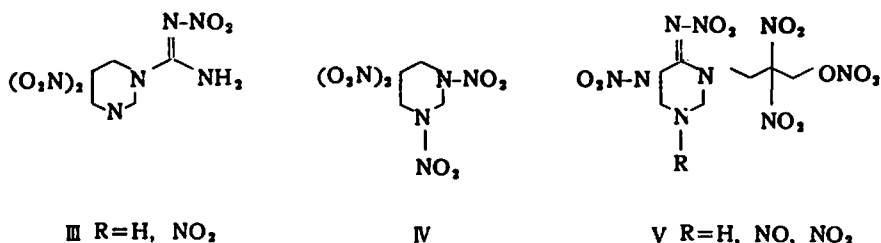


## N-(2,2-ジニトロエチル)ニトログアニジンの合成及びその反応

姚国偉\* 徐眉呉\* 万道正\* 于永忠\*

N-(2,2-ジニトロエチル)ニトログアニジン(I)の合成とその反応について研究を行った。化合物Iは三つの反応中心を持ち、それから多くの新しいニトロ化合物の合成ができ、有用な中間体である。例えば、IとCH<sub>2</sub>Oが反応してN-(2'-ヒドロオキシメチル-2,2-ジニトロエチル)ニトログアニジン(II)が得られ、それがHNO<sub>3</sub>とAC<sub>2</sub>Oの混合物によって対応する硝酸エステルにニトロ化された。I及びIIの環化反応を研究して、一連の新しい複素間の爆薬が得られた。それらの構造式は次の如くである。

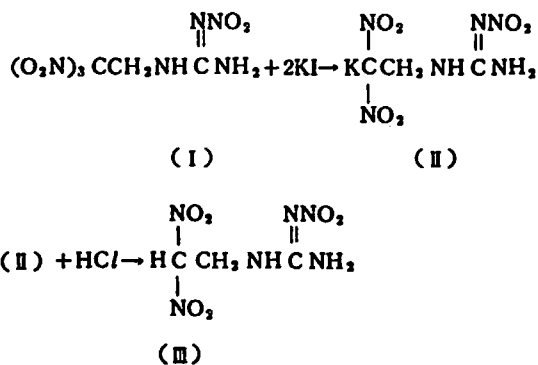


無水硝酸或は濃硫酸を硝酸グアニジンに作用させることによってニトログアニジンが得られ<sup>1)</sup>、これが火薬類の成分として使えることが分かって以来、この化合物自体及びその誘導体は多くの人々に強い興味を持たれるようになった。

A. F. McKay<sup>2)</sup>はニトログアニジンの化学を総説した。またS. S. Novikov<sup>3)</sup>はニトログアニジンを原料とする第一アミンの合成を総説した。しかしポリニトロアルキル基を含むニトログアニジンの反応についての報文は比較的少ない。その中でN-(2,2,2-トリニトロエチル)ニトログアニジン(I)の合成方法が報告されている<sup>4)</sup>

我々はこの化合物をメタノール中でKIと反応させると、ニトロ基の置換反応が起り、対応するカリウム塩(II)を生成させることが出来るということを見出した。このカリウム塩を希塩酸で酸性にしたら、N-(2,2-ジニトロエチル)ニトログアニジン(III)が得られた。

化合物(III)はmp 96°Cの白い結晶で、希塩酸或は希硝酸で再結晶することが出来る。結晶の形は結晶の過程と溶剤の種類によって変る。赤外線吸収スペクトル

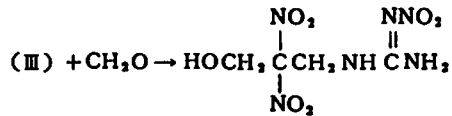
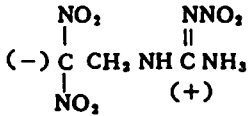


