

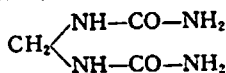
## メチレンジ尿素のニトロ化

推野和夫・生沼仙三\*

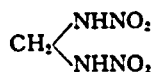
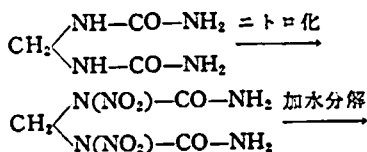
### 1. 結 言

メチレンジ尿素を硝酸あるいは硝酸と無水酢酸の混合物で処理した結果について報告する。

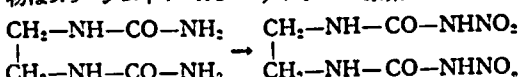
メチレンジ尿素は下に示したように、2個の尿素分子がメチレン基によつて結び合わされたような形の化合物で、ニトロ化すればニトロ基と置換する可能性のありそうな窒素を持つ窒素が4個ある。



しかしこれら  $-\text{NH}-$  あるいは  $-\text{NH}_2$  のすべてを  $-\text{N}(\text{NO}_2)-$  あるいは  $-\text{NHNO}_2$  とすることは、アミンやアミドのニトロ化に関する従来の多くの研究結果から考えて不可能と思われる。すなわちアミンやアミドの  $-\text{NH}-$  や  $-\text{NH}_2$  のすべてが容易にニトロ化し得るものでないことは周知の通りで、例えば Wright<sup>1)</sup> はアミンのこれらグループのニトロ化の難易は、その塩基性の強弱に影響されるところが大きいことを見出している。Franchimont<sup>2)</sup> によると、同じ  $-\text{NH}-$  でも  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$  と  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$  の場合を比べると、前者の方がニトロ化は困難で、後者はそれよりもずっと容易になるという。尿素やアルキル尿素類のニトロ化から推測しても、メチレンジ尿素のようなアミドは、テトラニトロ誘導体となることは無いであろう。ニトロ化すれば両端の窒素にニトロ基が入るか、メチレンに結合している内側の窒素に入るかのいずれかであろうと考えられる。いずれにしても生成物はジニトロ化合物である可能性が大きい。ただニトロ基の入る位置が、前述のように二通り考えられるわけである。もし下のように内側の窒素にニトロ基が入れば、それを適当な方法で加水分解してメチレンジニトラミンを作ることができるはずである。



しかし Bachmann<sup>3)</sup> がエチレンジス尿素についてそのニトロ化を検討した結果によると、その場合の生成物は3,3'-ジニトロ-1,1'-エチレンジス尿素である。



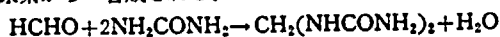
メチレンジ尿素のニトロ化が、これと同じように行なわれるならば、勿論生成物は3,3'-ジニトロ-1,1'-メチレンジス尿素である。両者は構造的によく似ており、ニトロ基はやはり両端のNに入る可能性が大きいと考えざるを得ない。とにかくメチレンジ尿素のニトロ化は従来試みられておらず、生成物の性質なども全くわかっていないので、実験を行なつたわけである。

実験の結果は、硝酸だけでニトロ化した時は予期したように両端のNに  $-\text{NO}_2$  の入つたものの生成を認めた。しかしニトロ化剤として硝酸と無水酢酸の混合物を使つた時はいわゆる nitrolysis により C-N 結合の分裂とそれに次ぐニトロ化が起り、主生成物はメチレンジグリコールジナイトレートであつた。

