14. 2イ-831
1200501163755
021
031

台湾總督府天然瓦斯研究所彙報第十五號

同所編

ガス状パラフィン系炭化水素の硝化に就て

妹尾英孝

始

14.21
831

臺灣總督府天然瓦斯研究所彙報

第 十 五 號

ガス狀パラフイン系炭化水素の硝化に就て

妹 尾 英 孝

臺灣總督府天然瓦斯研究所

昭和十八年八月

14.2
831

製本控
14.2 部 831 號
書名 台湾総督府天然瓦斯研究所彙報第18号
著者 同所
受入 19年 4月 18日
備考
1 冊

目次

1. 緒　言 1
2. エタンの硝化 3
3. 過酸化窒素によるプロパンの硝化 9
4. 新合成試薬ニトロパラフィンに就て 18

發行所寄贈本

ガス狀パラフィン系炭化水素の硝化に就て

妹　尾　英　孝

1. 緒　　言

ガス狀パラフィン系炭化水素の硝化の研究は最近その生成物が高性能の爆發性物質であり、また特殊有機溶劑として重要なことが明かとなつたので再び行はれるに到つた。

殊にこの硝化生成物の誘導體が有機合成の原料物質として恰も 19 世紀に於けるコールタールの誘導體と同樣に合成化學工業發展の上に一大變革をもたらすものとして重要視さるゝ處となつた。

吾國に於ても各種工業の副產物として多量のガス狀パラフィン系炭化水素が生產せられ殊に南方諸地域に於ける石油系天然資源を合せ考ふる時は莫大なる資源でありその有效適切なる利用はあらゆる部門に於て緊急なる問題である。

從つて同方面の研究竝に工業化といふ問題は眞劍に取扱はれて然るべきと考へるが從來はこのガス狀パラフィン系炭化水素の利用といふ問題は化學的處理方法の少ないため寧ろ厄介視されて莫大なる量が放棄される狀態であつた。

飜つてこの硝化の史實を見るに、ニトロパラフィンが初めて合成されたのは 1872 年 Victer Meyer が硝酸銀を以つてハロゲン化アルキルを合成したのに初まる。

Beilstein 及び Kurbatow は 1880 年に石油溜分の硝化によつてモノニトロチクロヘキサンを得てゐるがパラフィン炭化水素に對する初めての研究は 1892 年より 1907 年の間に行はれたものである。

1926 年 Hopkins による特許關係のものを除くと この反應の工業的應用の問題は文獻上殆どなかつたのである。

要するに石油溜分卽ち炭素原子數五個以上のものに就いては相當行はれてゐるが併しこれも溜分の不均一性とか反應の複雜性といふことに災されて實際上餘り重要なる成績は現はれてゐない。

ガス狀パラフィン系炭化水素に於ては反應は更に困難であるが次の樣な見地から最近に到り漸次研究が進められて來たのである。

1. 化學機械の進步により純度高き低級パラフィン炭化水素が多量に而も低廉に得られるといふこと。
2. これら炭化水素は化學的に處理する方法が少ないといふこと。

3. 従來の研究文獻に於ては、炭素數五個以下の炭化水素の硝化の記事の少ないこと。
4. 安價な過酸化窒素が入手し得ること竝びに合成アムモニアの酸化により低廉なる硝酸が出來ること。
5. 硝化生成物が文獻に現はれてゐる如く價値のあるものとすれば更に低廉に製造する（收得の利得といふ點、）ことにより工業的用途を開拓し得ること。

等を擧げてゐる。

Hass は前記の如くニトロメタン或はニトロエタンの誘導體卽ち 2—ハイドロオキシメチル—2 ニトロ—1.3—プロパヂオールの三硝化物及び 2—メチル—2—ニトロ—1.3—プロパヂオールの二硝化物が極めて高性能爆發性物質であるといふ點を主眼として研究を進め、Gabriel はこのガス狀ニトロパラフインの誘導體は合成有機化學工業發展の上に新部門を出現するものとして研究を行つてゐる。卽ちニトロパラフインのアルドール縮合、鹽素化、還元、或は酸、アルカリによる處理によりアミドヂニトロ化合物、アミン、ケトン、アルデヒド、或はオキシム等多數の生成物を得更にこれが大量生產に意義あらしめんとしてゐる。

Nylon の出現はその原料が石炭と、空氣と水であるとして世人の注目を引きたるがこのガス狀炭化水素の硝化による有機化學合成の新部門の發展も實に天然ガスと、空氣と水であるといふことが出來興味深き問題であると考へられる。

本彙報はパラフィン系炭化水素の硝化に關する最近の二三の文獻を譯出したものであり。著者名題目及雜誌名は下の如くである。

1. Nitration of Ethane,
   H. J. Hibshman, E. H. Pierson and H. B. Hass.
   Ind Eng Chem. 427 1940.
2. Nitration of Propane by Nitrogen Dioxide,
   H. B. Hass. Julian Dorsky and E. B. Hodge,
   Ind Eng Chem. 1138 1941.
3. The Nitroparaffiins,
   newsynshetics for synthesis.
   C. L. Gabriel
   Ind Eng Chem, 887. 1940.

14.2 83

2. エタンノ硝化

H. J. Hibshman, E. H. Pierson and H. B. Hass. Ind. Eng. Chem. 427 1940.

i. 要　　約

エタンの硝化の研究はニトロメタン及びニトロエタンの或種の誘導體が高性能爆發藥であるといふ見地から行つた。2—ハイドロオキシメチル—ニトロ—1.3—プロパヂオールの三硝酸鹽及び 2—メチル—2—ニトロ—1.3—プロパヂオールの二硝酸鹽は從來の研究によつて高性能爆發藥であり而も價値のあるものであるといふことが明かにされてゐる。エタンの硝化條件を適當に調節すれば硝酸に對する變化率を從來の報告の 9% より 33%まで增大することが出來る。これは酸化窒素を硝酸に再變化させて回收する方法を採用すれば 90% 以上の收量に相當する。この硝化は均一系の氣相反應であつてニトロメタンに對するニトロエタンの收量の比は重量で 27 對 73 である。

この合成を他の旣知方法と適當に結合すると空氣、水蒸氣、及び天然瓦斯を原料として高性能爆發物質を製造することが出來る。

Henry 氏は[3] 1894 年 2—ハイドロオキシメチル—2—ニトロ—1.3—プロパヂオールを合成しその後 18 年を經て *Hofwimmer*[4] は三硝酸鹽を得その製法竝に性質を記載し同時に結論して曰く、ニトロメタンの高價なる點のみが工業的利用に對する難點である。同樣に 2—メチル—2—ニトロ—1.3—ヂプロパヂオールも *Henry*[3] によつて合成されその二硝酸鹽は du Pont 社の *Bergeim* により 1928 年初めて特許[1] に記載された。

本研究室に於けるエタンの氣相硝化の場合にはニトロメタン及びニトロエタンが主なる硝化化合物である。硝化反應に伴つて生成する少量の他の酸化生成物を除けばこの合成に於て生ずる有ゆる物質は高度爆發藥の製造に使用することが出來る。更にニトロパラフインをニトロアルコールに變化せしめる際に使用するフォルムアルデヒドは天然瓦斯の硝化の副產物として直接酸化により、或は水蒸氣分解により水素竝に一酸化炭素となしメタノールを合成しフォルムアルデヒドとするとが出來る。メタン水蒸氣反應によつて得られる水素はアムモニアの合成に使用せられる硝酸原料となる。

觸媒を除いて考へればこの方法の全原料は空氣、水蒸氣及び天然瓦斯である。

これを要約すれば次の化學方程式で表はされる。

$$C_2H_6 + HNO_3 \longrightarrow CH_3NO_2 + C_2H_5NO_2 + HCHO + NO + H_2O \text{ etc.}$$

$$CH_3NO_2 + 3HCHO \xrightarrow{OH^-} (HOCH_2)_3CNO_2$$

$$(HOCH_2)_3CNO_2 + 3HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} O_2NC(CH_2ONO_2)_3.$$

$$C_2H_5NO_2+2HCHO \xrightarrow{OH-} (HOCH_2)_2C(CH_3)NO_2$$

$$(HOCH_2)_2C(CH_3)NO_2+2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} O_2N(CH_3)C(CH_2ONO_2)_2$$

$$CH_4\ ,etc,\ +H_2O \xrightarrow{\text{觸媒}} CO+3H_2$$

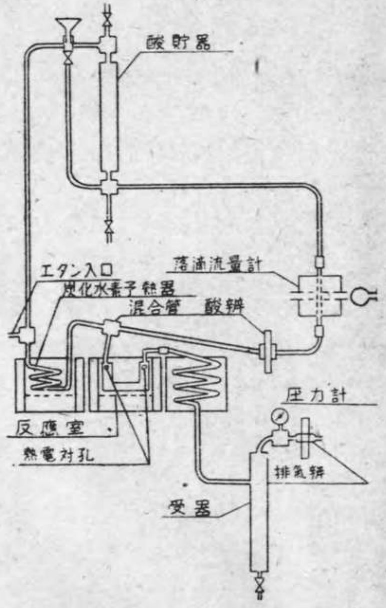
$$CO+2H_2 \xrightarrow[\text{壓力}]{\text{觸媒}} CH_3OH.$$