ルには3545cm<sup>-1</sup>, 3460cm<sup>-1</sup>, 3365cm<sup>-1</sup>, 3120cm<sup>-1</sup>のところに第一アミンの特徴吸収ピークが現れている。これは(III)の分子の中に単純なニトログアニジンと同様に、ニトロイミンの結合が存在するためと思われる。明らかに同一の炭素原子に結合している二つのニトロ基が強い電子吸引性の作用を持っているので、(III)の分子のgem-ジニトロ基の端が強い酸性を呈するようになるのである。(III)は塩基と塩を作り、ウロトロピンとから生成した塩は明るい黄色の針状結晶である。(III)のNMRスペクトルを検討した結果、(III)の分子自体が次のように分子内塩の形で存在する可能性があると考えられた。

昭和56年5月21日受理

\*北京工業学院

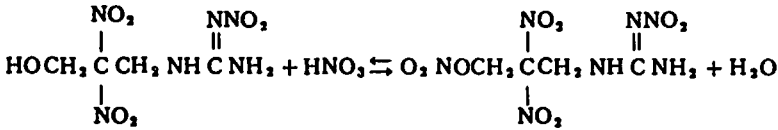
中国北京郵政信箱 327号



(IV)

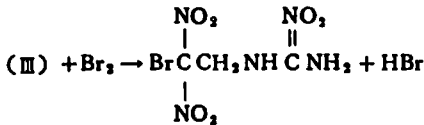
従って (III) は容易にホルムアルデヒドと添加反応を起すことが出来る。(III) をホルムアルデヒド水溶液中に懸濁して少々加熱すると、良い収率で (III) のハイドロオキシメチル化された化合物、即ち N-(2-ハイドロオキシメチル-2,2-ジニトロエチル) ニトログアニジン (IV) が得られる。

無水硝酸を (IV) に作用させて、対応する硝酸エステル、N-(2-ニトロオキシメチル-2,2-ジニトロエチル) ニトログアニジン (V) が得られた。(V) は不安定な化合物で、水が存在すると容易に加水分解反応を起して原料が回収される。



(V)

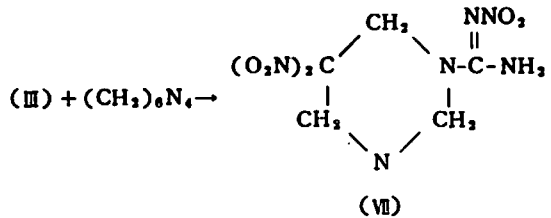
このような反応のほか、(III) は臭素と反応して対応する N-(2-ブロム-2,2-ジニトロエチル) ニトログアニジン (VI) を生成する。



(VI)

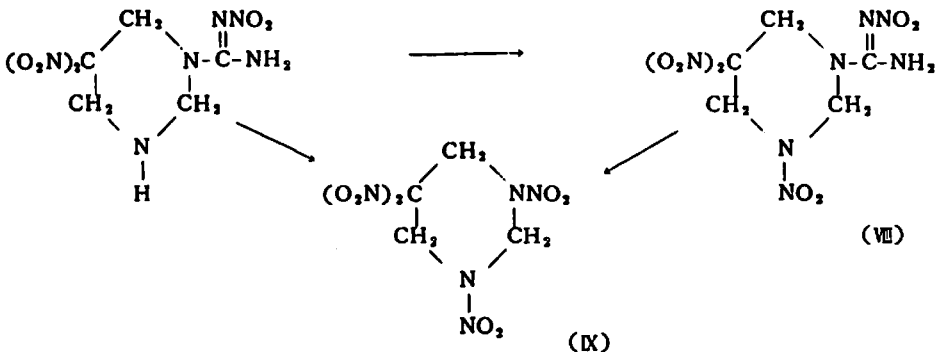
A. A. Amos<sup>6)</sup> はニトログアニジンの酸性について研究し、対応するカリウム塩を合成した。(III) の分子の中のジニトロエチルを結合している N 原子は、gem-ジニトロ基とニトロイミン基の両方の誘起効果的作用を受けるので、その酸性は、なお一層強くなるはずである。この酸性のために (III) はウロトロピンと希塩酸中で Mannich 反応を起し、六員環化合物、1-ニトロアミノ-5,5-ジニトロ-1,3-ジアザシクロヘ

キサンの (VII) を生成する



(VII)

