニトロエチルグループがついた-NH-が、このように-CH₂·CH₂-と結合している場合は、そのニトロ化が可能であるのに、ジトリニトロエチル尿素のように-NH-が、トリニトロエチルグループと O=C< に挟まれている場合は、そのニトロ化が困難になる。また既に報告⁹⁾した対称ジアルキル尿素のニトロ化では下のようなジニトロ化合物が容易に得られる。



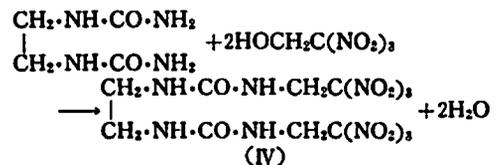
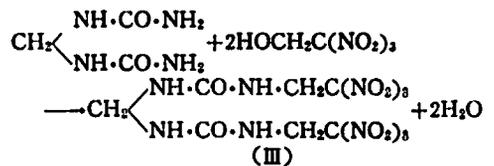
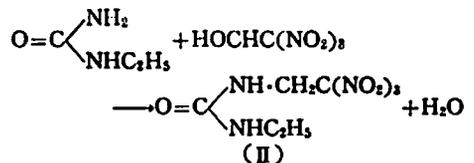
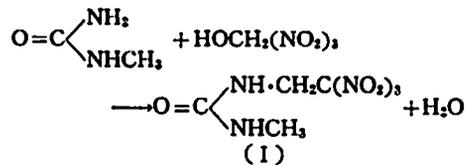
このように一方が O=C< であっても他方が単にエチル基ならば、ニトロ化は容易である。しかしこのエチル基が、トリニトロエチルグループになると、ニトロ化できなくなるということも言える。

第2アミンのニトロ化の難易が、その塩基性の強弱と関係のあることは知られている⁹⁾が、このようなアミドのニトロ化の場合も、その塩基性が関係してくるようである。

そこで TNE との反応生成物が、更にニトロ化できると推測される尿素誘導体をいくつか選んで、との反応およびその生成物のニトロ化を試みた。その尿素誘

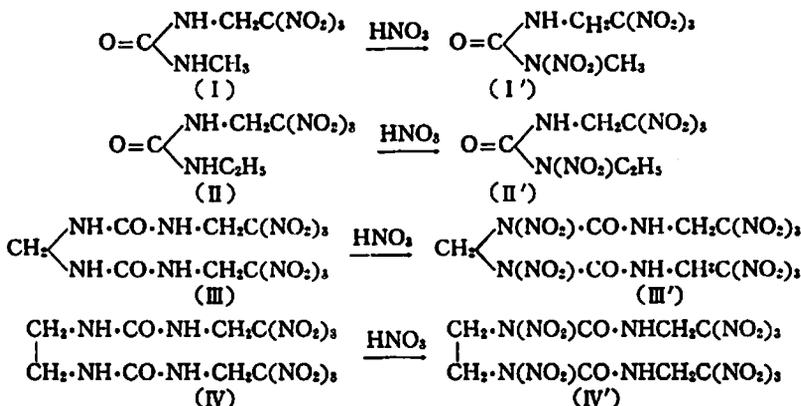
導体はモノメチルおよびモノエチル尿素、またメチレンおよびエチレンビス尿素の4種である。

これら尿素誘導体との反応は、次のようになると考えられる。



このうちモノメチル尿素と TNE の反応生成物が (I) のようなものであることは既に知られている⁹⁾。モノエチル尿素もこれと全く同様に反応すると考えると (II) のようなものが得られるはずである。他のメチレンおよびエチレンビス尿素も同じように、2個ずつある-NH₂グループにそれぞれトリニトロエチルグループが入って (III) および (IV) のような生成物を与えると推定される。

次に得られた (I)~(IV) を更にニトロ化した結果ははじめに述べたアミンあるいはアミドのニトロ化に関する結果から次のように予測される。



上に示した (I')~(IV') のようなニトラミンが安定に得られるものか不明であるが、もし予期した通りのものが得られるならば、これらは酸素バランスも良い方であるし、爆薬としても検討する価値のある化合物のように思われる。そこで前記4種の尿素誘導体とTNEの反応、並びにその生成物のニトロ化について検討し、また得られたニトラミンの性質を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験および結果