$$2CH_3OH+O_2 \xrightarrow{\text{觸媒}} 2HCHO+2H_2O$$

$$3H_2+N_2 \xrightarrow[\text{壓力}]{\text{觸媒}} 2NH_3$$

$$NH_3+2O_2 \xrightarrow{Pt} HNO_3+H_2O$$

ii. 裝　　置



第一圖　ガス狀パラフィン炭化水素の硝化裝置

第一圖に示す裝置はこの研究の一部に使用したものであつて不銹鋼を以つて作り室溫に於ける炭化水素の蒸氣壓以上の壓力に耐え得る樣に設計した。

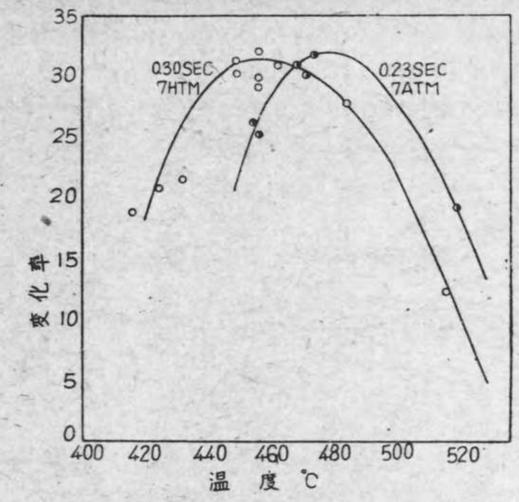
エタンは倒立したボンブより液體として取出し溫水槽中に浸漬した針瓣によつて流量を調節した。この瓦斯は 475°-500°C に保ちたる熔融鹽槽中の豫熱コイルを通し混合器に於て硝酸と接觸するものである。酸にかけてある壓力は等壓管により裝置內の壓力と等しくした。從つて酸は自分の重さで流れ落滴檢流計を通り混合器に至るものである。酸の流速は不銹鋼の針瓣によつて調節し硝子の口から輕油の層を通して落ちる硝酸の滴數によつて測定した。

混合器に續いた反應室は 15cc 容量の不銹鋼の U 字管で電氣的に加熱した熔融鹽槽中に浸漬しこゝより出る反應生成物は蛇管冷却器を通り更に受器に至るものである。反應室の前後の溫度は熱電對によつて測定した。

液化せざる瓦斯は流量計を通り更に固體炭酸のトラツプを通つてニトロパラフィンの少量をも除去する。反應系中の壓力は排出バルブにより瓦斯の排出量を調節して一定にした。反應が終れば液化生成物を蒸溜し溜出物が二層に分離しなくなるまで行ふ。下層（ニトロパラフィン）を分離し水溶液層は再溜してその中に溶解せるニトロ化合物を除き乾燥後粗生成物を充塡塔を用ひて精製し不純物、ニトロメタン、ニトロエタン等の收量を決定した。

iii. 實驗結果の檢討

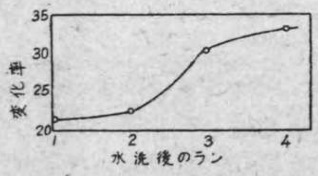
本實驗の接觸時間の計算は反應物質が理想物質と考へ且つ反應は起らざるものと考へて 15 cc の反應容器中に於ける反應として行つた。勿論反應時間を減少すればその最高變化に達するためには溫度を上昇せしめなければならぬ。（第二圖及び第七圖參照）33% に達する最大變化を得たのは接觸時間 0.33 秒にして溫度 455°C の時であつた。溫度 475°C 接觸時間 0.23 秒の場合最高變化は 32% となる。最高變化率を示す溫度以上で行つた場合の反應生成物は暗黃色でフォルマリンの強臭を有するものであつた。



第二圖　最大變化率を得る溫度に於ける接觸時間の影響

この研究に使用した 50% 硝酸は一立中に硝酸加里 3 瓦を含むものであつた。從つて反應室中に鹽類の一部が殘存することはこのものゝ存在の必要を明示するものである。

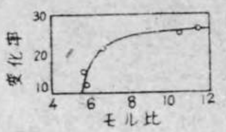
第三圖は反應管を水で洗つた結果で成績は水洗後續いて反應を行つた場合の變化率を示す。變化率は反應容器內に硝酸加里の堆積と共に增大し或一定の値に達して停止する。



第三圖　變化率に對する硝酸カリの影響

鹽類の膜は硝化反應を助けるものであつて恐らく不銹鋼器壁で同時に起る酸化反應の觸媒作用を防止するものである。

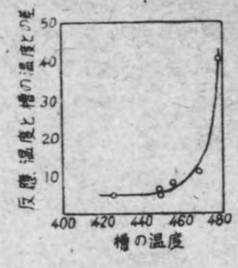
硝酸がニトロパラフィンに變化する量はエタンと硝酸のモル比が 10 對 1 まではモル比と共に增加する。この値以上では大なる影響がなかつた。10 對 1 以下の場合は反應温度の調節は困難を伴ふ恐らくこれは炭化水素の濃度が低きに過ぎて適當な温度の調節が出來ないからである。(第四圖參照)



第四圖　變化率に對するモル比の影響

第五圖の成績は反應室を浸漬した槽の温度と反應室の出口の温度との差を表したものである。硝化反應及び同時に起る酸化反應も共に發熱反應である。接觸時間が 0.30-0.33 秒槽の温度が 450°C 以上では温度の調節は困難である。變化の低い場合及び過剰に酸化を起す場合は常に温度の調節は困難である。

第一表に示す如く乾燥した粗製ニトロパラフィンを精製すれば生成物の組成は接觸時間 0.23 から 0.33 秒の間では殆ど變りがない。ニトロメタンの收量について任意の接觸時間の最適點以上の温度の影響はこゝには研究されてゐない。卽ちニトロパラフィンへの變化は極めて悪るく斯の如き條件で行ふことは例へニトロメタンの收率が或程度大きくても意味がないからである。第一表は 100 封度/平方吋 ($7kg/cm^2$) の壓力を用ひエタンと硝酸の比を 10 對1 よりも大ならしめた場合のエタンの硝化によつて得られたる粗生成物の組成を示すものである。



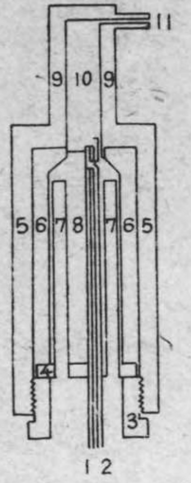
第五圖　反應温度に對する槽の温度の影響

第　一　表

	温度 °C	接觸時間 秒	% 純度	% ニトロメタン	% ニトロエタン
D—1	455	0.33	89	26	74
D—2	465	0.30	88	28	72
D—3	450	0.33	92	30	70
D—4	450	0.30	92	27	73
D—5	470	0.23	92	27	73

反應條件を最大限度に變化せしめるために第二の反應室を計畫した。この裝置を用ひて實際認められた條件は次の如きものである。接觸時間は 1-0.005 秒、反應温度は 300-520°C で行つた。硝酸は一度蒸發しその蒸氣は 1/100 秒以下の接觸時間で反應温度に豫熱し炭化水等は 1/10 秒以下の接觸時間で豫熱した。

酸を蒸發し豫熱するのにはその分解を減少するため出來るだけ短時間を以つて行ふ必要がある。硝酸加里 1% を溶解した 72% の濃硝酸を 1/10 秒の接觸時間でエタンと酸とを 2 對 1 の如き低いモル比で燃燒することなくして混合した。硝酸加里は反應室器壁に混合器から噴きつけられ薄い膜となつて被覆するものである。反應室の表面の温度は反應温度と無關係に調節せられた。第六圖反應室 (10) は不銹鋼にて作られたる (9) を以つてその側壁竝に蓋となし熔融鹽 (8) で底となした。



第六圖
器壁温度を調整したる反應室

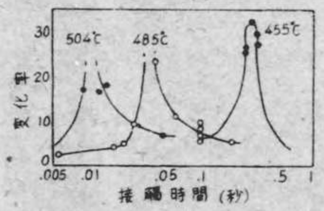
鹽類槽の加熱は內徑 3/8 吋、長さ 3 吋の不銹鋼製管 (7) 8 本を用ひて行つた。この加熱器を通して 4kw, を供給することが出來る。

斯の如く高いワット數 (約$3w/cm^2$) は加熱コイルから放射熱によつて鋼製管に供給することが出來る。鹽類槽は 4 粍のパイレックス管に砂を充たし圓筒 (5) から熱的に絶緣されてゐる。酸は內徑一粍の石英管の中 (1) で蒸發し豫熱される。炭化水素は鋼管 (2) を通して導入される。この 4 本の管は混合器で一緖になる。この混合器はガスの流れと反對に向いてゐる。混合器の出口は反應室の中に極僅か這入つて居り其處を出るガスに渦流を起さしめる。

熔融鹽槽は砂の層によつて反應容器の底部の附屬板 (4) と接觸してゐる。圖に示されてゐないが水冷コイルは圓筒の底で硝酸加里を固化せしめ自然に裝置の底をなすものである。中側の附屬品全部は管にネヂ止めしたカラー (3) で止めてゐる。

水冷器は (11) に示す位置にある、鹽類槽或は反應室の温度は移動式熱電對を以つて裝置の中央部まで届く石英管を用ひ測定を行ふのである。器壁の温度は反應室の外側に銀鑞付をした二つの熱電對で測つた。この圖面は簡單に表はすために實際の寸法を示してゐない。

其の大いさを見當つけるために次の寸法を參考にされ度い。圓筒の廣さは 5 吋、全長は 14 吋、反應容積は 15 cc である。



第七圖　最高變化率を得る接觸時間に於ける温度の影響

この裝置を用ひた目的は反應條件の調節出來る限度を決定せんとするもので最適の操作條件を決定するためではなかつた。これらの反應を分類して第 7 圖に示せり。

485°-504°C の曲線はこの實驗裝置を用ひて得た結果を示す曲線である。

反應器壁の温度は反應温度よりも約 200°C 低い。此處に示す温度は混合器から出たガスの温度である。

455°C 曲線は前の裝置で得た結果である。二つの反應裝置で得た結果は大體似てゐる。反應器壁が溫い場合と低い場合も得られた結果が同一であることは硝化反應が均一系のガス反應であるといふことを示すものである。