硝酸-硝酸アンモニウムの中で (VII) をニトロ化すると、環にある N 原子がニトロ化されて、1-ニトロアミノ-3,5-トリニトロ-1,3-ジアザシクロヘキサン (VIII) を生成する。また 55°C で単に無水硝酸でニトロ化する場合には、上のようなニトロ化反応のほかに、ニトロアミノ基の開裂が起り、RDX に類似した六員環化合物、即ち 1,3,5,5-テトラニトロ-1,3-ジアザシクロヘキサン (IX) が生成する。そして (VIII) も高温下に濃硝酸を作用させると (IX) に転換することが出来る。

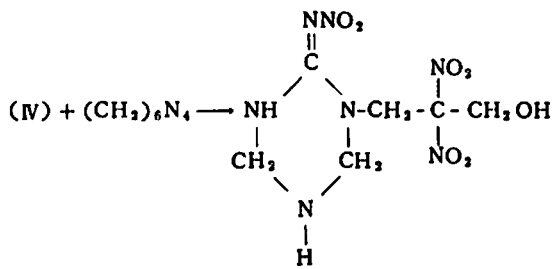


このように我々は一つの新しい、環の中にあるN原子を保護する置換基、即ち、ニトロアミノ基を見出した。それが濃硝酸で高温の下に酸化され、脱離し、次いでニトロ基に置換えられる。これは含窒素複素環のNのニトロ化にかなり意味のあることではないかと考えられる。

面白いことに、(I)と(IV)とは塩酸の中で何れもウロトロピンと反応しない。(IV)は反応はするが、生成するものは(VII)ではない。この時はニトログア

ニジン基に縮合環化反応を起して、1-(2,2-ジニトロ-3-ヒドロプロピル)-2-ニトロイミノ-1,3,3-トリアザシクロヘキサン(X)が生成する。

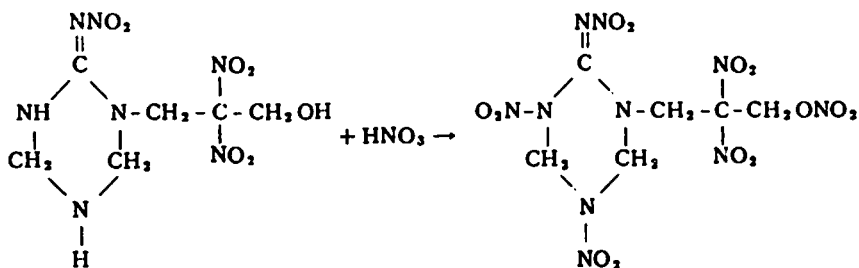
それで次のようなことが言えるであろう。(I)を生成する場合には、ニトログアニジンがMannich反応の塩基成分として反応にあずかったものであるが、(IV)とウロトロピンが反応する場合には、ニトログアニジン基が酸性成分として反応にあずかったものである。



(X)