2.1 試料

ここで使用した尿素誘導体の合成法については既に発表した報告中に述べたので省略し、その種類だけを下に列記しておく。

モノメチル尿素	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_3$	mp101°C
モノエチル尿素	$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$	// 92°C
メチレンビス尿素	$\text{CH}_2(\text{NHCONH}_2)_2$	// 92°C
エチレンビス尿素	$(\text{CH}_2)_2(\text{NHCONH}_2)_2$	// 191°C

もう一つの原料である TNE についても前報¹⁾で詳しく述べたので合成法は省略する。

トリニトロエタノール (NO_2)₃CCH₂OH mp 48°C
なおニトロ化剤として使用した硝酸は、市販の濃硝酸に濃硫酸を加えて蒸留して得た比重 1.52 のもの、また無水酢酸は、試薬1級品を無水酢酸ナトリウムで処理したのち蒸留して精製したものである。

2.2 TNE との反応

2.2.1 操作

上記4種の尿素誘導体とTNEの反応は水溶液中で行った。モノメチル—およびモノエチル尿素の場合は、これら1mol. に対し、TNE 1mol. またメチレン—およびエチレンビス尿素の場合は1mol. に対しTNE 2mol. を用いた。

先ずTNEを50°Cの水に溶解し、モノメチル—およびモノエチル尿素ならば、直接これらをその中に投入しかきまぜる。メチレン—およびエチレンビス尿素の時は、これらも50°Cの水に溶かしておき、TNEの水溶液に注入し70°Cに加熱する。いずれの場合も最初は透明な液であるが、数分後に結晶が析出したし、液は濁ってくる。モノアルキル尿素の場合は50°Cで30min放置し、他の場合は70°Cに2hr保つ。次いで反応混合物を常温に冷却し、生成した結晶を濾過して集め、冷水で数回洗つて、デシケーター中で常温で乾燥する。モノメチル尿素から得られたものはエタノールで、またモノエチル尿素から得られた結晶はベンゼンで再結晶すれば、美しい無色針状の結晶となる。

2.2.2 結果

モノメチル尿素とTNEからはmp137°Cの無色針

状の結晶が得られた。

分析値: C=20.24%, H=2.87%, N=29.50%,
分子量=233.8
計算値: C=20.26%, H=2.98%, N=29.54%,
分子量=237.1

但し計算値はC₄H₇N₅O₇としての値で、すなわち生成物は前記(I)のような化合物、N-メチル-N'-トリニトロエチル尿素である。粗製品(mp130°C)の収率は約81%であった。

モノエチル尿素とTNEからはmp132°Cの無色針状の結晶が得られた。

分析値: C=23.78%, H=3.65%, N=27.86%,
分子量=250.9
計算値: C=23.91%, H=3.61%, N=27.88%,
分子量=251.2

但し上の計算値はC₅H₉N₅O₇としての値で、すなわち生成物は予期した通り(II)のような化合物、N-エチル-N'-トリニトロエチル尿素である。粗製品(mp128°C)の収率は約77%であった。

メチレンビス尿素とTNEからはmp185°C(分解)の無色の結晶が得られた。

分析値: C=18.38%, H=2.26%, N=30.51%,
分子量=451.6
計算値: C=18.35%, H=2.20%, N=30.57%,
分子量=458.2

但し上の計算値はC₇H₁₀N₁₀O₁₄としての値で、生成物は(III)すなわち3,3'-ジトリニトロエチル、メチレンビス尿素と推定される。収率は約94%であった。

エチレンビス尿素とTNEからはmp180°Cの無色の結晶が得られた。

分析値: C=20.08%, H=2.56%, N=30.18%,
分子量=469.8
計算値: C=20.37%, H=2.54%, N=29.66%,
分子量=472.2

上の計算値はC₈H₁₂N₁₀O₁₄としての値で、生成物は(IV)、すなわち3,3'-ジトリニトロエチルエチレンビス尿素と考えられる。収率は約88%であった。

以上の結果が示すように、4種の尿素誘導体とTNEとの反応生成物は予期した通りのもので、その収率もかなり良いものであった。なおこれらはいずれも安定な物質で取扱上の危険性も全く無いものである。なおこれら反応生成物の赤外線吸収スペクトルをFig.1に示した。ヌジョールベースト法で測定したもので図中のNはヌジョールによる吸収である。

