

官能基 2 個をもつニトロ化合物の研究 (第 3 報)

3, 4-ジニトロ-3, 4-ジアザヘキサンジカルボン酸の合成

飯塚さつき・難波 桂芳\*

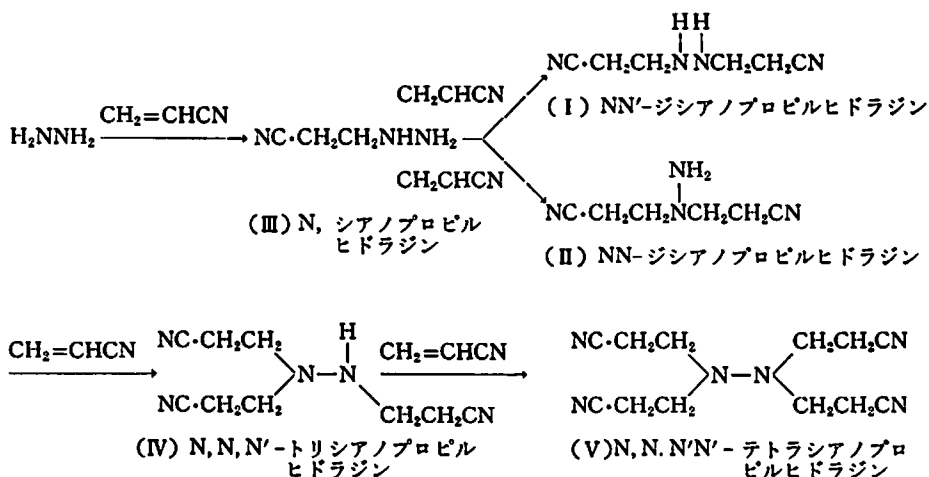
I. 緒 言

脂肪族ポリニトロ化合物はロケット燃料や爆薬への利用のためアメリカでは1948年頃から大規模な計画のもとに主として合成的研究が行われ今日に至るまでに多数の特許が出ている。一方 Feuer らが中心になつて行なつた合成についての論文も多く発表されている。これらの化合物についてまとめた総説<sup>1)</sup>も発表された。

ビス (2, 2-ジニトロプロピル) ホルマールやビス (2, 2-ジニトロプロピル) アセタールは固体推進薬の可塑剤として実用化<sup>2)</sup>されており、この可塑剤とポリエチレンおよびニトラザペンタンジイソシアナートと

を中型固体推進薬に使用して、従来の比推力をはるかに向上させ得たと報告されている<sup>3)</sup>。このニトラザペンタンジイソシアナートにもう 1 個ニトラザ基を導入したジニトラザ誘導体<sup>4)</sup>が得られればさらに比推力に好影響をもたらすだろうということ<sup>5)</sup>を予想して題目の化合物である 3, 4-ジニトロ-3, 4-ジアザヘキサンジカルボン酸の合成法を検討した。この化合物についての報告は見当たらないが、最近ソ連では類似化合物であるジニトロジアザカルボン酸の合成法<sup>6)</sup>が発表された。

原料となる NN'-ジアノプロピルヒドラジン (I) は (1) 式のようにヒドラジンとアクリロニトリルとの Michael 反応によつて合成して使用した。



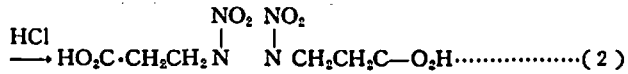
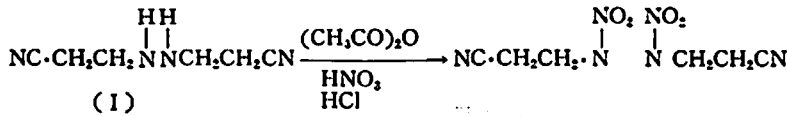
Mugno<sup>7)</sup>らはラジカル重合開始剤としての I に着目してこの反応を試みているが主成分の I と NN-ジアノプロピルヒドラジン (II) との構造が類似しているためその性質が極めて似ており、その分離が困難であつた。結局彼らは高真空蒸留で I と II との混合体をとり出し両者の定性的確認を行なつてに過ぎない。