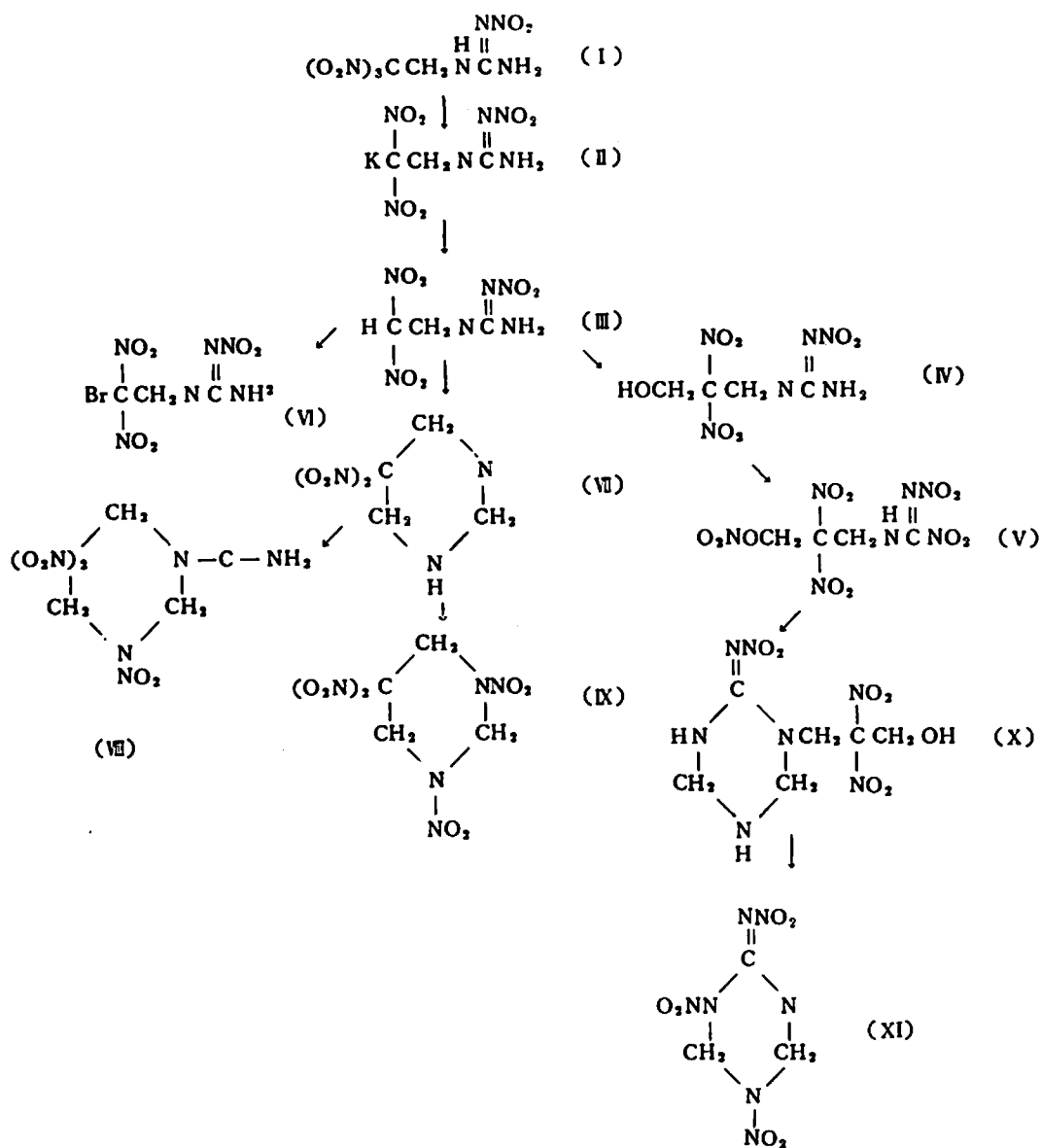
常温で(X)を硝酸—無水酢酸の中でニトロ化した場合には、1-(2,2-ジニトロ-3-ニトロオキシプロピ

ル)-2-ニトロイミノ-3,5-ジニトロ-1,3,3-トリアザシクロヘキサン(XI)を得た。



(XI)

総ての反応をまとめて示すと次のスキームのようである。



### 実験の部

#### 1. N-(2,2-ジニトロエチル) ニトログアニジン のカリウム塩の合成

10g の N-(2,2-トリニトロエチル) ニトログアニジン (I) を 50~60ml のメタノール中に懸濁し、攪拌しながら約10分間で 13g の KI を少しずつ加えた。反応液は速かに変化して黄色のカリウム塩を析出してくる。続いて2時間反応した後濾過し、少量のアルコールでヨードを洗い出し、更にエーテルで洗い、カリウム塩 6g を得た。生成物を水で再結晶したものは mp. 191°C (分解) であった。濃液をそのまま静置する

と、更に多少純度の低いカリウム塩が得られた。赤外線吸収スペクトルは、予期した構造のそれと一致した。

元素分析  $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{O}_6 \text{N}_6 \text{K}$

理論値 C% 13.84 H% 1.92, N% 32.31

実験値 C% 14.39, H% 2.01, N% 31.71%

#### 2. N-(2,2-ジニトロエチル) ニトログアニジン (III) の合成

70ml の28%の塩酸を10~15°Cで攪拌しながら、この中に10g のカリウム塩 (II) を少しずつ加えた。カリウム塩は速かに溶解し、反応液は透明になるが、すぐ混濁して酸性の生成物 (III) を析出した。続いて2

