

# ニトロパラフィンとその応用

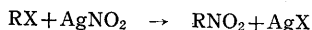
浅原 照三

## 1. ま え が き

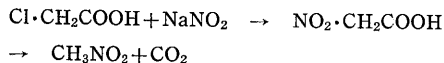
世界を風靡した石油化学興隆の嵐が遂にわが国にも到来した。わが国の石油化学の問題がようやく具体性をもって論議され、その計画もようやく軌道に乗ってきた感がある。本邦のように資源が少ない国では、国民生活の向上、文化生活の実をあげるためにも、安価で豊富な原料を入手し、有機合成化学工業を振興し、輸出を盛んにすべきであろう。これには国際価格で豊富に容易に入手できる石油を原料とする工業の育成をはかることが最も近道であろう。近來ようやく石油精製の近代工業化も完成し、高級ガソリン製造用のプラットフォーム、ハイドロフォーマー、および流動接触分解装置等が完成し、オレフィンガス、水素、芳香族炭化水素等の各種化学工業原料が豊富に提供されるようになった。また自立経済の成立、国際収支の均衡をはかるため、合成繊維、合成樹脂工業の育成が計られ、5ヶ年計画として進展しているが、この際に、塗料、油脂、肥料、農業、医薬等の各界から石油化学製品を要望する声が高まり、一般産業部門における消費量も輝かしいものと期待される。

これらの石油化学製品については従来多くの紙上で紹介されてきたが、なぜかニトロパラフィンのみは等閑に附されている。目下その応用面、需要面について研究中であるとはいえ、石油化学製品の一環としてきわめて重要なものであり、著者も本研究を文部省科学試験研究費によつて実施しつつあるので、あえてニトロパラフィンの紹介をする次第である。

有機ニトロ化合物中でも、芳香族ニトロ化合物が火薬、染料等の製品または中間体として重要な用途を有しているのに比較して、脂肪族のそれはまだ取り残された宝庫の感が深い。ニトロパラフィンはすでに古く、1872年に V. Meyer の亜硝酸銀とヨウ化アミルとの反応によるイソペンタンのニトロ誘導体の合成<sup>1)</sup>にはじまる。一般にハロゲン化アルキルと亜硝酸銀の反応を示す次のようである。



これとほとんど時を同じくして Kolbe がモノクロル酢酸と亜硝酸ソーダとよりニトロメタンを合成した<sup>2)</sup>。



他方脂肪族炭化水素の直接ニトロ化も、芳香族化合物の場合と同様に行われたが種々の困難に直面し、ニトロパラフィンおよびその誘導体の化学は単に研究室のみにとどまることを余儀なくされたのである。しかるに1930年代に至って、パラフィン系炭化水素の塩素化ですばらしい功績を上げた Hass がさらに低級パラフィンの気相ニトロ化法に手をつけ、その先駆的研究に引続いて今日に至るまで多くの成果を発表し、ニトロパラフィンの発展に大きな寄与を果してきた。

アメリカにおいては、1940年頃より工業的規模でニトロパラフィンの製造が行われるようになり、後述のように溶剤、燃料その他の応用以外に、その多彩な化学反応性を利用したニトロパラフィン誘導体の応用は基礎的研究と相まって急速な発展を遂げたのである<sup>3)~5)</sup>。このようにしてニトロパラフィンはいわゆるペトロケミカルの一環をなしながら、合成化学の新しい出発物質としての価値を増大しつつある。

## 2. ニトロパラフィンの合成

### 1) 間接合成法

これらの方法は現在では研究室以外では行われていないが、ニトロパラフィン合成の起源として意味があり、一般的合成法として知られている

#### a) Victor Meyer 反応

前述のようにハロゲン化アルキルと亜硝酸銀との反応によって合成する方法である。ハロゲンとしては I, Br が用いられ、Cl では反応しない。亜硝酸塩としては Ag のほかには Hg が用いられるが一般には Ag NO<sub>2</sub> が用いられている。反応生成物としてはニトロパラフィンのほかに亜硝酸エステル<sup>6)</sup>の副生することが一般に認められている。石油エーテル (bp 45~55°C) を溶媒とし、40±3°C の温度で反応させる最近の改良法<sup>7)</sup>によると6種のニトロアルカンが従来にまさる好収率で得られている。光の遮断下にエーテルを溶媒とし、室温以下で反応を実施し、直鎖状炭化水素のハロゲン化物から純ニトロパラフィンを73~83%の収率で得ている。