著者らはこの反応が (1) 式のように複雑であると予測されるのでヒドラジンとアクリロニトリルとのモル比を 1 : 2 にして I の生成が有利な条件のときの成分について再検討を行ない、その結果 II の定量を行なつて I の収量の見当をつけた。

つぎに I の N-ニトロ化を (2) にしたがつて酢硝混酸で行ない、目的物を得た。

触媒としての塩酸などの効果についても検討した。

\* 昭和41年3月1日受理  
東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷7-3-1



II. 実験方法

II-1 合成方法

i) ヒドラジンとアクリロニトリルとの反応

ヒドラジンヒドラート 50g (1 mol) を 35~40°C に保持し、かきまぜながらアクリロニトリル 130g (2 mol) を加える。添加後 1 時間かきまぜたのち、その混合物を蒸留する。50°C/20mmHg までの前留分すなわち未反応のヒドラジンおよびアクリロニトリル、水などを除き残留分を定性、定量およびつぎの N-ニトロ化に使用した。

ii) N-ニトロ化および加水分解

アミンをビーカーにとり氷冷して硝酸および無水酢酸のそれぞれの半分ずつを 30°C 以下に保持しながら交互に加える。続いて残りの無水酢酸と硝酸とを、また触媒を使用するときはこれも交互に加え、無水酢酸と硝酸とは同時に加え終るように調節する。デカンテーションして水層を除き数回水洗したのち濃硫酸により 30°C で加水分解を行なうと 3,4-ジニトロ-3,4-ジアザヘキサンジカルボン酸が析出する。これを口取して口液をさらに加水分解させてその沈澱を口取する。析出しなくなった口液は濃縮すると I の塩酸塩が析出する。この塩酸塩をエタノールから再結晶して窒素分析すると

分析値 N 25.5%

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2$  として 計算値 N 24.7%

であつた。目的物ジカルボン酸はアセトン-テトラヒドロフラン混合溶液から再結晶すると分解温度 199°C の黄色結晶を得た。赤外線吸収スペクトルをとるとニトラミンによる吸収と思われる 1,615 $\text{cm}^{-1}$ , 1,580 $\text{cm}^{-1}$ , 1,545 $\text{cm}^{-1}$ , 1,240 $\text{cm}^{-1}$  とカルボニル基による 1,730 $\text{cm}^{-1}$ , 1,415 $\text{cm}^{-1}$ , 1,220 $\text{cm}^{-1}$ , 735 $\text{cm}^{-1}$  の吸収が認められる。このものの窒素分析は

分析値 N 21.6%

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$  として 計算値 N 21.03%

であつた。

II-2 分析および定量

i) アクリロニトリルの定量

モルホリンによるアクリロニトリルの定量方法<sup>6)</sup>を適用した。定量する試料中に含有するアミン類は定量の妨害になるとと思われるのであらかじめ pH ははかり

ながら中和し、空試験を行なつたのち定量した。

ii) 赤外分光光度計 (日本分光工業株式会社 DS-301 型)

セルは 0.1 mm のものを使用した。

III. 結果および考察

III-1 Michael 反応

III-1-1 成分の検索

i) 定性的な検索

反応混合物は高沸点の粘潤物質であるのでガスクロマトグラフィーを利用することが不可能なため次の方法で成分の分析を行なつた。

(a) NN'-ジシアプロピルヒドラジン (I)

残留分を氷冷下で 2N 塩酸と亜硝酸ナトリウム水溶液でニトロ化し、析出した結晶を 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、アルコールから再結晶して mp 70°C (文献値<sup>7)</sup> 72°C) を得た。その赤外吸収スペクトルはニトラサミンの伸縮振動と思われる特性吸収が 1,455 $\text{cm}^{-1}$ , 1,445 $\text{cm}^{-1}$ , 1,405 $\text{cm}^{-1}$ , 1,175 $\text{cm}^{-1}$ , に見られる。

分析値 N 42.32%

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$  として 計算値 N 42.85%

また残留分を塩化ベンゾイルでベンゾイル化して相当する置換誘導体 mp 156°C (文献値<sup>7)</sup> 160°C) をエタノールから再結晶して得た。

窒素分析は 分析値 N 16.55%

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$  として 計算値 N 16.27%

であつた。

(b) NN'-ジシアプロピルヒドラジン (II)