若しも表面の反應現象が硝化反應に關係するものとすれば低い溫度の反應器壁に於てはこの影響は無視すべきものであつて二つの結果には差違を生ずるものである。

反應容器の表面は 0.1 秒の接觸時間では種々異なつた溫度を示す結果から見て反應器中のガスの平均溫度は相當異なつてゐるから非常に嚴密に變化率を比較することは不可能である。既に述べたるが如く酸化は氣相硝化反應と平衡してゐる。氣相硝化反應の流出ガスの分析によると、窒素含有量は反應管を流れる硝酸に對し 5% 以下である。

窒素はニトロパラフィン或は窒素の酸化物として現はれる。酸化窒素を硝酸に再生するものとすれば 32% の變化率は硝酸からニトロパラフィンの生成を基礎として計算した場合 90% の收量に相當する。

この研究で判ずるにエタンの硝化はニトロエタンの相當大きな需要があると同時にニトロメタンの適當な原料といふことが出來る。

低級ガス狀パラフィン類の硝化はプロパン、ブタン、ペンタン、の硝化の際に最大收量が得られた條件よりも強裂な條件を用ふるならば氣相で充分に進行することが出來る。

iv. 文　　獻

(1) *Bergeim, C. F. Hr* (to E. I. duPont de Nemours & Co.. Inc.) U. S. Patent 1.691, 955 (Nov. 20, 1928.)

(2) *Hass. H. B. Hodge, E. B. and Vanberbilt, B. B. M.* Ind. Eng Chem, 28, 339, (1935): *Hass. H. B., and Patterson, J. A.*
Ibid, 30. 67 (1938): Mccleary, F. and Degering E. F.
Ibid 30 64 (1938): Seigle L. W. and Hass. H. B.
Ibid 31, 648 (1939).

(3) *Henry. L.* Bull. Soc. chim [3] 1.3 1001 (1894)

(4) *Hofwimer. Z.* gas, Schiess-Sprengststoffw., 7. 43 (1912).

3. 過酸化窒素によるプロパンの硝化

H. B. Hass. Julian Dorsky and E. B. Hodg. Ind Eng Chem. 1138 1941.

i. 要　　約

此の研究は過酸化窒素を以つてプロパンの硝化を行ふ時工業的應用の見地から硝酸の作用と比較するために廣い溫度の範圍で行つたものである。

この研究は他の研究者の報告とは異なり硝化劑として過酸化窒素と硝酸を用ふる場合にニトロパラフィンの收量は前試藥の方が少量であつた。

最初の飽和炭化水素の氣相硝化は 1934 年[2] この實驗室より報告されたものである。その後 Urbanski 及び Slon[4] は上記系統の記述を行つた。

即ち硝子裝置を用ひて過酸化窒素による氣相硝化をメタン、プロパン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン及びノルマルノナンについて行つた。

メタンに對してはその收量僅少なることを報告したが高級炭化水素は 200°C では一及び二、ニトロパラフィンが約 60 對 40 の比より成る混合物に變化するといへり、また極少量の第二級ニトロパラフィンの存在をも報告した。

併し主成分は第一級異性體と信ぜられその誘導體として 1.3—ヂニトロプロパン及び 1.6—ヂニトロヘキサンがヂニトロ溜分の主要な成分を成してゐた。

それ故ナイロンは 1.6—ヘキサンヂアミンから容易に出來るもので其の中半分が 1.6—ヘキサンヂアミンまで還元し他の半分は硫酸の作用によつてアデピン酸に加水分解しこの酸とアミンの縮合を行つたものである。

これに對する證明は明かに間違つてゐるものもあるに係らずこの Urbanski 及び Slon の研究は價値のあるものであつた。

Urbanski 及び Slon は"1—ニトロプロパン"は 121°C で沸騰するものと報告せるも實際には 1—ニトロプロパンは 132°C で沸騰し、2—ニトロプロパンは 120°C で沸騰するものである。

同様に"1—ニトロペンタン"は 164-5°C で沸騰するものなることを報告せるも 1—ニトロペンタンは 172°C で沸騰し第二級異性體は 152°C で沸騰するものである。

比色反應、分子量及び窒素の百分比はヂニトパラフィンの構造決定の上に役立つ程度にして第一級ニトロ基の少量の存在を示すにすぎない。

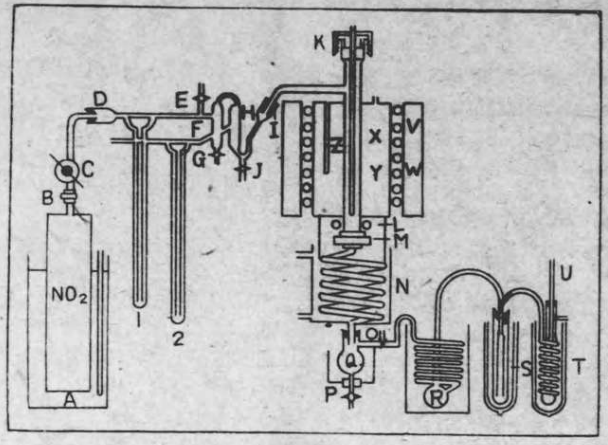
過酸化窒素とプロパンから高收量、にニトロパラフィンを生成せんとしてその溫度及び接觸時間等の條件の探索を廣い溫度の範圍で行つた。

反應は二つの硝化器で行つたがその一つは 18-8 不銹鋼で作つたもので 425°C から 600°C までの溫度の範圍に使用し第二のものは硬質硝子で作り 248°C に於て使用した。248°C より低い溫度で行はなかつたのはこの溫度で過酸化窒素を完全に反應せしめんとすれば接觸時間が 14.2 秒の如く極めて長くかゝるからである。

これは工業的氣相反應を行ふ場合に不合理に長い時間を意味するものである。また分析の結果溫度が漸減するにつれて第一級ニトロ誘導體の生成量が減少することを確めたがこれは前の觀察を裏書きするものである。

ii. 不銹鋼硝化器による硝化

過酸化窒素によるプロパンの硝化は第一圖の如き裝置を用ひ 425°C に於て氣相反應で行つた。



第一圖 過酸化窒素によるプロパンの氣相硝化器

A. 溫水槽
B. 裝置と NO_2 容器と連結用 ¼ 吋不銹鋼ユニオン
C. ¼ 吋の NO_2 の流速調制用
D. NO_2 容器より配管の ¼ 吋不銹鋼管と硝子流量計を連結するパツキング座
E. G. J. P. 二方活栓
F. NO_2 流量計用トラツプ
H. NO_2 と C_3H_8 の混合室
I. 反應室に導く ¼ 吋不銹鋼管と混合室とを連結するパツキング座
K. 熱電對埋込孔用パツキング座
L. 噴霧冷却
M. ⅝ 吋反應室と ⅜ 吋冷却管連結用ユニオン
N. 水冷冷却器
O. 三口活栓
Q. R. 氷冷受器
S. T. 固體炭酸-$CHcl_3$-Ccl_4 混合物による冷却器
U. ペンタン寒暖計
V. 斷熱マグネシヤ
W. 熱源
X. 熔融鉛槽
Y. 反應室
Z. 熱電對埋込孔
1. NO_2 流量計
2. C_3H_8 流量計

液體過酸化窒素は Commercial solvent corporation の不銹鋼製シリンダー (347 型) 入りのものを求めてこれを使用せり。氣化した過酸化窒素は 95% の純度の市販プロパンと混合室 (H) で混合した。プロパン及び過酸化窒素の流速は針辨によつて調節しその測定には補正した硝子製毛細管を有するフローメーターを使用せり。この時過酸化窒素のフローメーター用には硝酸に過酸化窒素を飽和した液を使用した。

不銹鋼製反應室は 5/8 吋の管より成りこれを縦に熔融鉛槽に入れたもので反應物質は豫め混合してこの反應室に送入した。

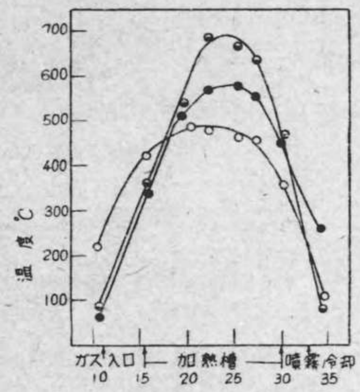
反應室は繰返し同じ結果を得るために 25% 苛性曹達溶液で洗つた。熔融鉛槽は電氣で加熱し ± 2°C に調節した。熱電對管は反應管の頭部から氣密パツキングを用ひて入れた。

反應生成物は反應室を出るとL部分で先づ噴水にて冷却し更にNの部分で不銹鋼で作つた冷却器で冷やしその一部を Q なる受器に取れり。この冷却器は氷水で冷したものである。他に R. S. T. の三つの受器があるが第一のものは氷槽中に浸し次の二つのものはクロロフオルムと四鹽化炭素及び固體炭酸により冷却したものである。この方法によると裝置から流出するガスは—30°C から—40°C に冷却されてゐる。これにより殆ど大部分のニトロ化合物は回收され後は凝縮しないプロパンが大部分である。

ガスの流速が早い時は反應室中の熱電對は反應室の暖壁から來る輻射熱が熱電對の溫度とガスの溫度との間の不合理を來す原因となるものである。それ故反應溫度は正確に測定する必要がある。從つて槽の溫度 2°C 以內に調節せねばならぬ。反應溫度の測定は困難であつて第二圖は反應室の中の熱電對の溫度が距離に應じて變化する樣子を畫いたものでガス流速の三つの異なる場合を示したものである。

炭化水素と過酸化窒素のモル比は出來るだけ 4 對 1 にした。この場合フローメーターを用ひてこの比を求め正確な成分はガス分析によつた。この混合物は非爆發性であつた。

ガスの試料は一立の硝子球に集め過酸化窒素はアルカリで吸收させプロパンは吸收後の壓力より決定した。



反應室の長さ cm.