#### b) ω-ニトロカルボン酸の脱炭酸

これも前述したように、Kolbe が行ったモノクロル酢酸と亜硝酸ソーダよりニトロメタンを合成する方法である。

この方法はニトロメタンの簡単な合成法として、いろいろな書物に紹介されているが、収率が 40% 以下であまりよくない。なおニトロエタン以上の合成になると、非常に困難になり、収量もさらに低下する。

c) 硫酸またはスルホン酸エステル亜硝酸塩との反応上の反応と類似の反応である。ジメチル硫酸と亜硝酸塩<sup>7)</sup>、*p*-トルエンスルホン酸メチルと亜硝酸ソーダ<sup>8)</sup>とからそれぞれニトロメタン、ニトロエタンが得られる。その収率も 60% に達している報告もある。

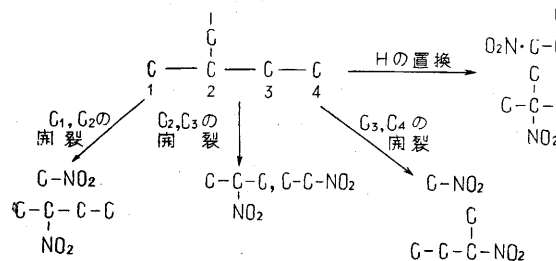
d) オキシムより sec-ニトロパラフィンの合成<sup>9)</sup>  
脂肪族ケトオキシムを N-bromosuccinimide または N-bromoacetamide でブロム化して bromonitroso 化合物とし、これを酸化して bromonitro 化合物に換え、最後に脱臭素して sec-ニトロパラフィンを合成する新しい方法である<sup>10)</sup>。収率は 10~48% である。

2) 直接合成法

パラフィン炭化水素のニトロ化は液相、気相、気-液相ニトロ化の 3 種に区別される。このうち低級炭化水素を対象とする気相ニトロ化が最も大きな発達を遂げた。

a) 気相ニトロ化

Hass の開拓した方法であり、現在工業的製造にまで発展した唯一の方法である。この方法は、硝酸または二酸化窒素と過剰の炭化水素との混合ガスを反応管に送り、400°C 前後でニトロ化するのである。気相ニトロ化に当つては温度が最も大きな影響をもたらす。その他炭化水素-硝酸 (または二酸化窒素) のモル比、接触時間、反応器などの諸因子が収率、転化率に影響をもたらす。生成したニトロパラフィンはモノニトロ化合物であつて、ポリニトロ化合物を生成しないのが、他の方法と異なる特徴である。しかし気相反応であることから想像されるように、ニトロ化はラジカル反応で進行し、試料炭化水素の炭素-炭素結合の開裂、水素原子の置換が同時に起る。このため単一の試料を用いても上記の反応に相当した種々のニトロパラフィンが生成する。例えば 2-メチルペンタンの場合にはつぎのような 9 種のニトロパラフィンが生成する。



その他の副反応生成物としてアルデヒド、ケトン、オレフィン等がある。

ニトロ化剤としては、硝酸 (35~70%) と二酸化窒素が用いられ、後者の方が反応温度の低い利点があるが、

長い接触時間を要し、転化率も悪い。しかし副反応生成物であるアルデヒド、ケトン等の生成率は逆に硝酸の方が高くなるが、全体として硝酸の方がまさるようである。普通 68% 程度の硝酸を使用している。

反応促進の触媒についても種々研究されたが、適当量の酸素<sup>11)</sup>、ハロゲン (Br, Cl)<sup>12)</sup> が顕著な効果を示すことが見出された。圧力もまた良い影響を与えている。

低級パラフィン中、メタンは最もニトロ化が困難で、炭素数の増加と共に転化率は向上する。メタンのニトロ化を行う場合、475°C、接触時間 0.18 秒、メタン-硝酸モル比 9:1 の条件で 13% の転化率でニトロメタンが得られた<sup>13)</sup>。100psi の加圧下で反応させると、転化率は 27% に向上した。

エタンのニトロ化<sup>14)</sup>になると多少容易になり、455°C、エタン-硝酸のモル比 10:1、100psi の圧力下、0.33 秒の接触時間で反応させると、ニトロエタン 73%、ニトロメタン 27% の混合物が 33% の転化率で得られる。プロパン、ブタンになるとさらにニトロ化され易くなり、大体同程度の転化率が得られる。臭素、酸素を触媒として併用すると 47% に向上する。