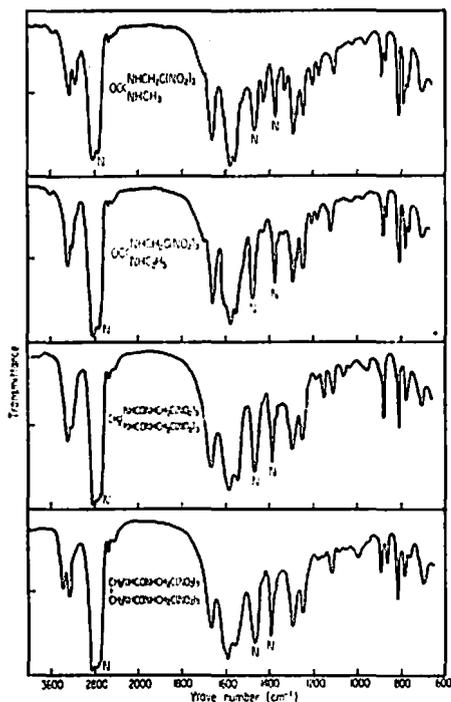


Fig. 1 Infra-red absorption spectra

2.3 生成物のニトロ化

2.3.1 操作

2.1 で述べた比重 1.52 の硝酸 18~25ml を 10~20°C に保ち、かきまぜながらその中に上記生成物 3g を少量ずつ投入し、30~60min 後に反応混合物を氷水中に注入した。ニトロ化剤として無水酢酸を併用する時は、硝酸 12~15ml と、それと等量の無水酢酸の混合物を 0°C に冷却し、かきまぜながらその中に試料 3g を少量ずつ加え、30min 後に反応混合物を氷水中に注入した。

2.3.2 結果

N-メチル-N'-トリニトロエチル尿素 (I) 3g を硝酸 18ml と 10°C で 60min 処理して mp 95°C の結晶 3.1g を得た。また硝酸 12ml と等量の無水酢酸の混合物で処理した時は、mp 97°C の結晶 3.4g を得た。いずれもベンゼンで再結晶すれば mp 103°C となり同一物質である。

分析値：C=16.93%，H=2.09%，N=29.27%，
分子量=277.3
計算値：C=17.03%，H=2.14%，N=29.79%，
分子量=282.1

上の計算値は $C_6H_8N_6O_9$ としての値である。最初予測したように、ニトロ基が 1 個導入され (I') のようなニトラミンになったものと思われる。収率は 95%

であつた。

N-エチル-N'-トリニトロエチル尿素 (II) 3g、硝酸 25ml、反応温度 10°C、時間 30min の条件で mp 105°C の結晶が 3g 得られた。ニトロ化剤として硝酸と無水酢酸の混合物を用いても結果は全く変わらない。ベンゼンで再結晶したものは mp 107°C の無色針状の結晶であつた。

分析値：C=20.22%，H=2.72%，N=28.55%，
分子量=295.6
計算値：C=20.28%，H=2.72%，N=28.38%，
分子量=296.2

計算値は $C_8H_{10}N_6O_9$ としての値で、やはり 1 個のニトロ基が導入され (II') のようなニトラミンになったものと思われる。収率は 86% であつた。

3,3'-ジトリニトロエチル、メチレンビス尿素、3g、硝酸 20ml、反応温度 10°C、時間 30min の条件で約 1.6g の結晶が得られた。但しこのものは非常に不安定で、室温でも容易に分解する。変質が激しいので正確な分析は期し難いが、一応分析値を挙げておく。分子量は測定不能であつた。

分析値：C=16.26%，H=1.72%，N=29.54%
計算値：C=15.34%，H=1.47%，N=30.66%

この計算値は $C_7H_8N_{12}O_{18}$ としての値で、すなわち前記 (III') のようにニトロ基が 2 個導入されたものと仮定したのであるが、分析値とかなりの差が見られる。