時間反応してから生成物を濾過した。水で三回洗ってから真空乾燥すると7.3gの(Ⅲ)が得られた。(Ⅲ)は水、希硝酸或は希塩酸で再結晶することが出来る。赤外線吸収スペクトルは、*gem*-ジニトロ基とニトログアニジン基の存在を示している。

元素分析  $C_3 H_6 D_6 N_6$

理論値 C% 16.35, H% 2.72, N% 37.90

実験値 C% 16.28, H% 3.28, N% 37.51

### 3. (Ⅲ)のハイドロメチル化反応

22g(Ⅲ)を150mlの水の中に懸濁して攪拌しながら50mlの37%のホルムアルデヒド水溶液を加えた。次いで50~55°Cに温度を上げ、2時間反応させた。反応液を10°C以下に冷して濾過し、16.8gのN-(ハイドロキシメチル-2,2-ジニトロエチル)ニトログアニジン(Ⅳ)を得た。濾液を一夜放置すると、更に1.2gの(Ⅳ)が析出した。両方合せると生成物は18gでmp 146~148°C(分解)である。赤外線吸収スペクトルは予期された構造のそれと一致した。

元素分析  $C_4 H_8 O_7 N_6$

理論値 C% 19.15, H% 3.19, N% 33.27

実験値 C% 19.23, H% 3.20, N% 33.51

### 4. (Ⅳ)のニトロ化

15~20°Cで5gの(Ⅳ)を、12.5mlの無水硝酸中に攪拌しながら少しずつ加え、更に20°Cで約1時間反応させた。0°C以下で碎氷を攪拌しながらその中に反応液を滴下し、滴下が終わった後更に10分間攪拌してから濾過した。生成物を水洗、真空乾燥すると、N-(2-ニトロオキシ-2,2-ジニトロエチル)ニトログアニジン(Ⅴ)が2.5g得られた。粗製品はジクロロエタンで再結晶し精製した。mp 94~95°Cで赤外線吸収スペクトルは予期した構造のそれと一致した。

元素分析  $C_4 H_7 O^v N_6$

理論値 C% 16.28, H% 2.37, N% 32.95

実験値 C% 16.22, H% 2.35, N% 32.29

### 5. (Ⅲ)の臭素化反応

1gの(Ⅲ)を20mlの水に懸濁し攪拌しながら10~15°Cで少しずつ臭素を滴下した(1分間に2~3滴)。始めは滴下した褐色の臭素が反応に従ってその色が消えるが、反応が完了した時には、過剰の臭素により反応液は黄色になる。この時に臭素の添加を5~10分間停止して、もし黄色が消えなければ反応が完了したことを示す。次いで反応液を60°Cに加熱して過剰の臭素を駆除し、濾過、水洗、真空乾燥し、N-(2-ブロム-2,2-ジニトロエチル)ニトログアニジン(Ⅵ)を1g得た。白色の片状結晶で、mp 168°Cである。

元素分析  $C_3 H_5 O_6 N_6 Br$

理論値 C% 11.97, H% 1.67, N% 27.92

Br% 26.55

実験値 C% 12.00, H% 1.57, N% 27.92,

Br% 27.88

### 6. 1-ニトロアミジノ-5,5-ジニトロジアザシクロヘキサン(Ⅶ)の合成

水溶液中の攪拌器、温度計をつけた三口丸底フラスコ(500ml)に200mlの18%の希塩酸を入れ、室温で攪拌しながら5gの(Ⅲ)を加えた。次に5gのウロトロピンを20mlの水に溶解した液を滴下し、緩やかに55~55°Cに温度を上げて3時間反応させた。この間透明であった反応液から、徐々に白色の沈澱が析出して来る。室温に冷してから沈澱を濾過し、水で充分洗い真空乾燥し、(Ⅶ)を5.5g得た。mp. 174°C(分解)で赤外線吸収スペクトルには、明かにニトロアミン基、*gem*-ジニトロ基、及びアミノ基等の吸収ピークが現われている。

