

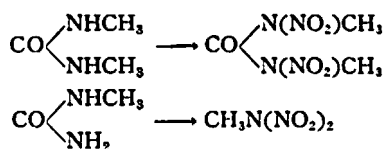
アルキル尿素類のニトロ化とその生成物

椎野和夫*

1. 緒言

アルキル尿素のうち、メチル尿素および対称ジメチル尿素のニトロ化とその生成物については既に報告¹⁾²⁾したが、ここではこれ以外の比較的炭素数の少ないアルキル基を持つモノおよびジアルキル尿素についての実験結果を報告する。

既報のように対称ジメチル尿素を硝酸と無水酢酸でニトロ化して得られるものは下のような対称ジニトロジメチル尿素 (DDMU) であつたが、メチル尿素の場合は同じような条件で処理すると、分解を伴うニトロ化が起り、非常に鋭感なジニトロ化合物が生成した。



このように両者の反応は大大様子が違つているが、このメチル基を他のアルキル基で置き替へてもやはりそれぞれ上のようなニトロ化合物が得られるであろうか。アルキル基がエチル、プロピル、ブチルと大きく

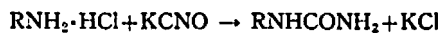
なるに従つて、ニトロ化の様子が變つてくることも考えられるし、またたとえ同じようなジニトロ化合物が生成したとしても、その性質はかなり異つてくるものと推定される。このような点に関して従来検討された様子も見当らないので、一通りアルキル基がブチル基までのアルキル尿素のいくつかを、硝酸と無水酢酸で処理することを試みたわけである。

2. 実験結果と考察

2.1 アルキル尿素類の合成

ニトロ化を試みたアルキル尿素は Table 1 のようなものである。

モノアルキル尿素はアルキルアミンの塩酸塩を、40°C にあたためたシアン酸カリウムの水溶液に加えてかくはんし、反応により液温が 70~80°C に達したら放置して冷却し、アルコールを加えて KCl を分離し、アルコール溶液を濃縮すると無色の結晶として得ることができる。収率はシアン酸カリウムに対し理論値の 75~80% である。



ジアルキル尿素はアルキルイソシアナートとアルキ

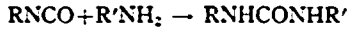
Table 1 Alkyl ureas

| | | m. p. °C |
|-------------------------------------|--|----------|
| Ethyl urea | $\text{NH}_2\text{—CO—NH—C}_2\text{H}_5$ | 92 |
| <i>n</i> -Propyl urea | $\text{NH}_2\text{—CO—NH—C}_3\text{H}_7$ (<i>n</i>) | 107 |
| <i>n</i> -Butyl urea | $\text{NH}_2\text{—CO—NH—C}_4\text{H}_9$ (<i>n</i>) | 85 |
| 1-Methyl 3-ethyl urea | $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—C}_2\text{H}_5$ | 48 |
| 1-Methyl 3- <i>n</i> -propyl urea | $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—C}_3\text{H}_7$ (<i>n</i>) | 61 |
| 1-Methyl 3- <i>iso</i> -propyl urea | $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—C}_3\text{H}_7$ (<i>iso</i>) | 102 |
| 1-Methyl 3- <i>n</i> -butyl urea | $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—C}_4\text{H}_9$ (<i>n</i>) | 70 |
| 1-Methyl 3- <i>tert</i> -butyl urea | $\text{CH}_3\text{—NH—CO—NH—C}_4\text{H}_9$ (<i>tert</i>) | 145 |
| 1, 3-Diethyl urea | $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—C}_2\text{H}_5$ | 107 |
| 1-Ethyl 3- <i>n</i> -propyl urea | $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—C}_3\text{H}_7$ (<i>n</i>) | 76 |
| 1-Ethyl 3- <i>iso</i> -prpyl urea | $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—C}_3\text{H}_7$ (<i>iso</i>) | 154 |
| 1-Ethyl 3- <i>n</i> -butyl urea | $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—C}_4\text{H}_9$ (<i>n</i>) | 51 |
| 1-Ethyl 3- <i>tert</i> -butyl urea | $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—C}_4\text{H}_9$ (<i>tert</i>) | 145 |