プロパンの二酸化窒素によるニトロ化も試みられ、温度 250°C、接触時間 1.86 秒で 13% の転化率を示した。

このニトロ化温度が上昇すると (400~600°C) アルデヒド、オレフィン等の副生物が増加するが、低級ニトロパラフィンの生成割合も増加する。ブタンについても大体同じような傾向が認められた。

以上単一の炭化水素のニトロ化で得られた知見をもとにして、それらの混合物である天然ガスのニトロ化<sup>12)</sup>が行われた。メタン 75.5、エタン 6.4、プロパン 3.5、インブタン 0.3、ブタン 0.6、窒素 13.6 vol% のものを 450°C、接触時間 1.7 秒で反応させると 13% の転化率でニトロパラフィンが得られた。アメリカでは Commercial Solvents Corporation はか数社で、本法によるニトロパラフィンの工業的生産が行われている。

b) 気-液相ニトロ化

高級パラフィンの新しいニトロ化法として Grundman の創めた方法<sup>15)</sup> である。140~200°C の温度に加熱したパラフィン (C<sub>14</sub> 以上) に硝酸の蒸気を通じてニトロ化する。生成物はモノニトロパラフィン、ポリニトロ化合物、脂肪酸であり、パラフィンに対する硝酸の比を高めると当然ポリニトロ化合物、脂肪酸の生成量が増加してくる。ドデカン を 180~190°C で硝酸 (比重 1.4) の蒸気でニトロ化した結果は第 1 表のようである。  
(生成物の % を示す)

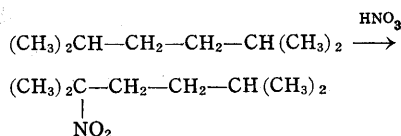
第 1 表

ドデカン : HNO <sub>3</sub>	ドデカン	ニトロドデカン	ポリニトロドデカン	脂肪酸
1 : 4	24	4	47	25
1 : 2	33	25	38	4
1 : 1	43	40	15	2
2 : 1	58	36	5	1

主生成物は2—ニトロ化合物と考えられている。同様な方法でシクロヘキサン、石油、ステアリン酸のニトロ化も試みられている。本法は高級ニトロパラフィンの応用面開拓とならんで将来の発展が期待されている。

### c) 液相ニトロ化

芳香族炭化水素のニトロ化にならない。硝酸による脂肪族炭化水素の液相ニトロ化も古くから行われている。一般にニトロ化試薬としては希薄な硝酸が使用され、このため加圧下に反応させるのが普通である。例えばジイソブチルを比重 1.075 の硝酸を用い、封管中 105~116°C でニトロ化するとニトロ・ジイソブチルが生成する。



温度を 120~125°C に上げると、ジニトロイソブチルを生成する。封管を用いないと長時間の加熱を必要とし、しかも収量も悪くなる。オクタデカンを封管中で6時間、125~130°C でニトロ化すると2—ニトロオクタデカンが得られる。

これらの液相ニトロ化においては硝酸の酸化作用を伴い、ニトロパラフィンの生成率を低下させる。この酸化作用を抑制するために、イオウ、脱色炭、酸化窒素、メタノール、アセトンの存在下で 125~150°C でニトロ化を行うとよいという提案がある<sup>16)</sup>。

### d) 不飽和炭化水素のニトロ化

アセチレンのニトロ化は硝酸水銀を触媒とし、98%硝酸を用いて行う<sup>17)</sup>。まず反応の第一段階で、触媒を含んだ硝酸とアセチレンとを 50~55°C で接触させ、トリニトロメタンの硝酸溶液を得、つぎにこれに硫酸を加えて 90°C に加熱してテトラニトロメタンを反応液の上層に遊離させる。このようにして、テトラニトロメタンが60%の収率で得られる。

高級オレフィン (C<sub>8</sub> 以上) のニトロ化は、30~40°C の温度で 80% 硝酸でニトロ化すると容易にニトロオレフィンが得られる<sup>18)</sup>。オレフィンよりジニトロパラフィンを得るには N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> によるニトロ化がよい。オレフィンを低温で、液相で N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と反応させると、主生成物としてジニトロパラフィンと nitronitrite が得られる<sup>19)</sup>。後者は不安定で水と反応してニトロアルコールになり、また条件によつて nitronitrate に酸化されることもある。