元素分析  $C_9 H_9 O_6 N_7$

理論値 C% 22.85, H% 3.42, N% 37.25

実験値 C% 22.45, H% 2.84, N% 36.72

7. 硝酸一硝アンモニウム中での(Ⅶ)のニトロ化  
40mlの濃硝酸を10~15°Cで攪拌しながら、それに20gの硝酸アンモニウムを加え、更に(Ⅶ)を少しずつ加えて溶解し、温度を徐々に55°Cにあげた。1時間この温度に保ったのち、反応液を500~600mlの氷水中に注ぎ、濾過、水洗、乾燥して、2gの1-ニトロアミジノ-3,5,5-トリニトロ-1,3-ジアザシクロヘキサン(Ⅷ)を得た。生成物は希硝酸或はニトロメタンで再結晶することが出来る。mp.は196°Cである。

元素分析  $C_8 H_8 O_8 N_8$

理論値 C% 19.49, H% 2.62, N% 36.36

実験値 C% 20.62, H% 2.58, N% 36.10

### 8. 無水硝酸による(Ⅶ)のニトロ化

攪拌しながら9gの(Ⅶ)を少しずつ140mlの無水硝酸中に加え、溶解したら徐々に温度を55°Cにあげた。1時間この温度に保ったのち、反応液を500~600mlの氷水中に注ぎ、濾過、水洗、乾燥して3.5gの1,3,3,5-テトラニトロ-1,3-ジアザシクロヘキサン(Ⅸ)を得た。これを3:1のアルコールエーテルで再結晶した。mp. 154°Cである。赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトルは予期した構造のそれと一致する。

元素分析  $C_4 H_8 O_8 N_8$

理論値 C% 18.05, H% 2.27, N% 31.58

実験値 C% 18.45, H% 2.25, N% 37.11

### 9. (Ⅷ)から(Ⅸ)への転換

攪拌しながら0.5gの(Ⅷ)を30mlの濃硝酸中に溶解し、温度を緩やかに75~80°Cに上げて2時間反応さ

せた。室温に冷してから反応液を200mlの氷水中に注ぎ、濾過、水洗、乾燥し、mp. 150°Cの結晶を得た。これを(X)と混ぜ、融点を測ったところ融点は変わらなかった。赤外線吸収スペクトルも(X)と一致した。

10. N-(2-ヒドロキシ-2,2-ジニトロエチル)ニトラグアニジン(IV)とウロトロピンの反応  
室温で攪拌しながら4gの(IV)を20mlの濃塩酸中に溶解し、それに4gのウロトロピンを加えた。温度が多少上がるが、2時間攪拌した後、デシケーター中に2日間放置したところ白色の針状結晶が析出した。この反応液を200mlの水の中に注いで反応生成物を完全に析出させ、濾過、水洗、乾燥し、3gの1-(2,2-ジニトロ-3-ヒドロキシプロピル)-2-ニトロイミノ-1,3,5-トリアザシクロヘキサン(X)を得た。mp. 166°C(分解)で赤外線吸収スペクトルは予期した構造のそれと一致した。

元素分析  $C_8H_8O_8N_6$

理論値 C% 18.05, H% 2.27, N% 31.58

実験値 C% 18.45, H% 2.25, N% 37.11

11. 無水酢酸-硝酸中での(X)のニトロ化反応  
15°C以下の温度で攪拌しながら、10mlの無水酢酸を10mlの無水硝酸中に滴下し、次いで5°C以下に温度を下げ、1gの(X)を少しずつ加えた。1時間反応したのち水溶の氷を取り除き、温度を徐々に室温まで上げたところ、反応液から金風光沢を帯びた白色の結晶が析出した。これは1-(2,2-ジニトロ-3-ニトロオキシプロピル)-2-ニトロイミノ-1,3,3-トリアザシクロヘキサン(XI)で、濾過、水洗い、乾燥し、

メタノールで再結晶したものはmp. 143°Cであった。赤外線吸収スペクトルは予期した構造のそれと一致した。

元素分析値  $C_8H_8O_{13}N_{10}$

理論値 C% 16.83, H% 1.89, N% 32.71

実験値 C% 16.92, H% 1.95, N% 31.01

12. (XI)の性能

比重 1.80

融点°C 154

爆速  $m/s$  8550/S=1.78

衝撃感度 56 (5kg×25cmでの%値, Kast法)