### 2. 実験および結果

#### 2.1 試料の合成

メチレンジ尿素は下式のようにホルムアルデヒドと尿素から<sup>4)</sup>合成される。



この実験では大過剰の尿素をホルマリンと塩酸々性の下に常温で処理し縮合<sup>5)</sup>を行つた。

尿素 1,540g を等量の水に溶解し、これにホルマリン (37%) 250ml と塩酸 23ml を加え、よくかきまぜて室温に2日間放置する。生成した沈澱を集め4lの水と激しく2hr. かきまぜ、カ性カリで中和したのちろ過してろ液を蒸発乾固する。残さを粉碎してエタノールでよく洗い乾燥する。収量は110g程度であるが、メチレンジ尿素は水にかなり溶解するので、当然最初生成した沈澱をろ別した際の母液や、また4lの水で抽出した際の残さの方にもかなり多量含まれている。これらからさらに100g以上回収することができる。メチレ

昭和43年6月17日受理

\* 東京工業試験所第7号 神奈川県平塚市宿85

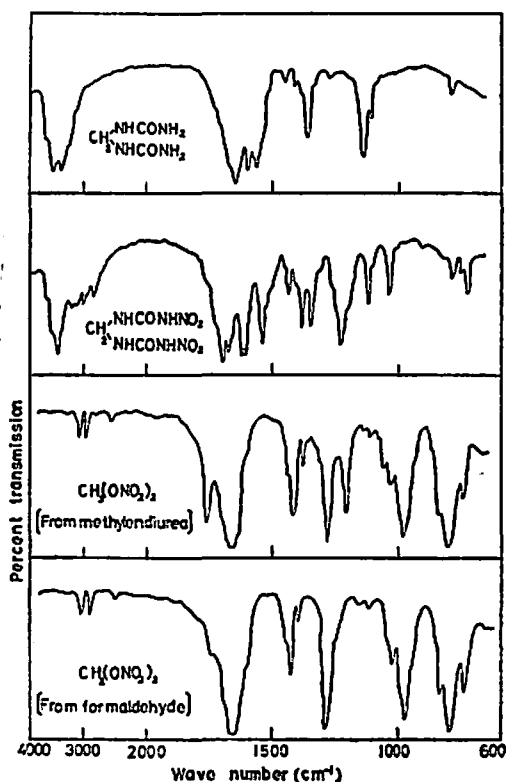


Fig. 1 Infrared spectra

ンジ尿素は mp. 218°C (分解) の無色粉末状の結晶で、水に溶ける (20°C で 100g の水に約 5g 溶解する) が、アルコールその他の有機溶剤には溶けにくい。その赤外線吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。

## 2.2 ニトロ化

容量 200ml の 3 口フラスコにニトロ化剤を適量入れ、所定の温度に冷却し、激しくかきまぜながら試料 10g を少量ずつ加える。終えたらなお 15min. 所定の反応温度に保ち、次いで大量の氷水中に注入する。結晶が析出する場合はこれをあつめて精製し、結晶が出ない場合はエーテル抽出を行ないニトロ化合物を集める。

ニトロ化剤としては白色発煙硝酸 (比重 1.52) または、これに等量の無水酢酸を加えたものを用いた。

### 2.2.1 硝酸によるニトロ化

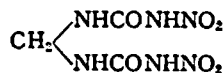
試料 10g に対し発煙硝酸 50ml を使い、0°C で反応を行ない、氷水 150g 中に反応混合物を注入すると、初めはほとんど結晶が見られないが、しばらくすると細かい針状の結晶が析出してくる。そのまま冷却して 1 日間放置したのち結晶を集め、水で数回洗って乾燥する。mp. 144°C (分解) のものが 8.7g 得られる。反応温度を -5°C, 5°C, 10°C と変えると生成物の収量はそれぞれ 9.3g, 6.3g, 5.8g となり、低温で反応を行な

った方が良い結果が得られた。生成物はアセトンで再結晶すると mp. 147°C (分解) となる。

分析値: C 15.96%, H 2.31%, N 37.70%

計算値: C 16.22%, H 2.71%, N 37.86%

但し上の計算値はメチレンジ尿素のジニトロ誘導体としての値である。すなわち  $C_2H_6O_6N_6$  であつて、後述するように、この物質は両端の N に  $-NO_2$  の入つた下記のような化合物である。