この方法で低級オレフィン、オクテン、オクタデセン、ブタジエン等のニトロ化が行われている。

### 3. ニトロパラフィンの応用

その応用的立場から考えて重要なモノニトロパラフィンは、特有なクロロホルム様の臭気を有する無色の液体である。その沸点はニトロメタンの 101.2°C にはじまり、炭素数が増加すると共に順次増加している。ニトロ基が存在するため懸念される毒性も意外小さく、ベンゼン、アニリン、二硫化炭素、ニトロベンゼン等よりも小さい。また、爆発性も普通の状態では問題にするに足りない程度であるが、ある種のニトロパラフィンは燃料、爆薬として使用されているものもある。たとえば、モノニトロメタンは化学発射薬として使用することができ、これに関する安定性、ならびに launching buzz bomb に使用した場合の試験が報告されている<sup>20)</sup>。またテトラニトロメタンはジーゼル燃料の添加剤<sup>21)</sup>として使用され、これを 5% 添加すると、セタン価 22 のものが 47 に、52 のものが 105 に、174 のものが 274 に向上する。

このほか炭化水素とくにベンゼンに混じるとニトログリセリンに優る爆発力を示すことが知られている。

2,2—ジニトロプロパンはジーゼル燃料の combustion modifier として知られている。このため2—ニトロプロパンより 70% 硝酸を用いて 204~232°C の温度条件で反応させる連続的製造法も現われている。

しかし、ニトロパラフィンの重要な用途は溶剤としての面である。ニトロメタン、ニトロエタン、1—または2—ニトロプロパンなどの蒸発速度は酢酸ブチルとトルエンとの間に位し、水との相互溶解度も小さいので塗料工業における溶剤として重要である。したがって、ラッカー、酢酸繊維素、酢酸酐繊維素、ビニル樹脂塗料その他に対して応用されている。

特殊な応用例としてはニトロメタンの炭化水素に対する選択的溶解性を応用した石油の溶剤精製法がある。すなわち、ニトロメタンは芳香族炭化水素をよく溶解するが、脂肪族およびナフテン系炭化水素とはほとんど混合しない特性をもっているのを利用したものである。

ニトロパラフィンはまた無水塩化アルミニウムを溶解して、附加化合物 AlCl<sub>3</sub>・RNO<sub>2</sub> を生成する。この形のを触媒として炭化水素の Friedel-Crafts 反応を行うと特異な効果を示すことが認められている。ニトロパラフィンは油脂の分析にも応用され、炭化水素(ペンタン—ヘキサン)とニトロパラフィンとの混合物を用いて向流分散を行い、脂肪酸メチルエステル混合物の分離も行われた。

ニトロエタン、1—、または 2—ニトロプロパンは amylose と水素結合を生じ、complex を形成することが認められ、種々の澱粉から amylose を分離するのにニト

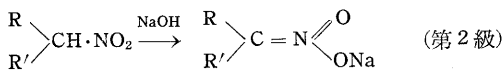
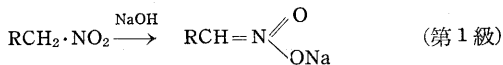
ニトロパラフィンが溶剤として用いられている。

このほか纖維素，ポリアクリロニトリルに対する良好な溶剤<sup>22)</sup> であることが認められていて，高分子化合物の分野においても大いに利用されることであろう。

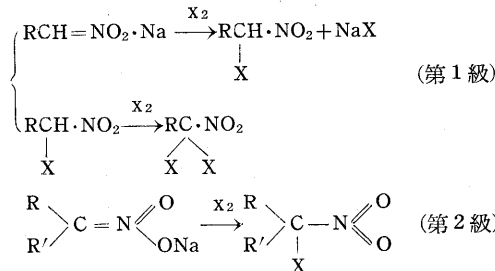
ニトロパラフィンの最も大きな応用はむしろその化学反応性に富んだ性質を応用した誘導体の合成にある。これらの中にはすでに工業的生産の行われているものもあり，将来大きな発展が期待されている。紙面の関係上，ここでは現在商品として市販されている少数のものを紹介するに止める。

1) 殺虫剤

ニトロパラフィンは構造上第 1，第 2，第 3 級の 3 種類に分けられるが，このうち前二者にカセリアルカリを作用させるとエノール型のアルカリ塩と考えられるアシ型 (aci-Form) になる。



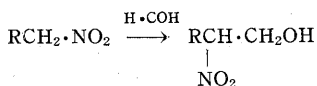
このアシ型のものにハロゲンを作用させると，きわめて容易にハロゲンが導入される。第 1 級ニトロパラフィンでは 2 個，第 2 級の場合には 1 個のハロゲンが導入される。



