

was shown in Paper I, the stable ignition source is always formed only in the pocket-like firedamp entrapped between the detonation jets or clouds from the side face of the charge on the one hand and from the end face of it on the other.

2) In the angle mortar shots the salt-sheath applied to the end face of the charge doesn't provide any sheathing effect, which seems to show that the jet from this end face plays no important part in the firedamp ignition. It is found, however, from the gap-transmission contour given by the angle mortar shots that the jet ejected from the side face of the charge branches into two parts along the side walls of the mortar, and the forked jet is formed. Hence it is very probable that this jet entraps the firedamp between its branches and makes the stable pocket-like ignition source of it. A further ignition test using various sizes of diameter of charge shows that the charge should have a length and a diameter above some critical values respectively to secure the stable ignition

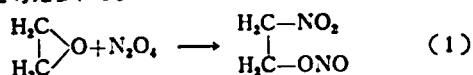
source.

3) In the on-plate shots the salt-sheath at the end face of the charge gives a comparatively lower sheathing effect than in the suspended shots, which suggests that the process of firedamp ignition may be very similar with that in the suspended shots. Further it is found from the gap transmission test as well as from the theory of detonation head that the jet ejected either from the side face of the charge or from the end face of it is inclined to run along the iron plate placed under the charge ("two-dimensional jets"). Therefore in the on-plate shot the stable ignition will begin to appear in the pocket of firedamp entrapped between these jets, and a further increase in charge would set out a pocket source between the jet from the side face of the charge and the side wall of the gallery (as will be seen in Report III later), and thus the mode of ignition of firedamp would depend, mainly on this jet, that is, it approaches to that in the angle mortar shot.

酸化エチレンと四酸化窒素との反応

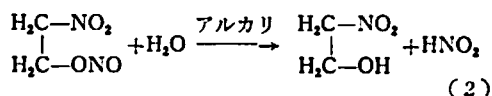
山下 忠孝・脇 国 男**・難波 桂 芳*

M. G. Darzens¹⁾ は酸化エチレンと四酸化窒素とをクロロホルム中で反応させ、生成物をアルカリ性で加水分解するとほぼ定量的にニトロエタノールがえられると報告している。その際の反応式は次の如くであると考えられる。



昭和36年10月7日受理

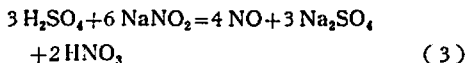
- 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区
- 東洋大学工学部応用化学科 埼玉県川越市



然しその後 Pujo and Boileau²⁾ 及び Rossung³⁾ は(1)式の反応生成物は nitro-nitrite ではなく、nitrate-nitrite であると報じている。近年不飽和炭化水素への N_2O_4 附加に関しては多くの研究が行われており、これらの反応がイオン反応か或はラジカル反応によるかが問題となっており、反応機構上からも興味がある。筆者らはニトロオレフィンとの中間体とし

て、ニトロアルコールの種々なる合成法を検討してきたが、ニトロパラフィンとアルデヒドとによる合成法の中で特にニトロメタンとホルムアルデヒドよりのニトロエタノールが低収率であつて実用に適さない。以上の様な意味から表記反応を特に生成物の面から検討した結果を報告する。

反応方法： N_2O_4 の製法としては、1) 硝酸鉛の熱分解、2) NO の酸化などの方法があるが、2) の NO の酸化によつた。この方法の欠点は N_2O_3 が混入し N_2O_4 附加反応を複雑化することである。NO は亜硝酸ソーダと稀硫酸とにより次式の如く発生させ、これに空気又は酸素ガスを通じて酸化し、シリカゲル塔を通して乾燥させた。



四口フラスコにクロロホルムを酸化エチレンの30~60倍量とり、水一食塩浴により0°C以下に冷却する。これに室温で気化させた C_2H_4O 及び上述の N_2O_4 を導入する。反応温度は導入中 5° 以下に保つ。 C_2H_4O の室温での気化速度は 300mg/分であつた。この方法は C_2H_4O の開環重合の可能性を減少させる意味では望ましいが、流量調節が困難であつたので、実験7及び8は C_2H_4O の $CHCl_3$ 溶液に N_2O_4 を導入させる方法によつた。何れの方法によつても生成物に差は認められず、反応液から $CHCl_3$ を溜出させると黄色油状物が残る。その結果を次表に示す。