### 2.2.2 硝酸と無水酢酸によるニトロ化

発煙硝酸 50ml と無水酢酸 50ml を 10°C 以下で混合し、5°C に冷却、激しくかきまぜておいてメチレンジ尿素 10g を少量ずつ加える。この時は硝酸だけで処理する時に比べて発熱が著しく、また多量のガスを発生する。このガスの主成分は亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) である。反応混合物は 500g の氷水に注入する。長時間冷却して放置しても結晶が分離してこないで、エーテル 200ml で抽出し、エーテル溶液を水、5%  $Na_2CO_3$  溶液、水の順に洗い、エーテルを減圧にして留去すると油状の物質が約 4g 残る。減圧蒸留するとその大部分は 5mmHg で 38°C 付近で留出てくる。得られたものは無色透明で水に不溶性の重い液体で強い爆発性がある。ニトロ化の温度を -5°C および 10°C に変えて実験を行なつたが、このような液状の生成物の収量はいずれも 4g 程度で変化が認められない。

この爆発性の液体は後述するように、メチレングリコールジナイトレートであるが、多少の不純物を含んでいる。

分析値: C 9.89%, H 1.61%, N 19.50%

計算値: C 8.70%, H 1.45%, N 20.29%

これと同様の物質は、2.2.1 で得られたジニトロ誘導体をさらに硝酸と無水酢酸で処理しても得ることができる。たとえばジニトロ化合物 10g を発煙硝酸 40ml と無水酢酸 40ml の混合物に 5°C で加え上と同じように氷水に注入してエーテル抽出を行うと、粗製品として 3.3g 得られる。やはりメチレングリコールジナイトレートである。

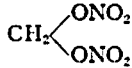
### 2.3 生成物の性質

2.2.2 で得られたメチレングリコールジナイトレートについては詳しい文献は無いが、既に一応は知られている。先づこれについて簡単に述べ、次にメチレンジ尿素のジニトロ誘導体の性質につき記すことにする。

#### 2.3.1 メチレングリコールジナイトレート

メチレングリコールといつたものは安定に存在しな

いが下のようなその硝酸エステルは合成することができる。



既に知られている合成法<sup>6)</sup>は、パラフォルムアルデヒドを濃硫酸に溶解し、これを硫酸と硝酸の混合物中に3~5°Cで加えるものである。

常温で無色透明の液体で、特有の刺激臭がある。水に溶解しないが通常の有機溶剤にはよく溶ける。パラフォルムアルデヒドから得られたものは、bp. 20-70°C,  $d_4^{25}$  1.54 であるという。本実験でメチレンジ尿素から得られたものは、bp. 38°C,  $d_4^{25}$  1.4762,  $n_D^{20}$  1.4236 であつた。分析値が2.2.2で示したようにCなどについては理論値とかなりの差異があり、また比重が上記のようにパラフォルムアルデヒドから得られたものと相当異つているのであるが両者の赤外線吸収スペクトルを調べて見るとFig. 1で示すように一致する。また加水分解すると硝酸、亜硝酸、ホルムアルデヒド、メタノール、蟻酸などを生成する点でもよく似ており、メチレンジ尿素から得られたものには、何か沸点の近い不純物が混ざつていると推定される。なにぶん鋭感で爆発しやすいために、大量に合成して精留その他の操作により精製することができず、勿論ガスクロマトグラフも使用し得ないので、純度がどの程度か、また不純物としてどのような物質が含まれているかなどの点についてはまだ明確でない。

メチレンジグリコールジナイトレートは酸素を多量に含んだ物質であり、衝撃あるいは加熱により猛烈な爆発を起す。また硝化綿をよく溶解してゼリー状を呈するので爆薬として使えるとも言われ<sup>7)</sup>るが、蒸気圧が高いことや不安定なために、実用にはならなかつたようである。