ニトロ化剤として硝酸と無水酢酸の混合物を使った場合は、結晶性の物質は全く得ることができず、反応混合物は強いテトラニトロメタン臭を持つている。

3,3'-ジトリニトロエチルエチレンビス尿素 (IV) 3g、硝酸 25ml、反応温度 20°C、時間 30min の条件で mp 110°C の無色の結晶が 2.8g 得られた。硝酸 15ml とこれと等量の無水酢酸の混合物でニトロ化を行うと、収量は 3.1g であつた。ベンゼンで再結晶すると mp 119°C の細かい針状結晶となる。

分析値：C=17.15%，H=1.80%，N=29.63%，
分子量=562.0
計算値：C=17.09%，H=1.79%，N=29.90%，
分子量=562.2

上の計算値は $C_8H_{10}N_{12}O_{18}$ としての値である。この場合は明らかにニトロ基が 2 個導入され、(IV') のようなニトラミンとなつたものである。収率は 87% であつた。

以上のように TNE との反応生成物 (I)~(IV) をニトロ化した結果は、ほぼ予期した通りのものであつた。(I) および (II) では分解は認められず、アル

キル基のついている方の窒素にニトロ基が導入されることが判つた。(Ⅲ)は硝酸だけで処理した時は(Ⅲ')らしい物質が少量得られたが確認できず、無水酢酸を併用した時は分解してしまうことが認められた。この時の反応混合物が強いテトラニトロメタン臭を持つことから、トリニトロエチルグループが分解してニトロホルムを生じ、それがニトロ化されて、テトラニトロメタンを生じたものと考えられる。テトラニトロメタン以外にメチレングリコールジナイトレートのような硝酸エステルが生成している可能性もあるが、これについては確認しなかつた。(Ⅳ)からは(Ⅳ')のようなニトラミンがかなり良い収率で得られたが、このようにニトロ基が内側の窒素に2個入っていることは、後述するようにこれをアルカリで加水分解するとエチレンジニトラミンを与えることから明かである。

2.4 得られたニトラミンの性質

4種の尿素誘導体から最終的に得られたニトラミンのうちで、メチレンビス尿素からのものは非常に不安定で取扱いが容易でなかつたので、他の3種のニトラミンについてのみ諸性質を調べた。

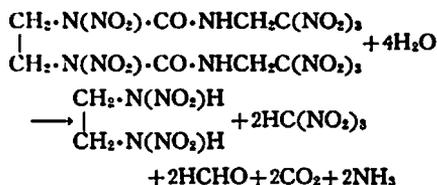
2.4.1 一般的性質

N-ニトロ-N'-メチル-N'-トリニトロエチル尿素(Ⅰ')は、mp103°Cの無色針状の結晶で、水に不溶、エタノール、エチルエーテル、ベンゼン、クロロホルム、酢酸などに可溶で、特にアセトンや酢酸エチルにはよく溶ける。空気中に室温で放置した場合は、長期間変質は認められない。アンモニヤ水と加熱すれば加水分解してメチルニトラミンを生ずる。このことから、最後のニトロ化によってニトロ基がメチル基のついている方の窒素に導入されたことがわかる。

N-ニトロ-N-エチル-N'-トリニトロエチル尿素(Ⅱ')は、mp107°Cの無色針状の結晶で、諸性質は(Ⅰ')とよく似ている。水、有機溶剤に対する溶解性、アルカリに対する性質などは全く(Ⅰ')と同じである。

1,1'-ジニトロ-3,3'-ジトリニトロエチルエチレンビス尿素(Ⅳ')は、mp119°Cのやはり無色針状の結晶で、水に不溶、アセトン、酢酸エチルに易溶であるが、他の有機溶剤、例えばエタノール、エチルエーテル、クロロホルム、ベンゼン、酢酸などにはほとんど溶けない。アルカリには容易に溶解して黄色の液となる。アンモニヤ水を加えて、5min 静かに煮沸して得られる黄色の溶液に、冷後硝酸銀水溶液を加えると、白い沈澱を生成する。これを集め稀塩酸で処理し、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチルを蒸留して除くと、mp174°Cの無色の結晶が得られる。これはエチレンジニトラミンである。なおアンモニヤ水で処理して得