反応例 (収率は $C_2H_4O + N_2O_4 = C_2H_4O \cdot N_2O_4$ として計算)

| C_2H_4O (g) | $CHCl_3$ (g) | 温度°C | 生成物(g) | 収率(%) |
|---------------|--------------|------|--------|-------|
| 1) 119 | 500 | 0~5 | 129 | 35.0 |
| 2) 127 | " | " | 255 | 65.0 |
| 3) 126 | " | " | 95 | 24.4 |
| 4) 85 | " | " | 142 | 54.0 |
| 5) 144 | " | 0~10 | 71 | 16.0 |
| 6) 137 | " | " | 61 | 14.4 |
| 7) 44 | 300 | 0~5 | 49 | 36.0 |
| 8) 88 | 700 | 0~2 | 129 | 47.4 |

収率がばらつくのは、1) C_2H_4O と N_2O_4 との導入速度が異なること、2) 溶剤及び N_2O_4 中の水分により生成物の一部が加水分解されること、3) 反応温度の影響などによると思われる。

生成物は黄色の液体で水にとけ酸性を呈する。空气中で極めて分解しやすくアーベル耐熱試験では瞬時に変色を起す。などの点から亜硝酸エステルが存在が予期できる。

I. 生成物の分析

1) 窒素量

a. Lunge 法により $-ONO_2$ 及び $-ONO$ に相当する $N_1\%$ を求めた。 $N_1 = 13.6 \sim 14.2\%$

b. $N_1 = 13.6\%$ の試料を一定量の水にとかし、 $N/10$ NaOH 規定液により滴定、 $-ONO$ は水により加水分解され HNO_2 を遊離すると推定し、これによる酸分から次式により $-ONO$ に相当する窒素量 ($N_2\%$) を求めた。

$$N_2 = \frac{(N/10 \text{ NaOH の cc}) \times 0.14}{\text{試料量 (g)}} = 4.0\% \quad (4)$$

c. 遊離亜硝酸を $N/10$ $KMnO_4$ により酸化し同じく $-ONO$ に相当する窒素量 ($N_2'\%$) を求めた。

$$N_2' = \frac{(N/10 \text{ KMnO}_4 \text{ の cc}) \times 0.07}{\text{試料量 (g)}} = 3.9\% \quad (5)$$

N_2' 及び N_2 はほぼ一致したので亜硝酸の生成を確認した。これによると 9.6% 相当の $-ONO_2$ が存在する事が判る。

II. 赤外線吸収スペクトル

反応生成物をベンゼン溶液とし赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を Fig.1 に示す。Fig.1 より、

1) $C-NO_2$ の特性吸収帯 (ニトロエタノールでは $1,550$ 及び $1,370cm^{-1}$) は認められないので C -ニトロ基は存在しないと考えられる。

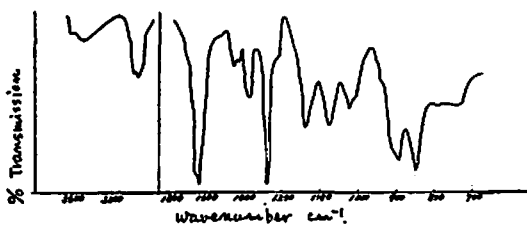


Fig.1 Infrared Spectrum of Addition Product

2) $1,630$ 及び $1,280cm^{-1}$ の強い吸収は硝酸エステルの特性吸収であり $-ONO_2$ の存在を示す。 $1,680cm^{-1}$ 辺の肩は $-ONO$ によるのではないと思われる。

3) $1,070$ 及び $3,500cm^{-1}$ の吸収帯は $C-OH$ の存在を示す。

4) $1,135cm^{-1}$ の吸収はエーテル結合 $C-O-C$ によると思われる。

5) $2,900$ 及び $1,400cm^{-1}$ 辺の吸収は CH_2 又は CH_3 による。

従つて反応附加物は $-ONO_2$ 、 $-ONO$ 、 $-OH$ 、及び $C-O-C$ を含み、 $C-NO_2$ を含まない化合物又は混合物と考えられる。

II. 加水分解

$N_1 = 13.6\%$ の試料 40g を 10% NaOH aq 160cc 中で $35 \sim 40^\circ C$ に於て 1.5hrs 加熱し、冷却後クロロ

ホルム及びエーテルにより抽出。抽出物 26g をえた。
これを減圧蒸溜により次の三溜分に分離した。

溜分 1. b. p. 74~77°/6mm.....12.8g
 $n_D^{25} = 1.4349$
 元素分析値 C=22.6%, H=5.3%, N=10.0%,
 O=52.1%

Lunge 法による窒素量 13.1%

この結果溜分 1 は $(C_2H_5NO_2)_n$ なることが判る。

溜分 2. b. p. 78~83°/6mm2.2g
 // 3. b. p. 108~110/6mm.....3.0g
 $n_D^{25} = 1.4446$ N=9.3%