第二圖 不銹鋼硝化器に於ける溫度の變化

符號	槽の溫度 °C	ガス流速モル/時
○	486-490	None
■	690-695	15.5
●	690-695	17.9

iii. 不銹鋼裝置による硝化成績

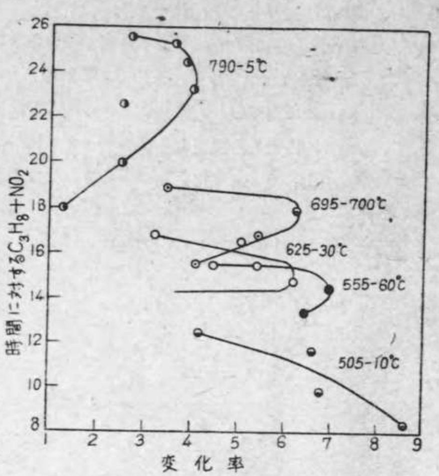
プロパンの硝化は五つの異なる溫度で行つた。蒸溜の時ニトロパラフィンと硝化劑が反應する可能性が考へられるので反應生成物は水で稀めて後その混合物を蒸溜した。

次にニトロパラフィンは蒸溜物より分れて油狀を呈する、反應は槽の溫度と接觸時間とを種々變

へて行つた。曲線は各溫度に於ける反應物質の (NO_2+ プロパン) 全モル數に對してその變化率を時間的に示したものである。

$$\frac{\text{ニトロ生成物のモル數} \times 100}{\text{反應器に送入の } NO_2 \text{ のモル數}}$$

ニトロ化合物の混合物はニトロプロパンとして計量しその分析は後で行つた。その曲線は第三圖、に示せり。槽の溫度は最低のものを除くの他はその溫度に對して最高の變化率を示せり。(最低溫度 505°–510°C に對する曲線は裝置の不備のため完全なるものでなかつた。



第三圖 鋼製硝化器に於ける流速の變化率に及ほす影響

併し乍らこれらの曲線より明かなる如く 505–510°C の場合に最高變化率を示しこれは恐ら最大限の變化に相當するものであらう。

槽の溫度は 790–795°C から 505°–510°C までについて研究を行つた。その最高收量は槽の溫度が最高の時に 4% で最低溫度の時 9% の變化率であつた。槽の溫度と反應溫度は同一ではなく 500°C に相當する場合が最高を示し 425°C の場合が最低であつた。

不銹鋼による正確度の研究は廣い溫度の範圍で三組二循環制裝置を作ることによつて行つた。各組から生ずる平均誤差は各々 2 %であつた。

數週間後に不銹鋼硝化器による成績を取つたがそれは更に實驗を續行しなければ、確定的のことは云へない。

裝置は完全なるものでなかつたゝめ不定な結果が得られ勝であつた。反應室を元の狀態に復活せしめんと試みたるも不成功に終つた。

斯の如き變化は不銹鋼硝化器を使つて Commercial Solvent Corporation でも經驗した處である。この不銹鋼を長く加熱するとその構造が變化する可能性がある。

種々なる變化の中で硝化反應を無視し酸化反應を助長する如き場合があつた。

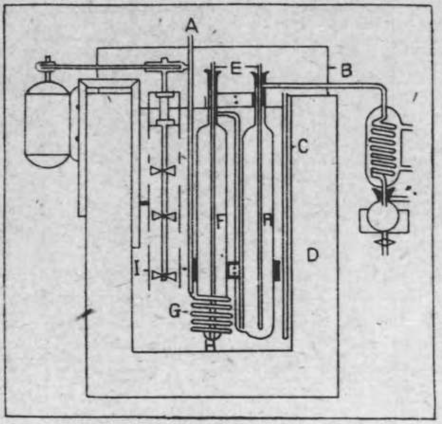
iv. 硝 子 硝 化 器

プロパンの硝化は 248°C に於て第四圖の如き裝置で行つた。

この圖は反應室と加熱槽のみを示すものである。プロパンと過酸化窒素の流入系統及び冷却系統で鋼製冷却器は取除き他は不銹鋼(第一圖)の場合と同一であつた。

硝子製硝化器は槽の溫度と反應溫度と同一になる樣設計せり。

反應室は先端に 5 粍の硝子製豫熱コイルを卷きつけ溫度の測定はこの豫熱コイルと反應室の接合點で行つた。これは反應ガスが反應室に入る前に槽の溫度に達してゐることを示すものである。豫熱器の容積は全反應容積の 1.5 % 以下であつた。反應中は反應室及び槽の溫度は數箇所で測定した。



第四圖 低溫硝化裝置の加熱槽と反應室
A. NO_2-C_3H_8 混合物の入口 B. 蓋 C. 加熱器
D. 斷熱用 Sil-O-Cel. E. 熱電對壁 F. 反應室
G. 豫熱器 H. 油槽 I. 攪拌器

反應管は約 37 糎の長さでその直徑は 6.5–7.5 糎であつた。研究の進行に伴つて反應室の容積は第四圖に示す如く同じ系列の中に順次に反應管を增加して 1052, 2100, 5450 cc と增加し最後に 11.730 cc とせり。反應管は全部一緒に連結しその各々は硝子製熱電對管をその頂上より挿入した。

v. 硝 子 製 裝 置 に よ る 硝 化 成 績

硝子硝化器で反應溫度 248±2°C の時ニトロパラフィンに變化した過酸化窒素の收率を接觸時間 0.725 から 14.2 秒の時に測定した。

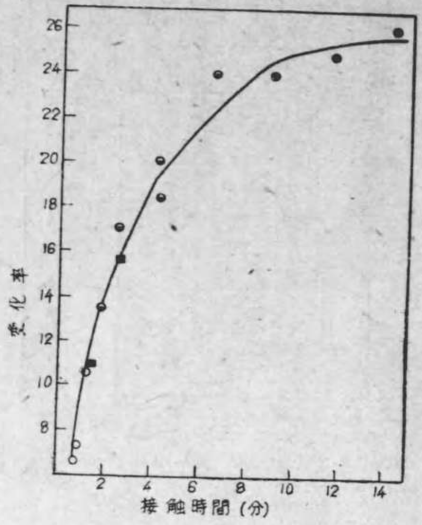
この條件で鐵器使用の際はその變化率は僅少であつた。プロパンと過酸化窒素の流量は直接メーターで測定した。混合物の分離分析の必要はなかつた。反應室の大きい時は反應混合物(原料ガス)を以つて各ランの前約 30 分間洗つた。硝子反應管では 14 回接觸時間を變へて行つた。

その結果は第五圖に示す如く過酸化窒素のニトロパラフィンに變化した收率を接觸時間に對して圖示したものである。

その變化率は接觸時間 0.725 秒の時は 6% であるが、14 秒の時は 26% に增加せり。

この變化率で接觸時間の曲線はその最高値を示してゐない。併し 6 秒以上の接觸時間を有する曲線が平かなること及び最も長い接觸時間 (14 秒) の場合にその殘存ガスの中に過酸化窒素の存在しなかつたことは最高の變化率或はそれに近い値が得られたことを示すものである。從つて初めの過酸化窒素は完全に使用されたことゝなり長い接觸時間は變化率を增加して行くといふ考へは不合理となる。

硝子硝化器では重流制の三回づつのもので種々の接觸時間で行つた。



第五圖　硝子硝化器に於ける接觸時間の變化率に及ぼす影響
反應室容積（立）　○=1.052 ■=21.00、◒=5.450 ●=11.73

各組とも正確に再生された條件でその收量を比較したるに何れも平均値に對して3.5% の開きがあつた。

反應に對しては硝子の表面は影響を示さなかつた。このことは過酸化窒素によるプロパンの氣相硝化は均一反應なることを物語るものである。

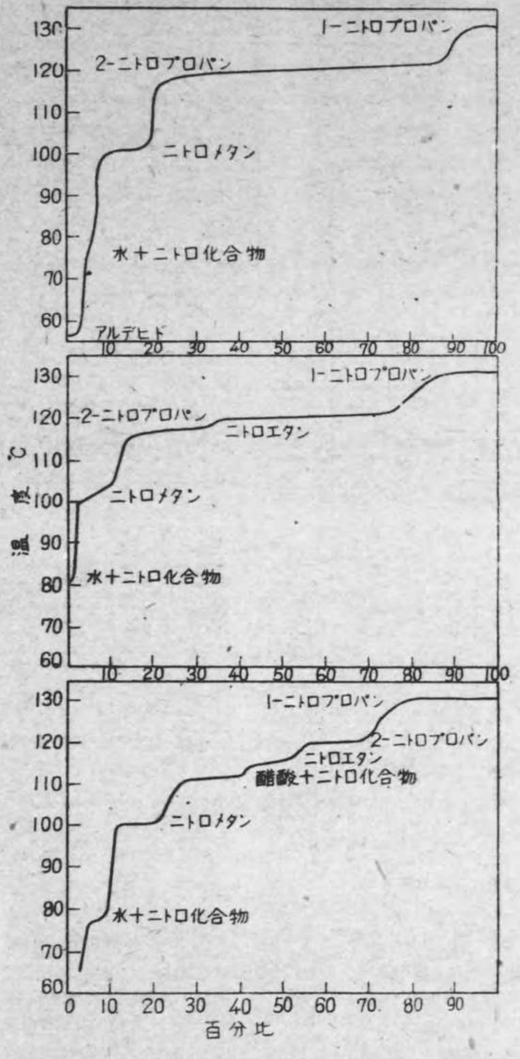
vi. 生成物の分析

過酸化窒素によるプロパンの氣相硝化に於てニトロパラフィンのみならず他の生成物の生成するのは同時に起る酸化竝に分解反應のためである。
高温ではアルデヒド、不飽和化合物、或はカルボキシル酸の如き副生物が出來易い。248°C の如き低温に於ても最高變化率を得るが如き接觸時間では尚若干の酸化反應が伴つた。この温度では反應生成物の 5%がアルデヒドなることが確められた。