昭和43年6月17日受理

* 東京工業試験所第7部 神奈川県平塚市新宿85

ルアミンをエーテル中で反応させて得た。



各原料をエーテルに溶解しておいて、混合すれば直ちに発熱して反応し、無色の結晶が析出する。収量は理論値に近い。

2.2 ニトロ化と生成物の分離

各アルキル尿素 10g を 98% 硝酸 40ml と無水酢酸 40ml の混合物中に $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ で添加する。モノアルキル尿素の場合はこの際盛んにガスを発生すると共に激しく発熱するので冷却とかくはんを十分行なうことが必要である。ジアルキル尿素の場合はガスは発生せず、発熱もあまり激しいものではない。添加終了後なお 10min, かくはんを続け、次いで反応混合物を多量の氷水に注入する。これをエーテル抽出しエーテル溶液を水で十分洗い、エーテルを減圧で留去する。残った油状物を水、5% 重炭酸ナトリウム水溶液、水の順に洗滌し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥する。モノアルキル尿素から得られた生成物は、更に注意して減圧蒸留を行なう。

2.3 生成物の性質

モノアルキル尿素からは比較的軽い感じの揮発性の液体が得られ、これを蒸留した結果、エチル尿素の場合は 1 種類の留分と残渣、プロピル尿素の場合は、ほぼ等量の 2 種類の留分と残渣、そしてブチル尿素の場合は 1 種類の留分と残渣がそれぞれ得られた。ジアルキル尿素からは粘潤な油状物が得られたが、そのうち

対称ジエチル尿素からの生成物は常温で固化した。Table 2 に分離された各生成物の簡単な性質と推定の化学式を一括して示した。但しこの表には比較のためメチル誘導体のニトロ化生成物も併せて書いてある。

モノアルキル尿素からの生成物は無色透明で水に不溶性の液体で、アルキル基が大きくなるほど生成物の比重や屈折率は小さくなり、爆発性は急激に失われる。既報のようにメチル尿素からは極端に鋭感な物質が得られたのであるが、エチル尿素より得られたものは、衝撃や熱に対しかなり鈍感で、プロピル尿素、ブチル尿素となるに従って殆んど生成物の爆発性は無くなる。

エチル尿素から得られた液体を減圧蒸留する際の 4 mm. Hg で 27°C 附近で留出する無色透明の留分は、非常に激しい燃焼性があり、着火すれば瞬時に燃えるが爆発はしない。窒素量は 31.47% で $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)_2$ としての理論値 31.11% とほぼ一致する。プロピル尿素の場合は表にも挙げたように生成物を減圧蒸留すると、先づ 17mm. Hg で 22°C 附近で無色透明の液体が留出し、次いで 3mm. Hg で 30°C 附近で再び留出する部分がある。この両者は沸点もかなり異つてゐる上に、比重、屈折率、窒素量などにもはつきりと差のあることから、全く別の物質と考えられる。沸点の高い方の液体は窒素量から推定してやはり $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{NO}_2)_2$ [N=28.19%] と思われるが、沸点の低い液体は窒素量が 14.13% と非常に少なく、また比重も小