残液.....2.4g

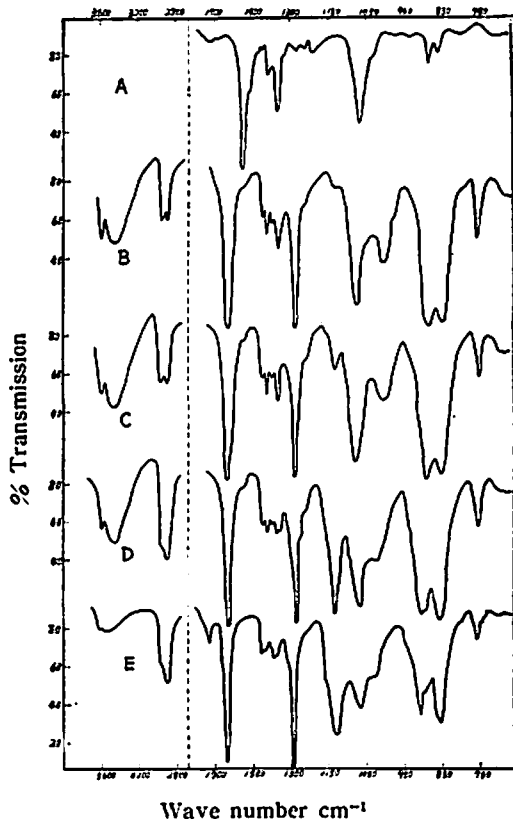


Fig. 2 Infrared Spectra of Hydrolysis Products and Nitroethanal

次にこれら三溜分及び残液の赤外線吸収スペクトルを測定し Fig. 2 に示した。Fig. 2-A には比較のためニトロメタンとホルムアルデヒドとの縮合により合成したニトロエタノールのスペクトルをも示した。各スペクトルの解析結果は次の通りである。

溜分 1. (Fig. 2-B)

| 吸収帯 cm^{-1} | 強度 | 形状 | 帰属 |
|---------------|----|----|--------|
| 3,500 | m | b | -OH 伸縮 |

| | | | |
|-------------|----|---|---------------|
| 2,950~2,900 | m | | CH_2 // |
| 1,642~1,630 | vs | | ONO_2 逆対称伸縮 |
| 1,448~1,367 | | | CH_2 変角 |
| 1,282 | vs | s | ONO_2 対称伸縮 |
| 1,077 | s | | C-O 伸縮 |
| 1,002~1,014 | m | | C-ON // |
| 890 | vs | | CH_2 横ゆれ |
| 850 | s | | O-N 伸縮 |

沸点、実験式及び赤外線吸収帯から溜分 1 は $O_2NO \cdot CH_2CH_2OH$ Ethyleneglycol mononitrate と推定される。

溜分 3. (Fig. 2-D)

主要吸収帯のみを示すと次の如くである。

| 吸収帯 cm^{-1} | 強度 | 形状 | 帰属 |
|---------------|----|----|---------------|
| 3,500 | m | b | OH 伸縮 |
| 1,628~1,642 | vs | | ONO_2 逆対称伸縮 |
| 1,285 | vs | s | // 対称 // |
| 1,135 | m | | C-O-C 伸縮 |
| 1,075 | s | | C-O // |

以上より溜分 3 は $O_2NOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ Diethyleneglycol mononitrate と推定される。

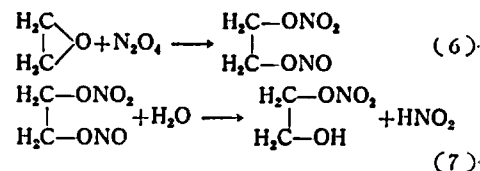
溜分 2 (Fig. 2-C) は溜分 1 と 3 との混合物である。

残液 (Fig. 2-E)

$-O_2NO_2$ 及び C-O-C の吸収帯の強度が大であることから恐らく Polyethyleneglycol mononitrate であらう。その他 $1,725cm^{-1}$ の弱い吸収は脂肪族アルデヒドが少量存在する事を示す。

結論及び考察

C_2H_4O への N_2O_4 附加物及び加水分解物から C-ニトロ基の存在は全く認められなかつた。 NO_2 はエステルの形で導入され C-ニトロ化は起らない。附加物は nitrate-nitrite (一部加水分解) で、水又はアルカリにより Glycol mononitrate に加水分解される。従つて反応式は次の如くであらう。



Diethylene 及び Polyethyleneglycol 誘導体が生成する機構は明かでないが、存在する硝酸又は亜硝酸が触媒として作用してエポキシ環が開環重合するのであろう。Ethyleneglycol mononitrate は沸点がニトロエタノールにはほぼ一致するし、元素分析値も近いので Darzens は混同したものと思われる。

一般にオレフィンへの N_2O_4 附加生成物は Dinitro-