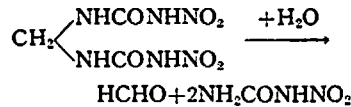
### 2.3.2 ジニトロメチレンビス尿素

mp. 147°C (分解) の無色針状の結晶で、水、エーテル、石油エーテルなどには不溶で、ベンゼンにもあまり溶解しないが、エタノール、アセトンなどによく溶ける。薄いアルカリ水溶液に容易に溶解することから、ニトロ基が両端の窒素に入った下のような化合物であると推定される。



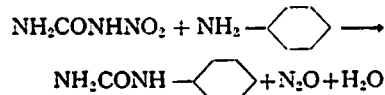
少量の蒸留水に懸濁させ、49°Cに加熱すると次第に結晶が消失し同時にホルマリン臭を発するようになる。結晶が全部溶解したら氷水で冷却すると長い針状結晶を析出する。この結晶は mp. 153°Cで N=40.0% である。すなわちニトロ尿素であつて、この結晶を別し

た母液には多量のホルムアルデヒドが検出されることから、水と加熱すると次のように加水分解されると考えられる。



水と煮沸して分解を行うと、ホルムアルデヒドのほかにアンモニアの発生も認められる。残つた水溶液を濃縮すると、無色透明の樹脂状物が得られる。このものは水に可溶で、おそらく分解により生成したホルムアルデヒドと尿素のメチロール型の初期縮合物であろう。アルカリ溶液中で加水分解すれば、反応はさらに容易に進行する。

少量のアニリンを加えた水と数hr. 加熱し冷却すればフェニル尿素の結晶が析出してくるが、これは一度生成したニトロ尿素とアニリンの反応によるものである。



ところでジニトロメチレンビス尿素がニトロ基を両端の窒素に持つているならば当然下のような酸型の構造が考えられ、金属塩を作ると思われる。



カ性ソーダやアンモニアの水溶液に簡単に溶けるのも、水に可溶性のNa塩やNH<sub>4</sub>塩を作るからである。そこでこれ以外の各種の金属塩を作つてその性質を調べてみた。

NH<sub>4</sub>塩は mp. 150°C (分解) の非常に水に溶けやすい結晶で、Na塩、K塩、Ca塩も同様に水に可溶である。NH<sub>4</sub>塩の水溶液にBaCl<sub>2</sub>の水溶液を加えるとBa塩が沈澱するが、これもかなり水に溶ける。しかしPb塩やAg塩は水に不溶である。またこれら重金属塩は着火すると激しく音を立てて燃焼する。

ジニトロメチレンビス尿素自体も2個のニトロ基を持つので、着火すればやはり激しく燃える。また6号雷管で爆轟させることもできる。しかしその分子式から推測されるように爆力は弱い。試みにその50gを熱量計のボンプ中で真空下に爆発させ、発生熱量およびガス量の測定を行なつたが、爆発熱 519kcal/kg, 比容 716l/kg であつた。TNTに比べても、熱値、ガス量ともに少い。衝撃に対してはかなり鋭感で、落槌重量5kgの試験機により落槌試験を行なつたところ、PETNと大差ない値が得られた。但しPETNのように完爆することなく、一部分が分解する程度で爆音も大き

くはない。とにかく爆力が弱く、火薬としては実用性に乏しい物質であると云えよう。なお赤外線吸収スペクトルは他の物質と一しょに Fig. 1 に示した。

### 3. 考 察

メチレンジ尿索のニトロ化をエチレンビス尿索のそれと比べて見ると、硝酸だけで反応を行なつた場合ニトロ基の入る位置は全く同じである。しかし生成したジニトロ誘導体の性質は両者でかなりの差異が認められる。たとえばジニトロエチレンビス尿索の方は、かなり安定な化合物で簡単には分解しない。アルカリと加温して加水分解しても2個のニトロ基がとれて、元のエチレンビス尿索に戻るだけである。これに反してジニトロメチレンジ尿索の方は、水と短時間温めただけで簡単に分解してしまう。その分解も前に記したようにニトロ基がとれるよりも先づメチレンのところではC-N結合が切れてホルムアルデヒドを生成するような分解である。ジニトロエチレンビス尿索ではこのような形の分解は見られない。