摩擦感度 68 (IBAM法による%)

爆発点°C 210爆発しない

熱安定性 100°C, 120時間

重量減少 0.17%

13. 謝辞

本論文の内容及び日本語について御議論をいただいた推野和夫博士に感謝致します。

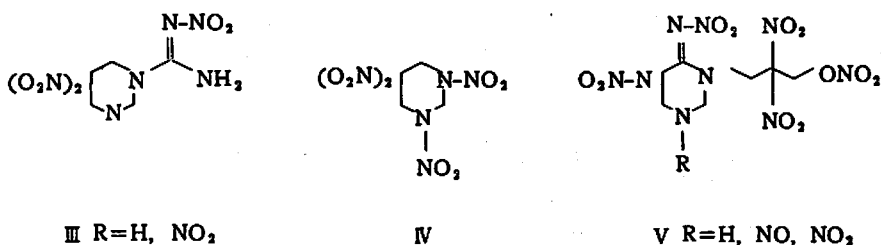
文 献

- 1) L. Jouselin, *compt. rend.* 85, 548 (1877)
- 2) A. F. Mc Kay and F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 430 (1948)
- 3) S. S. Novikov *Khim. Usp.* 38, 8, 1448 (1969)
- 4) U. S. P. 3, 035, 094
- 5) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* Band X/1 P. 181-182
- 6) A. A. Amos, *Canadian J. Chem.* 39, 1787 (1961)

## The Synthesis and Reactions of N-(2', 2'-Dinitroethyl)-Nitroguanidine

by Guowei YAO\*, Qiwu XU\*, Daozheng WAN\*, and Yongzhong YU\*

The synthesis and reactions of N-(2', 2'-dinitroethyl) nitroguanidine (I) were investigated. Compound (I) having three reactive centers is a useful synthetic in intermediate, from which many new compounds can be synthesized. For example, I reacts with CH<sub>2</sub>O to give N-(2'-hydroxymethyl-2', 2'-dinitroethyl)-nitroguanidine (II), which nitrated to corresponding nitric ester with a mixt. of HNO<sub>3</sub> and AC<sub>2</sub>O. The cyclization of I and II have been studied, and a series of new heterocyclic explosives were obtained, the structural forms of which are shown as follows.



(\*Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, China.)

### ニュース

#### 事故情報—黒色火薬の爆発事故

1981年4月14日午前10時40分、フランスの Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE) の Vonges 工場の圧磨工室で黒色火薬40kgが爆発する事故が起った。気温は14℃であった。放爆式構造で2棟連接の圧磨工室内の圧磨機で作業開始して15分経過後何の前ぶれもなく爆発が起った。爆発は連接された工室の薬にも、また底の下に待機中の薬にも伝播しなかった。人的被害はなく、圧磨工室の建物の屋根および前面が膨むという損害があった。推定された確からしい原因は、異物(金風片または小石)が存在し、かつ削り具におけるような非常に強い圧迫がかかったためであると思われる。

出典：国際火薬類事故情報交換会報告  
Accident Report No. 372

(松田幹雄, 衣山太郎)

#### 事故情報—無煙火薬の爆発事故

1981年5月13日午前11時、ノルウェーの Dyno Industrier A. S. の Gullaug 工場の無煙火薬の圧伸工室の堅型水圧式圧伸機でダブルベース火薬(カーペットロール)10kgが爆発した。気温20℃、相対湿度70%であった。事故はダブルベース圧伸中、圧伸器の出口の発火に始まり、ほとんどすぐに爆発が起り、5~10秒後に2番目の爆発が起った。原因は不明だが、多分異物の存在と圧伸機出口における火薬の高速流出との組合わせと考えられる。人的被害はなく、物的損害も軽少であった。対策としては作動の速い消火装置の設置、火薬の圧伸速度の目視監視のための鏡の設置が検討された。

出典：国際火薬類事故情報交換会報告  
Accident Report No. 374

(衣山太郎)