高温に於けるランの場合は特に槽の温度を 790°-795°C に保つたが白い結晶性物質が冷却裝置の中に析出した。この結晶性物質は硝酸アムモニアであつた。このものゝ存在は反應中アムモニアの生成したことを示してゐる。
種々なる温度に於ける反應生成物から得られるニトロ化合物の混合物は改良せるポトビルニアックの分溜塔で分離せり、その分溜曲線は第六圖に示せり、蒸溜の時は一回に約一瓦の硼酸を加へて蒸溜中の分解を防いだ。

反應温度の異なるにつれて種々なる割合でニトロパラフィンが生成した。このことは豫見とよく一致した。即ち高温に於ては低級ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタン）と第一級位に置換の生成物たる（1—ニトロプロパン）が主に生成し第二級或は第三級異性體（2—ニトロプロパン)の生成は抑制される。

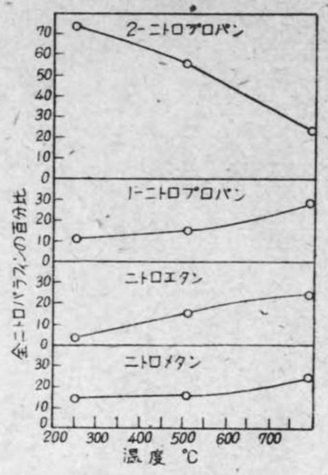
ニトロプロパンの混合物の成分は全ニトロパラフィンに對する百分比で現はしたもので次表の如し。



第六圖　過酸化窒素によるプロパンの硝化生成物の分溜曲線

	250°C	505-510°C	790-795°C
ニトロメタン	14	15	23.5
ニトロエタン	3	15	23.5
1-ニトロプロパン	11	15	29.5
2-ニトロプロパン	72	55	23.5

これらの成績は第七圖に示せり。250°C に於ては2—ニトロプロパンが主生成物であつた (72%)、この物質は溫度の上昇と共に減少し 800°C に於ては唯 23.5% であつた。



第七圖 溫度による成分の割合

他にニトロパラフィンとしてニトロメタン、ニトロエタン及び 1—ニトロプロパンの三つがありこのものは反應溫度の上昇につれて增加せり。この增加はニトロプロパン及びニトロエタンの場合が最つも早かつた。

vii. ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパンの混合物の分析結果

250°C に於て過酸化窒素を以つてプロパンの氣相硝化を行ひたるにニトロパラフィンの混合物を生成せり。この混合物の分溜は改良ポトビルニアック塔でニトロメタン、2—ニトロプロパン及び 1—ニトロプロパンの分離を効率よく行つた。ニトロエタンは分溜によつては分離出來ざるもこのものは高溫に於ける硝化反應で得られる生成物であるからその存在は疑はれる。

またニトロエタンの沸騰點は 114°C であり。2—ニトロプロパンは 120°C でその差僅か 6°C にすぎない。更にこのニトロエタンはこの混合物中には少量 (5% 以下) であつた。
從つて分別の出來ないことはむしろ當然である。

併 250°C の場合ニトロエタンの存在するといふことは *Scott* 及び *Treon.*[3] の比色法の使用によつて證明された。
この方法はニトロメタンとニトロプロパンの間で溜出した分溜生成物の溜分に應用した。
斯くしてこの混合物はニトロメタン、ニトロエタン及び 2—ニトロプロパンを含有することが解つた。

この分析法は第一級 1—ニトロパラフィンのアルカリ溶液に鹽化第二鐵を含む過剩の鹽酸を加へたる時永續性のピンク色を生ずることに基くものである。
この條件でニトロメタンは着色しなく 2—ニトロプロパンは着色したるも直ちに褪色した。

未知混合物の標準溶液はニトロパラフィン 1 cc に對して約 10 瓱を含有する樣に準備した。
また別に各々が 1 cc に對して約 5 瓱のニトロパラフィンを含む三つの標準溶液も準備した。
これらの標準溶液は Dubosq の比色計と比較するための溶液の一部を作るのにも使用した。

Scott 及び *Treon*[3] の方法では比較の溶液 25 cc を 50 cc に稀釋するといふことの他はこの方法に從ひ比色計にフィルターは用ひなかつた。
未知試料は三つのニトロパラフィンで卽ちニトロエタン單獨の場合と 2—ニトロエタンとニトロプロパンとを含む場合と比較した。
未知のものは 24 時間後にもその色を消失しなかつた。これは明かにニトロエタンの存在を示すものである。卽ち比色法による比較では、ニトロエタン約 25% なることが解つた。
それ故分析に使用したものは全反應生成物の 10% に相當しこの內ニトロエタンは全體の約 3% であつた。

Urbanski 及び Slon は[1] 過酸化窒素によるプロパンの氣相硝化の報告の中で 200°C で過酸化窒素を以つてプロパンの氣相硝化の生成物は 1—ニトロプロパンと 1.3—ヂニトロプロパンは同量混合物より成るといへり。
250°C に於ける反應生成物の分析の結果はこの實驗ではヂニトロプロパンは少しも存在しなかつた。その他ヂニトロプロパン以外では Urbanski 及び Slon は 1—ニトロプロパンのみ存在したといへり。

この研究結果で 250°C に於ける場合の主生成物は 72% の 2—ニトロプロパンでその他 1—ニトロプロパン、ニトロメタン及びニトロエタンも亦生成してゐた。
低溫生成物の中に第二級ニトロパラフィンの多いことは高溫に於ける反應によつて更に立證した。この研究に於て反應生成物は注意し乍ら蒸溜塔で分溜した。その效率は分溜曲線より見らるゝ如くこれが比較的急傾斜なる點より證明される。
Urbanski 及び *Slon* は氏の蒸溜裝置については記述を省略した。
ヂニトロ化合物は蒸溜出來なかつたがこれはフラスコの中に殘渣として殘つたものであらう。
Dumas の窒素分析法では低い値を現はしまた (20.89 の理論的%に對して 19.3% を現はせり)
第一級ニトロ基に對する陽性のニトロール酸試驗では殘渣が 1.3—ヂニトロプロパンといふことが證明された。
Urbanski 及び *Slon* は偶然にもニトロパラフィンの蒸溜の際助劑として硼酸を使用することを明かにせり。これによつて彼等は蒸溜中の分解を克服し得た。
この分解は蒸溜殘渣中に或るニトロ化合物の證明されることを困難ならしめる。

viii. 文　　　獻

1. *Hass, H. B. Hodge. E. B. and Vanderbilt, B. M.* Ind Eng, Chem, 28, 339, (1936).
2. *Hass. H. B. Hodge. E. B. and Vanderbilt. B. M. B. M. U. S.* Patent 1.967.66.7 (July 24, 1934).
3. *Scott. E. W and Treon. J. E.* Ind Eng Chem Anal Ed *12*. 189 (1940)
4. *Urbanski, Thaddee, and Slon, Marian,* Roczniki Chem. 16, 466 (1936). 17 161–4 (1937). i 11e Congr, Monclial Petole, 2, Sect,
   2, Phys.) Chim, raffinage, 163–7 (1937).
   (in French); Compt, rend, 203, 620–2, (1936). 204, 870–1 (1937); Chèm et Industria 37, No, 5, 948 (1937);
   Przeglad Chem; 2, 42-3 (1938).

4. 新合成試藥ニトロパラフィンに就て

C. L. Gabriel. Commercial Solvents Corporation, New York.

Ind Eng Chem July 887 1940.

i. 要　　約

ニトロパラフィン及びその誘導體の大規模な生産は合成有機化學工業の發達の上に新しき部門をもたらすものである。

これらの生成物に對し多くの反應が知られてゐるが總括的に見て可能性ある反應はその一少部分である。

これらの新化學試薬が將來の工業的研究の基礎を形成し得ることは明かなことでありその製品は更に化學的生産竝にその利用の範圍を擴大する上に大いに役立つものである。

合成有機化學工業は十九世紀の中葉に生れたもので以來數年を出ずしてニトロセルローズ或はニトログリセリンが發見され最初のアニリン染料が實驗室的に得られた。

硝酸はこれらの生成物を得るには主要なる原料物質である。

合成有機化學の發達を觀るにその主流をなすものはアニリンより出發する千々に上る染料竝にゴムの化學製品及び醫薬の生産であつてニトロセルロズ或はニトログリセリンの如きは側流にすぎなかつた。

コールタール系炭化水素就中ベンゼンの硝化により莫大なる誘導體が得られるに到つた。

米國に於ける有機化學製品の大規模な生産は第一次世界大戰までは大して重要視されてゐなかつたが、アメリカの繊維及び製薬業者は戰爭の結果、その必要なる物質を最早やヨーロッパから求めることは不可能となつた。

大戰が終ると同時にコールタール系炭化水素を原料とする本格的な工業が生れて來た。これと同時にアメリカに於ては脂肪族の化學製品を目的とする重要なる生産工業が起つて來た。