ニトロ化剤として硝酸と無水酢酸の混合物を用いた場合メチレンジグリコールジナイトレートが生成したが、エチレンビス尿索の場合はそれに相当する硝酸エステル、すなわちエチレンジグリコールジナイトレートのようなものは全然得られない。このこともメチレンジ尿索のメチレン基の切れやすさを物語るものである。最初に硝酸で処理して得られるジニトロ誘導体を更に硝酸と無水酢酸の混合物で処理してもやはり同じ硝酸エステルが生成するので、反応は先づニトロ化合物が生成し、これがメチレンのところでは分解して硝酸エステルとニトロ尿索、あるいはそのまた分解生成物である  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_2$  などを生ずるものと思われる。なおこのようにして得られたメチレンジグリコールジナイトレートが他の方法で合成したものに比べて多少物理恒数など異なる点のあることは前に述べた。その理由は簡単な蒸留程度では分離できない他物質の混入にあると考えられ、たとえばメチレンジグリコールジナイトレートを加水分解すると、他物質に混ざつて少量のメタノールが生成すると言われるので、この場合不純物としてメチルナイトレートのようなものが生成し混入してくるおそれもあるわけである。

次にメチレンジ尿索のニトロ化をモノメチル尿索のそれと比べて見ると、ニトロ基の入る位置が前者では本実験の結果のように $-\text{CH}_2-$ から離れた両端の窒素であり、後者では昔から知られているように $\text{CH}_3-$ のついた方の窒素である。しかし硝酸と無水酢酸で処理した場合について見ると、いずれも液状の強力な爆発性物質を生ずる点ではよく似ている。ところがその物質はメチレンジ尿索の場合は硝酸エステルであり、

モノメチル尿索の場合<sup>9)</sup>は一種のニトラミンと考えられる物質である。いずれの場合もニトロ化と共に分解が起つているわけであるが、モノメチル尿索では $-\text{CO}-$ のところで分解が起り、メチレンジ尿索の場合は $-\text{CH}_2-$ がとれる形で分解が行なわれる。いずれにしてもメチレンジ尿索の $-\text{CH}_2-$ はエチレンビス尿索の $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-$ とか、モノメチル尿索の $\text{CH}_3-$ などと異り、非常にとれやすいグループであると考えられる。

メチレンジ尿索のニトロ化生成物が火薬学的にどのような性質を持つか知ることも実験の目的の一つであつたが、得られたジニトロ誘導体およびメチレンジグリコールジナイトレートは共に火薬としてはあまり興味のある物質ではなかつた。すなわち前者は一応爆発させることはできるが、何といても爆力の弱いことが欠点であり、化学的にもあまり安定でない。後者はすでに火薬として注目されたこともあつたが、やはり不安定で、特に蒸気圧の高いことが最大の欠点であり、いずれも実用性に乏しい物質であると考えられる。

### 4. 総 括

メチレンジ尿索を発煙硝酸で処理してジニトロ化合物を得たが、ニトロ基は両端の窒素に入ることが認められた。この結果は既に知られているエチレンビス尿索のニトロ化の場合と全く同じである。

メチレンジ尿索またはそのジニトロ誘導体を発煙硝酸と無水酢酸の混合物で処理した際には、主生成物としてメチレンジグリコールジナイトレートを得た。エチレンビス尿索やモノメチル尿索からは、これに相当する硝酸エステルすなわちエチレンジグリコールジナイトレートやメチルナイトレートの生成は見られず、硝酸と無水酢酸によるメチレンジ尿索の nitrolysis は、他の尿索誘導体のそれと大分異つたものであつた。