られる黄色の液には多量のアルデヒドが含まれているので、(Ⅳ')はアルカリで加水分解すれば、エチレンジニトラミンおよびニトロホルムのアルカリ塩、またホルムアルデヒドなどを生ずるものと推測される。



なお上記3種のニトラミンの赤外線吸収スペクトルを Fig.2 に示した。Fig.1 にくらべて目立つ相異点を

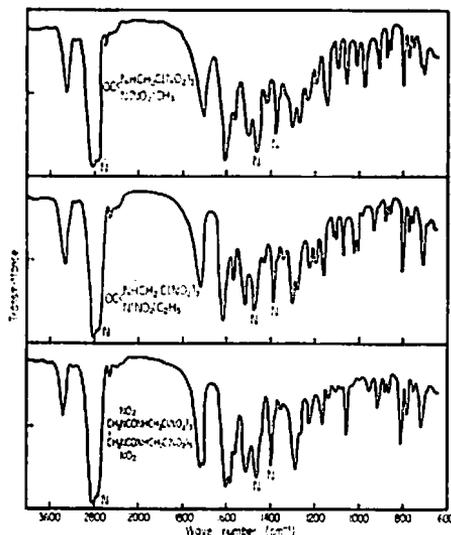


Fig.2 Infra-red absorption spectra

は、3300cm⁻¹ 付近に見られる NH による2本の吸収が1本になつていること、および1640cm⁻¹ 付近のCOの吸収が1720cm⁻¹ 付近の高波数に移動していること、また1510cm⁻¹ 付近にN-NO₂によるものと思われる吸収が見られることなどである。

2.4.2 火薬学的性質

いずれも一応酸素バランスがかなり良いニトラミンであるので、着火すれば激しく燃焼し、また6号留管で爆轟させることができる。主な性質について調べた結果を表1にまとめた。

落穂試験は試料を内径8mmの鉄カップに入れ、鋼柱を乗せ、落穂重量5kgで測定し、爆発率1/6の落高を求めたもので、RDXの落高を同様にして求めると10cmであつた。発火点はクルツプの試験器で4秒待ちの温度である。燃焼熱はボムブ熱量計(ボムブ内容積300cc)で酸素20atm下で試料を燃焼させ、常法

表1 生成物の性質

ニトラミン	落錫試験 (cm)	発火点 (°C)	燃焼熱 (cal/g)	爆発熱 (cc/g)	ガス量 (cc/g)	酸素バランス (g/g)
(I')	12	173	1870	1359	1030	-0.11
(II')	35	190	2180	1130	1020	-0.27
(IV')	11	200	1827	1333	806	-0.09

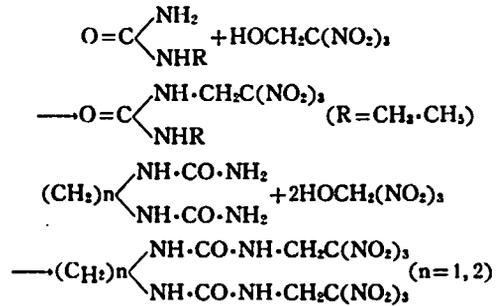
により測定した。爆発熱も同一の熱量計を用いた。但しこの場合は試料約 1.5g を内径 10mm の肉厚ガラス容器に固く詰め、上に約 0.2g の鉛アザイドを置き、その表面に接するように電極に結んだ白金線に電流を通じ爆発させた。勿論ボンプ内は真空ボンプで排気した。ガス量は熱量測定後、ボンプをガス捕集瓶につないで、ボンプ内のガスをこれに移し、その容積を求め同時にガス分析を行い、その水素量と、試料の水素量から、計算によって、生成した水の量を求め、ガス量の補正をした。

これらニトラミンの衝撃感度は (I') および (IV') が RDX と同程度か、やや鈍感で、(II') はかなり鈍感なものである。熱的には (IV') が最も安定のようである。爆発熱、ガス量の値から、いずれも爆薬としてかなりの威力のあることが伺えるが、特に (I') および (IV') は強力なものと思われる。