これらの生成物はメチル、エチル、プロピル、ブチル及びアミルアルコール゛アセトン、メチルエチルケトン、エチレングライコール及びこれらの多くの誘導體を指すものである。

かくして合成有機化學工業が發展の緒についた。

硝酸はコールタール系化學工業の發展の上に大きな役割を演じたものである。

硝酸を用ひて脂肪族炭化水素よりニトロパラフィンを得んとする時はベンゼン、トルエン、或はフェノールの如く容易には反應を起さない。

これら物質の生産を工業的單位で行つたのは Peoria Ill で始められたものが最初である。

ii. 生　　産

ニトロメタン、ニトロエタン、1—ニトロプロパン及び 2—ニトロプロパンの生産は新しき

裝置を用ひて行はれてゐる。

將來は長い炭素鎖を有するニトロパラフィンが利用される樣になるであらう。

ニトロパラフィン系の最低級のこれら四つのものはプロパンを硝酸或は過酸化窒素と共に高温に於て氣相硝化を行ふ時殆ど同時に生成するものである。ニトロパラフィンは不變化の炭化水素及び過酸化窒素から粗製の混合物として分離し不變化の炭化水素は再び反應管に送る、個々のニトロ化合物は蒸溜と化學的精製により分離せられる。

パラフィン硝化裝置の單純化を計らんとすればその反應管、不變化の原料物質からニトロパラフィンの混合物を分離する裝置及び最後の生成物の精製裝置について工夫を行ふ必要がある。實際には裝置は非常に複雜となるから副生するガス狀或は液狀の不純物は除去せねばならぬ。

iii. 利　　用　　法

ニトロパラフィンが大量に生産されゝば當然その利用の問題が起つて來る。

販路擴大の研究は先づ販賣可能なる生産量と充分なる釣合を持たしめることにある。

販路の調査はニトロパラフィンの種類及びその誘導體の數的關係も含まれるものである。

これら生成物の物理的性質は第一及び二表に示した。

第一表　ニトロパラフィンの物理的性質

	ニトロメタン	ニトロエタン	1—ニトロプロパン	2—ニトロプロパン
分子式	CH_3NO_2,	$CH_3CH_2NO_2$,	$CH_3CH_2CH_2NO_2$,	$CH_3CHNO_2CH_3$
分子量	61	75	89	89
沸騰點 (°C)	101	114	132	120
凝固點 (°C)	−29	−90	−108	−93
發火點 °F.	95	82	93	75
屈折率 20°C	1.3977	1.3917	1.4015	1.3941
比重 20/20°C	1.139	1.052	1.003	0.992
U. S ガロンに對する封度	9.5	8.8	8.4	8.3
色	水色	水色	水色	水色
臭	爽快	爽快	爽快	爽快
水 100 cc に對する溶解度	9.10	4.5	1.4	1.7
ニトロパラフィン 100 cc に對す水の溶解度	2.2	0.9	0.5	0.6
蒸氣壓 20°C m, m Hg	27.8	15.6	7.5	12.9
0.01 モル水溶液の PH	6.12	5.20	5.61	5.33
ニトロパラフィンを以つて飽和せる水の PH.	4.01	3.85	4.33	4.29
水を以つて飽和せるニトロパラフィンの PH.	4.82	3.75	4.06	3.00
表面張力 (20°C) dynes/cm	37	31	30	—
蒸發速度 (1−ブタノール)	4	3	2	2.5

第二表　ニトロパラフィンの誘導體の物理的性質 (1)

	2-ニトロ―1-ブタノール	2-ニトロ―2-メチル―1-プロパノール	2-ニトロ―2-メチル―1,3-プロパヂオール	2-ニトロ―2-エチル―1,3-プロパヂオール	
分子式	NO_2 $CH_3CH_2CHCH_2OH.$	NO_2 CH_3CCH_2OH CH_3	NO_2 CH_2OHCCH_2OH CH_3	NO_2 CH_2OHCCH_2OH C_2H_5	$NO_2C(CH_2OH)_3$
分子量	119	119	135	149	151
熔融點 °C	−47−48	90−91	147−149	56−57	165−170
沸騰點 10 mm °C	105	94.5−95.5	分解を起す	分解を起す	分解を起す
0.1 モル溶液の PH	4.51	5.12	5.42	5.48	5.61
20°C の水 100 cc 中に溶解するグラム數	20	350	80	400	220

第二表　ニトロパラフィン誘導體の物理的性質 (2)

	2-アミノ―1-ブタノール	2-アミノ―2-メチル―1-―プロパノール	2-アミノ―2-メチル―1,3-プロパヂオール	2-アミノ―2-エチル―1,3-プロパヂオール	
分子式	NH_2 $CH_3CH_2CHCH_2OH$	NH_2 CH_3CCH_2OH CH_3	NH_2 CH_2OHCCH_2OH CH_3	NH_2 CH_2OHCCH_2OH C_2H_5	$NH_2C(CH_2OH)_3$
分子量	89	89	105	119	121
融解點	−2	25−26	109−111	37.5−38.5	171−172
沸騰點 °C	178	165	......	......	......
At 10 mm	79−80	67.4	151−152	152−153	219−220
比重	0.944	0.934	......	1.099	......
20°C に於ける 0.1 モル溶液の PH.	11.11	11.27	10.78	10.82	10.36
水 100 cc 中に溶解するグラム數	完全に混合	完全に混合	250	完全に混合	80
蒸氣壓 20°C (estd) mm,	0.5	1.	......	......	......
發火點 °F.	164	153	......	166	......
屈折率 20°C	1.453	1.449	......	1.490	......

ニトロパラフィンの利用の點について再びニトロベンゼンと比較するならば明かにニトロパラフィンはその大部分が化學合成の原料物質として利用され得るといふことである。

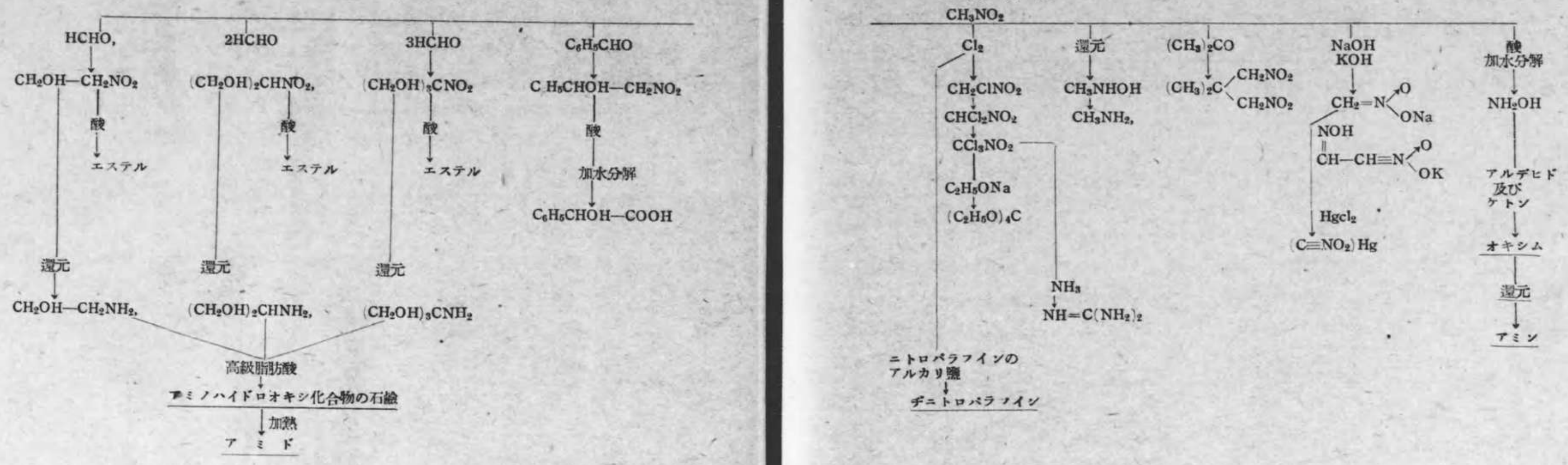
この狀態はニトロパラフィンが安價に供給出來れば著しく變つて來るものであつて今日ニトロセルローズ或は種々なる樹脂の溶劑として優れ殊にニトロパラフィンを醋酸セルローズ、或はヴィニールセルローズの溶劑として利用する時は最も優れたるものといふべきである。

このニトロパラフィンはその化學反應及び化學的利用の優勢は今日の領域に限られたものでなく倘發見さるべきものである。

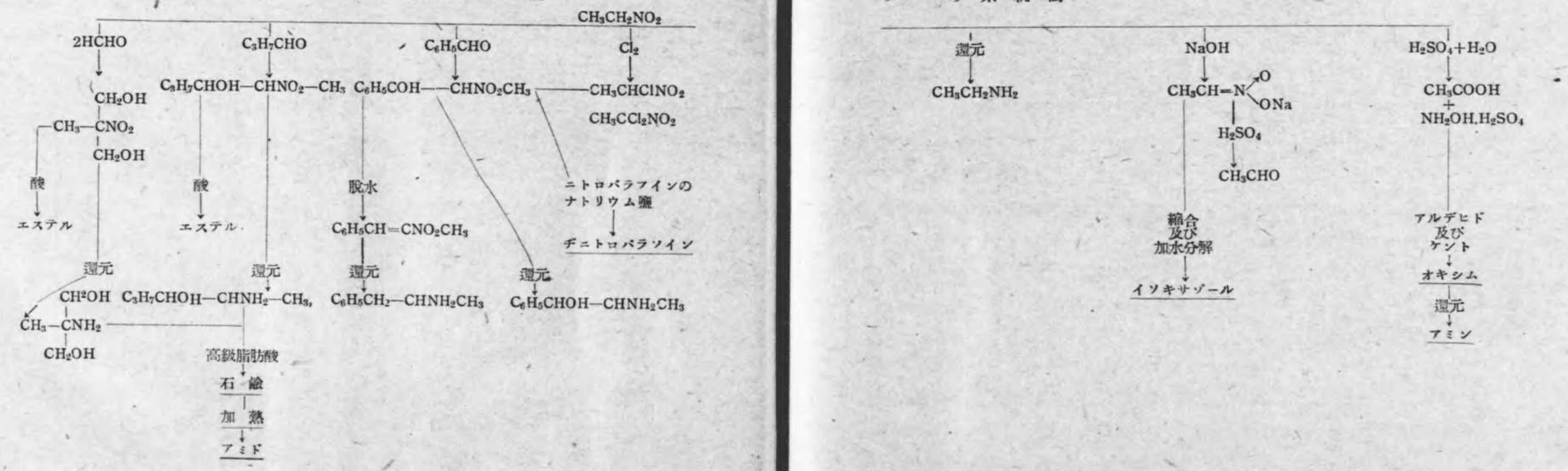
すでにニトロパラフィンから莫大な數の有機化學製品が合成されて居りまた暫々この數の增加しつゝあるを見受ける。