残留分を氷酢酸中 p-ニトロベンズアルデヒドと反応させて相当するヒドラゾンをアルコールから再結晶して mp 122°C (文献値<sup>7)</sup> 125°C) の黄色結晶を得た。

窒素分析は 分析値 N 25.21%

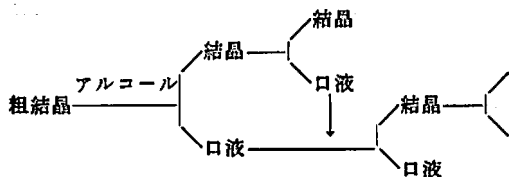
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$  として 計算値 N 25.73%

であつた。

(c) N-シアプロピルヒドラジン (III)

この成分が残留分に存在するならば (b) の操作によつて生じたヒドラゾンの粗結晶中には (III) のヒドラゾンも混入しているはずである。そこで (b) によつて得た多量の粗結晶に対して下に示す操作を数回くり返えし、III のヒドラゾンの含有率が高いとみられる最後

の口液についてアルコールをとばし、残った結晶の赤外吸収スペクトルを調べた。



また別法<sup>7)</sup>で得た III と *p*-ニトロベンズアルデヒドとから作ったヒドラゾンすなわち mp 109~110°C (文献値<sup>8)</sup> 112.5°C) で元素分析が

分析値 N 25.59%

$C_{10}H_{10}O_2N_4$  として 計算値 N 25.68%

である標準のヒドラゾンと比較した。図1に示すように後者は -NH- の伸縮振動が鋭く  $3,300\text{cm}^{-1}$  に現わ

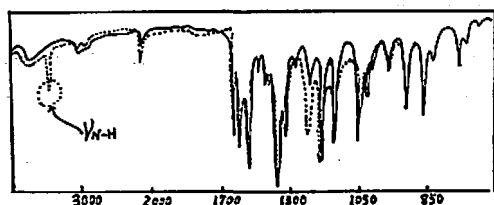


図1 IIヒドラゾン(実線)とIIIのヒドラゾン(破線)

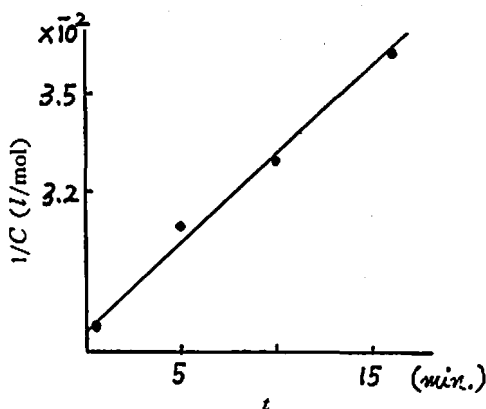
れているのに対し前者ではほとんど認められずIIのヒドラゾンの吸収と同じであつてわずかに  $1,200\text{cm}^{-1}$  と  $740\text{cm}^{-1}$  とに吸収をもつ不純物が含まれているに過ぎない。

以上のことからI, IIの含有率が多くIIIはほとんど含まれていないと思われる。たとえ含まれていても赤外分光光度計では検知されない程度であることが解つた。

#### ii) アクリロニトリルの消費量からの検討

N, N, N'-トリシアノプロピルヒドラジン (IV), N, N, N', N'-テトラシアノプロピルヒドラジン (V), は誘導体による確認が無理であるのでI, IIを含有する試料がさらにアクリロニトリルを消費してつぎの段階へ進むかどうかを調べたがアクリロニトリルの消費はほとんど認められない、したがつてこの条件下のMichael反応においてはIおよびIIの状態が安定でありそれ以上進行しないことが解つた。

つぎにヒドラジンに対しては消費が速く15分までには反応が終つており、IIIに対しては20分後頃までに終了している。この逐次反応の律速段階はIIIからIおよびIIへ進む段階と考えられる。その濃度と時間との関係を解析すると図2に示すように比例関係が得られ、



温度  $35 \pm 0.2^\circ\text{C}$

$[\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHNH}_2]_{t=0}$

$= [\text{NC}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2]_{t=0} = 0.5\text{mol/l}$