Table 1 The results of nitrating different alkyl ureas

| Type of alkyl urea | Reaction products | | | | | |
|--|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|--------------------|
| | Formula | B. p. or m. p., $^\circ\text{C}$ | d_4^{20} | n_D^{20} | N % | Oxygen balance g/g |
| $\text{CH}_3\text{NHCONH}_2$ | $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)_2$ | b. p. 20(7mm. Hg) | 1.4263 | 1.4470 | 43.70 | +0.07 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONH}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)_2$ | b. p. 27(4mm. Hg) | 1.2897 | 1.4370 | 31.47 | -0.30 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCONH}_2$ | $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{NO}_2)_2$ | b. p. 30(3mm. Hg) | 1.2864 | 1.4380 | 28.37 | -0.59 |
| | $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ | b. p. 22(17mm. Hg) | 1.0854 | 1.3930 | 14.13 | -1.00 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCONH}_2$ | $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$ | b. p. 31(15mm. Hg) | 1.0347 | 1.4000 | 11.86 | -1.28 |
| $\text{CH}_3\text{NHCONHC}_2\text{H}_5$ | $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ | liquid | 1.4560 | 1.4950 | 31.46 | -0.36 |
| $\text{CH}_3\text{NHCONHC}_3\text{H}_7$ | $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_3\text{H}_7$ | " | 1.3641 | 1.4905 | 29.10 | -0.58 |
| $\text{CH}_3\text{NHCONHC}_4\text{H}_9$ | $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_4\text{H}_9$ | " | 1.3023 | 1.4862 | 27.26 | -0.78 |
| $\text{CH}_3\text{NHCONHC}_2\text{H}_5$ | $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ | " | 1.2997 | 1.4840 | 27.17 | -0.78 |
| $\text{CH}_3\text{NHCONHC}_3\text{H}_7$ | $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_3\text{H}_7$ | " | 1.2581 | 1.4830 | 25.38 | -0.95 |
| $\text{CH}_3\text{NHCONHC}_4\text{H}_9$ | $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_4\text{H}_9$ | " | 1.2150 | 1.4756 | 25.32 | -0.95 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ | m. p. 28 | 1.2883 (30°C) | 1.4779 (30°C) | 27.15 | -0.78 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_3\text{H}_7$ | liquid | 1.2485 | 1.4790 | 25.43 | -0.95 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_4\text{H}_9$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_4\text{H}_9$ | " | 1.2460 | 1.4776 | 25.37 | -0.95 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ | " | 1.2009 | 1.4766 | 24.00 | -1.09 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_3\text{H}_7$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)\text{CON}(\text{NO}_2)\text{C}_3\text{H}_7$ | " | 1.1698 | 1.4691 | 23.94 | -1.09 |

さい。そこでこの物質はモノニトロ化合物ではないかと考えることができる。この場合液体であることも考慮に入れると硝酸エステル、即ち硝酸プロピルの可能性が強い。 $C_3H_7ONO_2$ は $N=13.32\%$, $d_4^{20}=1.0631$, $n_D^{20}=1.3972$ と報告³⁾ されているが、ここで得られたものは窒素量および比重が僅かに大きい、屈折率はよく一致している。おそらく硝酸プロピルに窒素量および比重の大きいジニトロ化合物が少量混ざっているためであろう。ブチル尿素からは 15mm. Hg で約 31°C で留出する液体が得られたが、これは窒素量および比重から硝酸ブチル ($C_4H_9ONO_2$) [$N=11.76\%$, $d_4^{20}=1.048^{3)}$] と推定される。この場合これまで得られたジニトロ化合物は認められない。

このようにモノアルキル尿素を硝酸と無水酢酸で処理した場合は、アルキル基が小さいうちは $RN(NO_2)_2$ と推定されるジニトロ化合物が主として得られ、アルキル基がブチル基のように少し大きくなると、このような化合物は全く得られず $RONO_2$ のような硝酸エステルが主成分となる。プロピル尿素ではこの両方の形の化合物がほぼ等量ずつ得られることが認められた。 $RN(NO_2)_2$ と考えられる物質は鋭感で特に R が CH_3- および C_2H_5- の場合は著しい爆発性があるが、 $RONO_2$ の方は R が C_3H_7- および C_4H_9- のいずれの場合も雷管で爆轟させることができないほど鈍感なものであった。