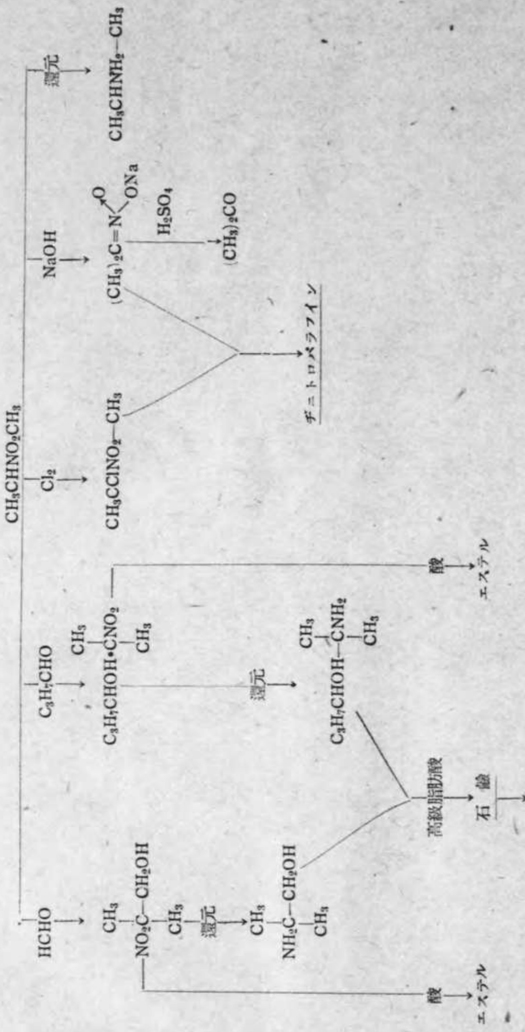
第一、二及び三圖はニトロパラフィンの系統樹を表はすもので近き將來は必らずこの系統樹の增加して行くことは疑ひのないことである。

第一圖　ニトロメタンの系統樹



第二圖　ニトロエタンの系統樹





第三圖 2-ニトロプロパンの系統樹

iv. 化學的性質

ニトロパラフインは 1872 年に Victor Meyer によつて發見せられたもので沃化エチルと硝酸銀と作用せしめて亞硝酸エチル,ニトロエタン及びその異性體の混合物を得た。

ニトロパラフインは水の存在に於てはニトロール酸を生成するため弱酸性を呈する。

第一級ニトロパラフインのノルマルの構造を有するものは $RCH_2—\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}=O$ の如く。

これが水の存在に於て $RCH.=\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}—HO$ に變化する。

ニトロール酸は炭酸ソーダ溶液には溶けないが強い鹽基では中和出來る。苛性曹達溶液を以つて處理する時は Na が OH 基の H に代りてナトリウム鹽が出來る。それ故ニトロパラフインは弱い酸であつて炭酸ガスによつてナトリウム鹽より回收出來る。

またこれに相當するアミンはニトロパラフインを水素或は他の還元劑によつて處理する時に高收量で生成する。

$$CH_3NO_2 \xrightarrow{H_2} CH_3NH_2$$

$$(CH_3)_2CHNO_2 \xrightarrow{H_2} (CH_3)_2CHNH_2$$

Meyer は順次還元することによつて中間體としてアルキルハイドロオキシルアミンを生成することを明かにした[3];

$$CH_3NO_2 \xrightarrow{H_2} CH_3NHOH.$$

鹽化錫を以つてニトロパラフインを還元する時はオキシムを生成する。

$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow{Sncl_2} CH_3CH=NOH$$

第一級及び二級のニトロパラフインは亞硝酸を以つて處理する時はアルキルニトロール酸及びアルキルプソイドニトロール等を生成する。

$$CHCH_2NO_2+HNO_2 \longrightarrow CH_3C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{matrix} +H_2O$$ (エチルニトロール酸)

$$(CH_3)_2CHNO_2+HNO_2 \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown NO\end{matrix} +H_2O$$ (プロピールプソイドニトロール)

ニトロール酸のアルカリ鹽の溶液は赤色を呈しプソイドニトロールのそれは青色である。この亞硝酸との反應は第一、第二及び第三級のアルコールの類別に使用される。これらのものも初め沃化物に變へ次にニトロパラフインに變へるのである。第三級のニトロパラフインは亞硝酸とは作用せずその溶液はアルカリの存在に於て無色となる。

水の存在に於て濃硫酸を作用せしめると第一級ニトロパラフインは酸のハイドロオキシルアムモニウム鹽に變り脂肪酸はニトロパラフインと同樣の炭素原子を有することゝなる。

この場合初めに生成したものはハイドロオギザミン酸と考へられる。

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2C{\left\langle\begin{matrix}{}^{\nearrow\!\!\!\!\!\!=}NOH \\ OH\end{matrix}\right.} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH + NH_2OH.H_2SO_4.$$

ニトロパラフィンのアルカリ鹽に濃硫酸を作用せしめると第一級のものよりはアルデヒドが生成し第二級よりはケトンが生成する。

$$CH_3CHNO_2Na \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CHO$$

$$(CH_3)_2CNO_2Na \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2CO$$

然るに稀いアルカリを以つてニトロパラフィンを處理する時はその鹽を生成し強い苛性カリを加へる時はメタアゾ酸の加里鹽となる。

$$2CH_3NO_2 \xrightarrow{KOH} \overset{NOH}{\overset{\|}{CH}}{-}CH{=}N{\left\langle\begin{matrix}\nearrow O \\ OK.\end{matrix}\right.}$$

このメタアゾ酸を加水分解する時はニトロ醋酸を生成し更に還元するとアミノ醋酸（グリシン）に變化する。

v. ニトロハイドロオキシ化合物

第一級及び第二級ニトロパラフィンは炭酸ソーダの如きアルカリ性縮合觸媒の存在する時はフォルムアルデヒドと結合するものである。

ニトロパラフィンと結合可能なるフォルムアルデヒドの分子數はニトロ基が結合せる炭素に結合してゐる水素の數と同數である。

斯くしてニトロメタンは三分子のフォルムアルデヒドと反應し 2- ニトロエタン及びニトロプロパンは二分子とまたニトロプロパンは一分子のフォルムアルデヒドと作用する。

$$CH_3NO_2 + 3HCHO \longrightarrow (CH_2OH)_3CNO_2$$

$$CH_3CH_2NO_2 + 2HCHO \longrightarrow (CH_2OH)_2CNO_2{-}CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 + 2HCHO \longrightarrow (CH_2OH)_2CNO_2{-}CH_2CH_3$$

$$(CH_3)_2CHNO_2 + HCHO \longrightarrow (CH_2OH)\ CNO_2{-}(CH_3)_2$$

高級の脂肪族アルデヒドもニトロパラフィンと結合するがこの場合は明かに一分子のみが作用して使用したニトロパラフィンとは無關係である。

この種の反應は獨り脂肪族に限られたものでなくベンゾアルデヒドの如き芳香族化合物についても同樣である。

ニトロメタン及びベンゾアルデヒドの反應は 1- フエニール— 2- ニトロ— 1- プロパノールになり次に脱水を行へば 1- フエニール— 2- ニトロプロペンとなる。

$$C_6H\ CHO + CH_3CH_2NO_2 \longrightarrow C_6H_5CHOH{-}CHNO_2{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CNO_2{-}CH_3 + H_2O,$$

一般にアルドール縮合を行ふとニトロハイドロオキシ化合物を生ずるがこの水酸基はニトロ基と結合してゐる炭素に隣り合つた炭素と結合してゐるこの事實はニトログライコールと同樣ニトロアルコールの場合にも疑ひのないことである。

鹽素化アルデヒドは鹽素基を含むニトロアルコールを作るために使用される。

ニトロハイドロオキシ化合物は有機酸或は無機酸によつてエステル化することが出來る。三（ハイドロオキシメチル）ニトロメタンの硝化に於てはグライコールに類似の反應を起して三つの硝酸鹽になる。

このものは非常に爆發性なることが明かにされた。ニトロアルコールは脱水すればニトロオレフインとなる。この反應は鹽化亞鉛の如き脱水劑を以つてニトロアルコールを處理するか或は炭酸ソーダを以つてニトロアルコールエステルと作用せしめるか何れかによるものである。

vi. アミノハイドロオキシ化合物

ニトロハイドロオキシ化合物は水素或は他の還元劑によつてこれに相當するアミノハイドロオキシ化合物に還元される。

斯くして　三（ハイドロオキシメチル）ニトロメタンは　三（ハイドロオキシメチル）アミノメタンに 2- ニトロ— 2- メチル— 1.3 プロパンヂオールは 2- アミノ— 2- メチル— 1.3-プロパヂオールに、2- ニトロ— 2- メチル— 1- プロパノールは 2- アミノ— 2- メチル—プロパノールに還元する。