図2 濃度と時間との関係

見かけの速度は二次にしたがうことが解つた。

#### III-1-2 定 量

以上から試料はほとんどIとIIとの混合体とみてよいので両者の大体の混合比を分析するためIIを *p*-ニトロベンツアルデヒドでヒドラゾンとし、これを赤外吸収スペクトルと沈澱法とによつて定量してIの量の見当をつけた。赤外吸収スペクトルについてはBase line法により常法で分析を行なつた。すなわちIIのヒドラゾンおよび *p*-ニトロベンツアルデヒドの特性吸収である  $1,140\text{cm}^{-1}$  と  $817\text{cm}^{-1}$  とを選んでアセトン溶液として検量線を作成した。それぞれ約  $30\text{mg/cc}$  および  $40\text{mg/cc}$  まではBeerの法則を満足する。これを用いて2成分の標準混合試料の定量を行ない回帰直線を得、正確性のあることを確かめてから試料と *p*-ニトロベンツアルデヒドとをアセトン中で2昼夜反応させて生成するヒドラゾン进行分析した。沈澱法は酢酸中で反応を行なつてヒドラゾン測定した。

条件によつて混合比は異なるがIIは42~49%であり、したがつてIは50%前後である。

#### III-2 N, N'-ジシアノプロピルヒドラジンの硝化

第二級アミンの硝化はアミンの塩基性によつて難易が異なり弱塩基性では硝酸単独か無水酢酸と硝酸との混酸で硝化が行なわれるが強塩基性では塩素イオンのような触媒を使用してはじめて酢酸と硝酸との混酸で硝化される<sup>9)</sup>。

Stevenson等<sup>10)</sup>は  $\beta$  の位置にニトリル基をもつアミン例えば  $\beta$ -ジメチルアミノプロピオニトリルおよび  $\beta, \beta'$ -ジシアノジエチルアミンのPKは7-12の範囲であり、これは前者のニトリル基をもたないアルキルアミンの塩基性に較べて弱いと報告しており、このニ

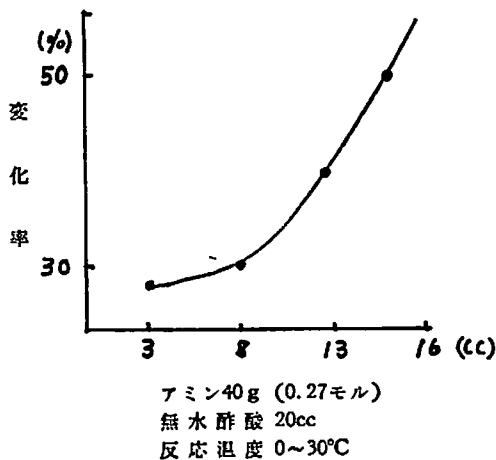
トリル基の効果は分子間におけるニトリル基とアミン基（またはイミン基）との相互作用よりはむしろニトリル基の感応効果によるものとしている。この考えに

もとずいて I をみるとニトリル基により塩基性が弱められていると予想されるが硝化剤を変えてその変化率調べてみたのが表 I である。硝酸単独と触媒に塩を

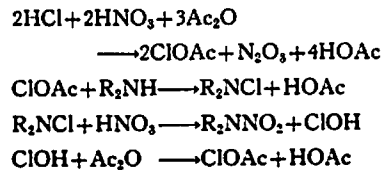
表 I N,N'-ジシアノプロピルヒドラジンの硝化

アミン g (モル)	硝酸(98) cc(モル)	無水酢酸 cc	触 媒 cc(モル)	反応温度 °C	反応時間 分	変 化 率 %
40(0.27)	27(0.64)	—	—	0~30	165	30
40(0.27)	27	2	—	0~30	100	31
40(0.27)	30(0.72)	25	—	0~30	165	—
40(0.27)	30	20	conc. HCl 3 (0.03)	0~30	165	29
40(0.27)	30	25	conc. HCl 8 (0.08)	0~30	165	47.5
40(0.27)	25(0.6)	—	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4.2(0.03)	10~40	80	27
40(0.27)	30	20	ZnCl <sub>2</sub> (0.03)	10~40	60	47