ジアルキル尿素からの生成物は、表に示すようにいずれも対称の位置にニトロ基の入ったジニトロ誘導体であると推定される。アルキル基が大きくなると、これらニトロアミドの比重、屈折率は共に小さくなり、窒素量も減る。また酸素バランスも当然悪くなるので、燃焼性や爆発性も急激に弱くなる。そのほとんどが常温では液状を呈し、落錘試験の結果は、5kg の落錘を使用しても不爆点は 60cm 以上であった。また 6号雷管で爆轟させることのできないものであった。しかし対称ジニトロジエチル尿素だけは mp. 28°C の結晶として得られ、溶解状態ではやはり 6号雷管で起爆できなかつたが、結晶粉末は起爆可能であった。この物質は比較的酸素バランスも良く、火薬としても興味があると考えられるので、次にこれについてやや詳しく述べる。

2.4 対称ジニトロジエチル尿素の合成と性質

対称ジエチル尿素 10g を 2.2 に述べた要領で硝酸と無水酢酸の混合物で処理すると、22g の結晶が得られる。収量は理論値の 88.5% である。ニトロ化の際反応混合物を氷水に注入しかくはんしていると、分離した油状物が固化するので、エーテル抽出は行わず直接酸と分離し、水洗、乾燥をすればよい。精製はシ

クロヘキサンとリグロインの混合溶剤を使つて再結晶すると容易に mp. 28°C の無色板状の結晶となる。

元素分析値および分子量: C=29.20%, H=4.79%, N=27.15%, 分子量=208.0

$CO[N(NO_2)C_2H_5]_2$ としての計算値: C=29.16%, H=4.85%, N=27.18%, 分子量=206.2

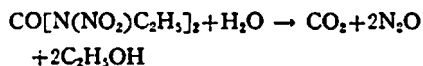
その主な物理恒数を Table 3 に示した。

Table 3 Physico-chemical constants of sym.-dinitro diethyl urea

| | |
|------------------------------|--------|
| Melting point, °C | 28 |
| Specific gravity, d_4^{20} | 1.2883 |
| Refractive index, n_D^{20} | 1.4779 |
| Heat of combustion, cal/g | 3700 |
| Heat of formation, cal/g | 244 |

水やリグロインに不溶であるが、アルコール、エーテル、アセトン、ベンゼン、クロロホルムその他一般の有機溶剤によく溶解する。

硫酸には N_2O や CO_2 などのガスを発生しながら溶解するが、これは下のような反応によるためと思われる。



稀アルカリで処理すると、エチルニトラミンを生ずる。例えば、アンモニヤ水に次第に溶解し、減圧で過剰のアンモニヤを除いたあと、硝酸銀溶液を加えると白い沈澱を生ずる。これを塩酸で分解し、エーテルで抽出すると mp. 7°C の結晶を得る。これはエチルニトラミンで、従つてアンモニヤ処理したあと硝酸銀を加えた時に生ずる沈澱は、このものの銀塩である。

対称ジニトロジエチル尿素は着火すると先ず熔融してから静かに燃焼する。密閉状態でゆつくり加熱してやると、28°C で液化し、130°C 附近で多量のガスを出しながら発熱分解する。クルップの発火点試験器による発火点は 163°C である。

衝撃に対しては既に述べたように非常に鈍感で、6号雷管による起爆試験では、結晶粉末を鉄製のパイプに詰めた場合は爆轟することが認められた。

爆発熱は実測できなかつたが、生成熱から推測しておよそ 700kcal/kg 程度と考えられ、比容は 11000l/kg 前後と推定され、対称ジニトロジメチル尿素に比べて爆力はかなり劣るものと思われる。

このように爆力も小さい上に、鈍感で起爆しにくいので火薬として単独で使うことはできない。しかし対称ジニトロジメチル尿素がそうであつたように、このものも硝化綿を溶解してゲルになる性質がある。故に