ニトロ化生成物の性質につき検討したが、火薬としては欠点が多く、いずれもあまり実用性は無いと思われた。

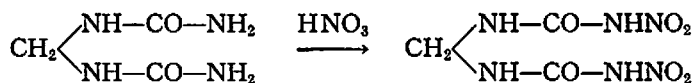
### 文 献

- 1) G. F. Wright *et al.*, *Can. J. Research* 26B, 104, 114 (1948)
- 2) A. P. N. Franchimont and J. V. Dubsky, *Rec. trav. chim.* 36, 80 (1916)
- 3) W. E. Bachmann *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3132 (1950)
- 4) 日本特許公告, 昭30-9325
- 5) 門脇, 大工試, 13, No. 6 (1932)
- 6) G. Travagli, *Gazz. chim. ital.* 68, 718 (1938); *Chem. Abst.* 33, 2485 (1939)
- 7) Italian Pat., 333080 (1935)
- 8) 椎野, 生沼, 工火協誌 25, 283 (1964)

## Nitration of Methylenediurea

by K. Shiino and S. Oinuma

The nitration of methylenediurea with 98% nitric acid alone or a mixture of nitric acid and acetic anhydride was carried out and the properties of products were examined. Nitration of methylenediurea, which was prepared from formalin and urea, with fuming nitric acid gave a dinitro derivative with the nitro groups attached to the terminal nitrogen atoms.



The result is similar to that of the nitration of ethylenebisurea where the terminal nitrogens are known to be nitrated.

When methylenediurea was treated with a mixture of fuming nitric acid and acetic anhydride a liquid explosive compound was obtained. The same compound also can be obtained by the action of a nitrating mixture on the dinitro derivative of methylenediurea. It was found from elementary analysis and infrared spectra that the product was methyleneglycol dinitrate.

### ニュース

#### 石炭産業の再建策の大綱固まる

石炭産業の再建抜本対策を検討している石炭鉱業審議会（植村甲午郎会長）は11日夜、東京・大手町の経団連会館で政策懇談会小委員会（植村会長、有沢広巴氏ら中立六委員で構成）を開き、石炭対策の大綱を固めた。内容はおよそ次のようなものである。

1. 石炭会社は石炭専業の第2会社を設立する。親会社は第2会社に石炭部門の資産を無償譲渡しこの資産に見合った額だけ金融機関からの負債を政府に肩代わりしてもらおう。この新旧分離は①石炭対策費を石炭部門だけに明確に集中する②第2会社は負債も金利負担も負わない“身軽”な形で出発するので、スクラップもビルド（生産継続）もやりやすくなるなどの効果をねらったものである。

1. 第2会社は当面は集約しないが、一定の期間を置いて（1, 2年後）、第2会社の経営が安定したときに集約（合併）し、いつその合理化をはかる。この場合①全国をたとえば地域別に3社にするなどの地域別統合②資本系列による統合——などの案が考えられるが、業界の意見も参考にす。合併までの期間、不況カルテルを結成、合併への地ならしを行なう。

1. 限られた資金で再建するので、国民経済的見地から採算に乗らない鉱山のスクラップを強力に進め、ビルド鉱を育成する。計画的スクラップは企業の自主的判断によることを前提にするが、特別の中立審議会を設け、自社出炭の赤字幅、生産性、石炭の品質などで一定のスクラップ基準を設けて進める。

1. 集約やスクラップが望ましいのに実行しない企業には安定補給金、政府による負債肩代わりなどの補助を打ち切ることもある。

1. 石炭対策費として、48年度まで石炭対策特別会計（43年度は総額597億円）を延長し、現行通り税率10%分の原・重油関税（5年間で総額約4千億円）をこの財源にあてる。これ以降は大幅に減らし、これで石炭の最終対策とする。

同委員会ではさらに細部を煮つめ、今月中に最終案をまとめて8月中に答申にこぎつける方針であるが、この新対策で最も問題になるのは、大蔵省が石炭対策費にこのような巨額な資金を投入することを認めるかどうかで、石炭鉱業審議会は最終答申を詰める作業と並行して近く大蔵省と正式に折衝を始める方針である。

（日本経済新聞7月12日 秋田一雄）