もちろんニトロメタンの場合には 3 個までハロゲンが導入できるわけである。この方法によってニトロメタンからクロロピクリン (CCl<sub>3</sub>·NO<sub>2</sub>) が大量に製造され，燻蒸剤，殺虫剤として使用されている。

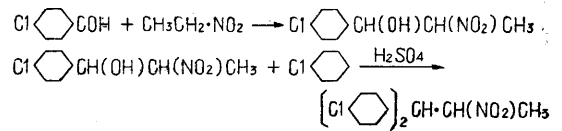
同様の方法で多くのジクロル化合物が合成されたが，そのうちで 1, 1'-dichloronitroethane (CH<sub>3</sub>·CCl<sub>2</sub>·NO<sub>2</sub>) はクロロピクリンのような不快な臭がなく，取扱いも便利であるので，Ethide の商品名で販売されている。

ニトロパラフィンにはアルデヒドが容易に附加してニトロアルコールになる。



この反応を利用して DDT に関連したニトロ・アルカン類の詳細な合成研究および試験が行われた。そのなかで，つぎのようにして合成された 1, 1-bis-*p*-chlorophenyl-2-nitropropane およびこれに相当したブタン誘導体が特に効果があり，DDT の数倍有効なことが確

かめられた。



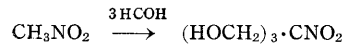
2) 爆薬

上記のようにニトロパラフィンアルデヒドと附加してニトロアルコールになるが，この反応をニトロメタン，ベンツアルデヒドとの間で行うとつぎのようである。



このベンツアルデヒドのオルトの位置にニトロ基が入ると安定効果が現われ，ニトロアルコールの収量も向上する。その硝酸エステルは爆薬としてきわめて良好である。

ニトロメタンに 3 モルのホルムアルデヒドを反応させると，好収量で tris-(hydroxymethyl)-nitromethane が得られる。



このものに硝酸を反応させて得られる trinitronitrate はニトログリセリンに優る強力な爆薬であることが認められている。同様に，ニトロメタンに 2 モルのホルムアルデヒドを反応させて得られる 2-nitro-2-methyl-1, 3-propane-diol (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>CHNO<sub>2</sub> の硝酸エステルも強力な爆薬である。

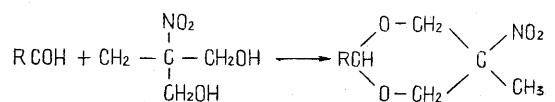
3) 界面活性剤

ニトロパラフィンのニトロ基は容易に還元され，種々の還元生成物が得られる。

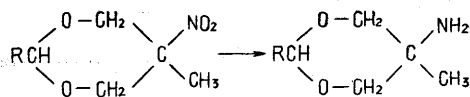
Raney Ni の存在下に接触還元するか，または鉄-塩酸によって還元すると相当するアミンが 90% 以上の収率で得られる。モノニトロパラフィンからは当然モノアミノ化合物が得られ，これにエチレンオキサイドやメチル・クロライドを反応させると対応する非イオン活性剤，カチオン活性剤が得られることは周知の通りである。

ニトロパラフィンより還元によって得られるアミンの特徴は，むしろポリアミノ化合物にある。脂肪属のポリアミノ化合物は，他の資源からはこのように容易に，かつ低廉には生産されない。このポリアミノ化合物にエチレンオキサイドを数モル反応させ，さらに酢酸を附加させたものは，製紙の際のサイジング剤としてきわめて優秀である<sup>18)</sup>。

また前述のニトロアルコールにアルデヒドを作用させるとアセタールを生成する。この反応をニトロ・グリコールに適用すると 5-nitro-1, 3-dioxolane が得られる。



これを Raney Ni を触媒として還元するとアミノ・アセタールが得られるが、これは浸潤剤<sup>23)</sup>として卓効がある。

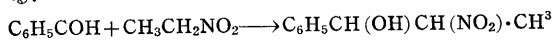


アミノアルコールより誘導されるアミン石鹼は乳化剤としてきわめて広範に利用されている。このほか、2-methyl-2-amino-1,3-propanediol ( $\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHNH}_2$ , trimethylol aminomethane ( $\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ などは、脂肪酸と反応して高級の alkyl oxazoline を生成し、これはカチオン活性剤として使用されている。