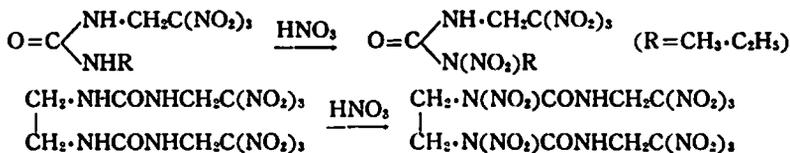
3. 総括

4種の尿素誘導体すなわちモノメチル尿素、モノエ

チル尿素、メチレンビス尿素およびエチレンビス尿素をトリニトロエタノール (TNE) と処理すると、すべての -NH₂ の水素1個がトリニトロエチルグループで置換される。



これら生成物をニトロ化すると、トリニトロエチルグループのついた方の窒素にはニトロ基が入らないが、反対側の窒素にニトロ基が導入され、酸素バランスの良いニトラミンが得られる。



但しメチレンビス尿素と TNE の反応生成物は、ニトロ化の際分解して、安定なニトラミンを得ることができないことが認められた。

最終的に得られた3種のニトラミンの性質を調べたが、いずれも安定性、感度、爆力などの諸性質が爆薬として適当であると考えられた。

(この研究は工業火薬協会秋季研究発表会 (昭和45年11月6日) に於て発表した。)

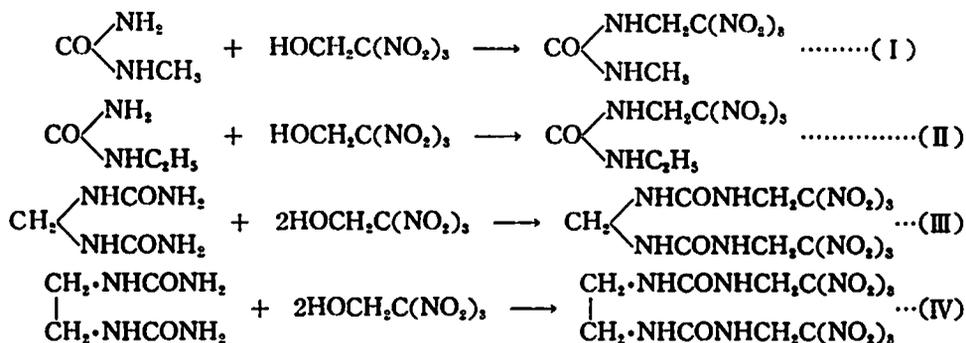
文 献

- 1) 椎野, 工火協誌 30 286 (1969)
- 2) F. R. Schenk and G. A. Wetterholm, U.S. Pat. 2731460 (1956)
- 3) G. A. Wetterholm, U.S. Pat. 2992910 (1961)
- 4) 椎野, 工火協誌 29 343 (1968)
- 5) G. R. Dunn, J. C. Mackenzie and G. F. Wright Canad. J. Res. 26 B 104 (1949)
- 6) T. Quadfied, U.S. Pat. 2950312 (1960)

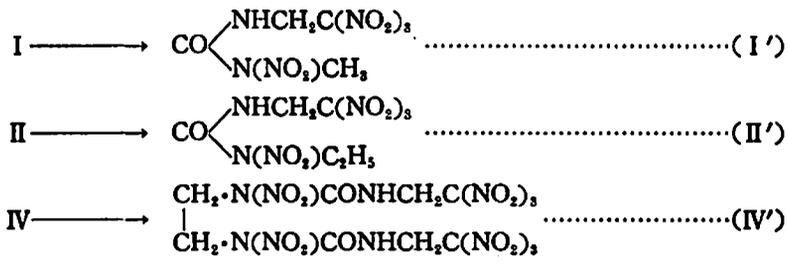
**Explosive Nitramines prepared from Trinitroethanol
and Some Urea Derivatives.**

by K. Shiino

Trinitroethanol was reacted with some urea derivatives to substitute the hydrogen atoms of $-NH_2$ with trinitroethyl groups:



The products I, II and IV can be nitrated with nitric acid or a mixture of nitric acid acetic and anhydride yielding the following substances.



The substances I' and IV' were moderately powerful explosives. In explosive power II' was less powerful than I' or IV'. IV' was slightly less sensitive to impact than RDX and was more unstable on heating than RDX, that is its ignition temperature was 200°C.

(The Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo,
Division 7 Hiratsuka-city, Kanagawa)