酸、塩化亜鉛または無水磷酸を使用した無水酢酸-硝酸系では相当するニトラミンが得られたがそれぞれの変化率にはそれ程の大差はみられない。しかし、この反応は触媒を使用しない時は反応が非常に烈しく、殊に添加終了時に近づくにつれてアミンの濃度が減少するためか反応速度が遅くなり外観では反応が落付いたようであるが時間をかけて添加しないと蓄積された硝酸が一挙に反応して吹き上げてしまう場合がある。硝酸のみを使用したときも数回失敗したが無水酢酸-硝酸の場合にはそのために変化率を求めることが不可能であった。また触媒に対する変化率を調べてみると図3のように多少の依存性が認められるが強塩基性の場合程ではない。



場合と無水酢酸-硝酸系とにおいてはニトラアンモニウム硝酸塩を経て過剰の硝酸または無水酢酸で脱水される機構をとり<sup>8)</sup>、塩素をもつ触媒-無水酢酸-硝酸系ではつぎの機構<sup>9)</sup>で中間体クロルアミンの生成を経てニトラミンが生成するものと思われる。



#### IV. ま と め

ヒドラジンとアクリロニトリルとを Michael 反応させてこれに相当するアミンとし、これを塩酸などの触媒下で酢硝混酸で N-ニトロ化させて 3,4-ジニトロ 3,4-ジアザヘキサンジカルボン酸の合成を行なった。

Michael 反応における最終生成物は  $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2$

$\text{NHNHCH}_2\text{-CH}_2\text{CN}$  (I) と  $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  (II) とである。後者はこれに定量的に反応する p-ニトロベンズアルデヒドを反応させ、対応するヒドラゾンとし、これを赤外吸収スペクトルで定量するという方法と従来の沈澱法とを併用して定量した。両方法の結果は一致し、後者の含有率は 45% 前後であった。アミンの硝化において II は酢硝混酸系でも、硝酸単独でも N-ニトロ化が行なわれるが、塩素をもつ触媒と酢硝混酸との系の方が反応が円滑に行なわれ、その危険性も少なく変化率もよかつた。

#### 文 献

以上のことから I は弱塩基性と思われ、硝酸単独の

1) P. Noble, J. R., F. G. Borgardt, W. L. Reed;

- Chem. Rev. 63, 19 (1963).
- 2) 雑波; 工業火薬, 25, 206 (1964).
- 3) Chem. Eng. News; April 1 62~64 (1963).
- 4) Chem. Abst.: 58, [12] 12413 (1963).
- 5) M. Mugno, M. Bornengo; Gazz. Chim. Ital. 86, 415 (1956).
- 6) F. E. Critchfield, G. L. Funk, J. B. Johnson; Anal. Chem, 28, 76 (1956).
- 7) R. A. Adams, "Organic Reaction, Vol. V" page 85; John Wiley New York (1949)
- 8) Myers and Wright, Can. J. Research, 26B, 104 (1948). H. Gilman "Organic Chemistry Vol. IV" page 988; John Wiley & Sons, Inc. (1953).
- (工業火薬協会39年度秋季研究発表会で発表)

### Synthesis of 3,4-dinitro-3,4-diazahexanedicarboxylic acid

by Satsuki Iizuka and Keiho Namba

A new compound, 3,4-dinitro-3,4-diazahexanedicarboxylic acid, which may be useful as an explosives or propellants, has been prepared by the reaction of hydrazine with acrylonitrile giving unsymmetrically and symmetrically disubstituted hydrazine mixtures (I) followed by the nitration and hydrolysis of I.

The reaction of hydrazine with acrylonitrile in a 1:2 molar ratio gave the symmetrically and unsymmetrically disubstituted derivatives,  $(\text{NC CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2$  (II) and  $(\text{NC CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NNH}_2$  (III). The corresponding mono-, tri- and tetrasubstituted hydrazines were not detected.

To I was added *p*-nitrobenzaldehyde in glacial acetic acid and after 4 hours water, the weight of the hydrazone of III was determined. Furthermore, III was analyzed in acetone as the corresponding hydrazone by infrared spectroscopy. The results of the spectrophotometry agreed with those obtained by the former method. Both showed the content of III in I was 45%.

The several methods of nitration of I were tried and nitric acid-acetic acid anhydride mixture in presence of chlorine ion as catalyst was found to be successful. Hydrolysis of the nitrated nitrile with conc. HCl gave the final product.