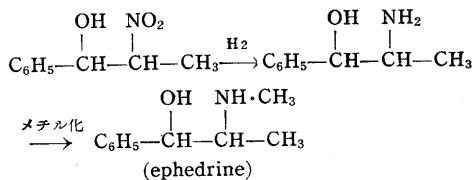
#### 4) その他

ニトロアルコールは種々の酸と反応して容易にエステルを生成するが、そのうち脂肪酸エステル、リン酸エステルは合成樹脂、繊維素エステルの可塑剤として有効である。

既述の反応と同様にしてニトロエタンとベンツアルデヒドからは2-nitro-1-phenyl-1-propanol が得られる。



これを還元して 1-phenyl-2-amino-1-propanol とし、そのアミノ基をメチル化すると ephedrine が生成し、覚醒アミンがこれより誘導されることは衆知のところである。



前述のテトラニトロメタンはジーゼル燃料のセタン価向上剤としての有効性を示したが、このほかジニトロパラフィン類もきわめて有効である。このジニトロパラフィンの合成法として興味があるのは、電解以前に陽極液に亜硝酸塩を加えておいて電解すると好収量で gem-ジニトロパラフィンが得られた事である。

このほかアミノ置換第2級ニトロパラフィン(例えば 1-N-morpholino-2-nitropropane, および 1-di-n-butyl-amino-2-nitrobutane) と、アニリン,  $\beta$ -ナフチルアミン,  $\beta$ -アミノ安息香酸, *o*-, *m*-, *p*-ニトロアニリン, 3, 4-ジクロルアニリン, *p*-アミノアゾベンゼンのジアゾターゲットとのカップリングで新しいアゾ化合物が合成され、黄, オレンジ, 赤色の染料として使用されている。

#### 4. むすび

V. Meyer によってはじまり, Hass によって近代的発展の基礎がきざかれたニトロパラフィンの将来はまさに

洋々たるものがある。ニトロパラフィンの特異な物理、化学的性質は純化学の見地からみてもきわめて興味深いものがある。同時に応用的な立場からも、爆薬、医薬、農業、染料、石油、燃料、界面活性剤、プラスチック、合成繊維など関連するところもきわめて広いのである。これらの関連工業の発展と相まって、ニトロパラフィン工業も発展の一途を辿ることであろう。

ドイツに興り、アメリカで発達したニトロパラフィンは、いまや世界的な関心事であり、本邦においても当然この方面の進歩が見られることであろう。

日頃この方面に関心を寄せる者として、本邦における将来の発展を期待して筆をおく。(1955. 8. 10)

#### 文 献

- 1) V. Meyer, O. Stüber, Ber., **5**, 203 (1872)
- 2) H. Kolbe, J. prak. Chem., **5**, 427 (1872)
- 3) H. B. Hass, Ind. Eng. Chem., **35**, 1146 (1943); H. B. Hass, E. F. Riley, Chem. Rev., **32**, 373 (1943)
- 4) C. L. Gabriel, Ind. Eng. Chem., **32**, 887 (1940)
- 5) 浅原, 木村, 有機合成化学, **13**, 203 (1955)
- 6) C. W. Plummer, N. L. Drake, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2720 (1954)
- 7) J. Décombe, Bull. soc. chim., France, 1038 (1953)
- 8) Robionov, Alexeiv, Bull. soc. chim., France, 324 (1926)
- 9) H. McCombie, B. C. Saunbers, J. Chem. Soc., 24 (1944)
- 10) D. C. Iffland, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4083 (1954)
- 11) H. B. Hass et al., Ind. Eng. Chem., **39**, 817 (1947); **41**, 2266 (1949); J. Org. Chem., **17**, 914 (1952)
- 12) G. B. Bachman, et al., J. Org. Chem., **17**, 928, 935, 942 (1952); Ind. Eng. Chem., **46**, 713 (1954)
- 13) H. B. Hass, S. Boyd, Ind. Eng. Chem., **34**, 300 (1942)
- 14) H. B. Hass, H. J. Hibshman, Ind. Eng. Chem., **32**, 427 (1940)
- 15) C. Grundman, Die Chemie, **56**, 159 (1943)
- 16) M. Senkus, U. S. P., 2, 332, 491 (1943)
- 17) K. F. Hager, Ind. Eng. Chem., **41**, 2168 (1949)
- 18) 浅原, 未発表
- 19) N. Levy, J. Chem. Soc., 1093 (1946), 2627 (1949); C. R. Porter, J. Inst. Petrol., **38**, 877 (1952)
- 20) F. Bellinger, Ind. Eng. Chem., **40**, 1320, 1324 (1948)
- 21) K. F. Hager, Ind. Eng. Chem., **41**, 2168 (1949)
- 22) E. E. Walker, J. Appl. Chem., **2**, 470 (1952)
- 23) M. Senkus, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1380 (1947)