この性質のアミノハイドロオキシ化合物はオレイン酸或はステヤリン酸の高級脂肪酸と混合する時は有機石鹼を生成する。これらの石鹼は高エマルジョン生成劑である。この石鹼を加熱するとアミドを生成する。

$$RCOOH{-}NH_2C(CH_2OH)_3 \longrightarrow RCONH{-}C(CH_2OH)_3$$

アリルアルキルニトロアルコールとニトロオレフインは脂肪族ニトロハイドロオキシ化合物と類似の反應を行ふ。

斯くして 1- フエニール— 2- ニトロ— 1- プロパノールは 1- フエニール— 2- アミノ— 1- プロパノールに、1-フエニール— 2- ニトロ— 1- プロペンは 1- フエニール— 2- アミノプロパンとなりこれらのものゝ鹽類は製藥に使用される。

vii. 鹽素化生成物

鹽素化ニトロパラフィンはニトロパラフィンのナトリウム鹽を鹽素化することによつて得られる。

この方法による鹽素化では鹽素はニトロ基が結合してゐるのと同じ炭素に結合する。それ故ニトロパラフィンに結合する處の鹽素原子の數は同じくニトロパラフィンが反應してニトロハイドロオキシ化合物を作る時のフォルムアルデヒドの分子數と同じである。

斯くしてニトロメタンは三つの鹽素がつき 1- ニトロプロパンは二つ、2- ニトロプロパンは恰度一つの鹽素が結合する。

炭酸カルシウムの存在に於てニトロメタンの完全鹽素化或はアルカリ鹽から得られる處の生成物はクロロピクリンとして知られてゐる。このものは第一次世界大戰では毒ガスとして用ひられた。また優秀な地面消毒劑或は市街の塵埃殺菌に有效である。

クロロピクリンはエチルソーダと作用して炭酸エチルを生成しアムモニアと作用してグアニヂンを生成する。

$$CCl_3NO_2+4C_2H_5ONa \longrightarrow (C_2H_5O)_4C+NaNO_2+3NaCl$$

$$CCl_3NO_2 \xrightarrow{NH_3} HN=C(NH_2)_2$$

viii. 雜多なるニトロパラフイの反應

上記ニトロパラフインの反應の他若干のものはこれらの生成物が研究上或は工業上に極めて應用性のあることを示す。

ニトロエタンの加里鹽は硝酸ヂアゾベンゼンと結合してニトロアセトアルデヒドのヒドラゾンを[1] を生成する。

$$CH_3C(NO_2)=N-NHC_6H_5$$

若しもニトロエタンのアルカリ鹽をベンゾイルクロライドと作用せしめる時はベンゾイルアセトハイドロオギザミン酸[4] を生成する。

$$CH_3CHNO_2Na+C_6H_5COCl \longrightarrow CH_3-C(OH)NO-COC_6H_5+NaCl\cdot$$

ニトロエタンとエチル亞鉛との反應では β- エチル一 β- セクーブチルハイドロオキシルアミン[5] が生成する。

雷酸水銀は鹽化第二水銀とニトロメタンのナトリウム鹽を反應せしめて作る。

$$2CH_2NO_2Na+ HgCl_2 \longrightarrow (C=NO)_2Hg+2H_2O+2NaCl.$$

ニトロメタンはケトンと共に縮合してヂニトロ化合物を生成する[2]。

$$2CH_3NO_2+(CH_3)_2CO \longrightarrow H_2O+(CH_3)_2C\begin{cases}CH_2NO_2\\CH_2NO_2.\end{cases}$$

鹽素化ニトロパラフインとニトロパラフインのナトリウム鹽と反應せしめるとヂニトロ化合物が出來る。

$$CH_2NO_2Na+CH_3CHClNO_2 \longrightarrow CH_3CHNO_2-CH_2NO_2+NaCl.$$

ix. ハイドロオキシルアミン

ハイドロオキシルアミンは最も反應性ある試藥として多くの記事があり炭素を含まいのでアムモニアと同樣無機物として分類される。

從つてハイドロオキシルアミンはニトロパラフインの誘導體と考へるべきである。

この古い化學藥品の使用は高價なるため極限されてゐたがニトロパラフインの發達によつてこの考へは變化を來たした多くの古い化學反應が工業化學者によつて再檢討されハイドロオキシルアミン鹽類の利用と非常に低廉な價格によつて、これら反應が企業的見地から問題になつてゐる。

ハイドロオキシルアミンはアルデヒド及びケトンと反應して各々アルドオキシム、及びケトオキシムになる。このオキシムを還元するとこれに相當するアミンとなる。

$$RCHO+NH_2OH \longrightarrow RCH=NOH \xrightarrow{H_2} RCH_2NH_2$$

$$RR'CO+NH_2OH \longrightarrow RR'C=NOH \xrightarrow{H_2} RR'CHNH_2$$

無水醋酸とアルドオキシムの反應ではニトリルを生成しケトオキシムとの反應では醋酸鹽を生成する。

$$RCH=NOH \longrightarrow RC\equiv N$$

$$RR'C=NOH \longrightarrow RR'C=NOCOCH_3$$

一置換アミド酸は鹽化アセチル三鹽化燐或は弗化硼素の如き物質でケトオキシムを處理する時に得られる。

$$RR'C=NOH \longrightarrow RCONHR'+R'CONHR.$$

アルドオキシムは過硫酸を以つて酸化すればハイドロオキシム酸を生成する。

$$RCH=NOH \longrightarrow RC\begin{cases}=NOH\\-OH\end{cases}$$

ニトロソベンゼンとハイドロオキシルアミンとをアルカリの存在に於て反應せしめるとヂアゾベンゼンのアルカリ鹽を生成する。

この生成物はアゾ染料，フエニールヒトラヂン或は他の複雜なる有機化學製品を生成する場合の原料として使用される。

$$C_6H_5NO+NH_2OH+KOH \longrightarrow C_6H_5N=NOK+2H_2O.$$

ヂメチルグリオキシムはメチルエチルケトンと亞硝酸から先づイソニトロソ化合物を作り次でハイドロオキシルアミンを作用せしめて作るのである。

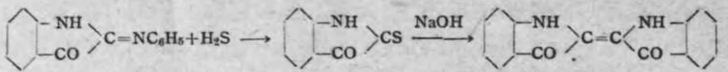
$$CH_3COC_2H_5 \xrightarrow{HNO_2} \begin{array}{l}CH_3C=NOH\\ \quad| \\CH_3C=O\end{array} \xrightarrow{NH_2OH} \begin{array}{l}CH_3C=NOH\\ \quad| \\CH_3C=NOH\end{array}$$

古い方法では（これに關する特許はすでに滿期）ハイドロオキシルアムモニウム鹽をインヂゴーの生成に使用してゐる。

ハイドロオキシルアミンはアニリンとクロラールを反應せしめて中間體としてイソニトロソヂフエニールアセトアミヂンを生成する。

この生成物を硫酸を以つて處理すればイサチン d- アニリードを生成する。

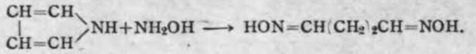
$$2C_6H_5NH_2 + CCl_3CHO + NH_2OH \longrightarrow C_6H_5NH{-}\underset{\|}{C}{-}CH{=}NOH \xrightarrow{H_2SO_4}$$
$$\qquad NC_6H_5$$



ハイドロオキシルアミンはハイドロシヤン酸と反應してフオルムアミドオギザミンとなりこのものは尿素の異性體である。

$$HCN + NH_2OH \longrightarrow HN{=}CHNHOH$$

ピロール環はハイドロオキシルアミンの作用によつて開環してサクシニルアルデヒドのヂオキシムが生成する。



x. 文　獻

1. *Bamberger. E.* Ber 31. 2626 (1898)
2. *Fraser. H. B. and Kon. G. A. R. J.* Chem Soc 137 604 (1934).
3. *Hoffman, Eduad, and Meyer,* Victor, Ber 24, 3528 (1891). Meyer, Victor, Ibid, 24, 4243, (1891).
4. *Jones. Lauder, W,* Chem Zenter 1898 1. 564.
5. *Mamlock, L, and Wolffenstein, R.* Ber 35, 2500 (1901)
6. *Nof, J. U.* Ann 280, 275, (1894).

既　刊　彙　報

第 1 號　低級炭化水素の重合に就て
　　　　天然瓦斯の鹽素置換に關する集報
第 2 號　天然瓦斯よりカーボンブラックの製造に就て
第 3 號　米國に於ける天然瓦斯利用の現況
　　　　附　歐洲に於ける燃料問題
第 4 號　メータン含有瓦斯より水素の製造及其の利用
第 5 號　臺灣に於ける水素工業に就て
第 6 號　天然瓦斯の過去現在及び將來
第 7 號　天然瓦斯に關する特許集報(第一輯)
第 8 號　天然瓦斯の埋藏量の測定法と其の實例
第 9 號　歐米天然瓦斯事情
第10號　瓦斯自働車に就て
第11號　天然瓦斯より水素及水素含有混合瓦斯製造に就て
第12號　最近に於ける北米石油事情
第13號　瓦斯自動車に就て
第14號　熱アルキル化反應とネオヘキサンに就て(抄錄)

昭和19年1月10日印刷
昭和19年1月14日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人　穎川　育
臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷所　株式會社 臺灣日日新報社
臺北市榮町四丁目三十二番地

14.2
831

終