

## $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの液相熱分解

吉田忠雄・田村昌三・難波桂芳\*

### 1. はじめに

ニトロ化合物の液相での熱分解反応の解明は爆発性ニトロ化合物の取扱いの安全、添加剤としてのニトロ化合物の性能、ニトロ化合物合成時の副反応、硝酸酸化における副反応等に対する知見を与える。

脂肪族ニトロ化合物の気相熱分解反応では多くの研究が知られている<sup>1)</sup>。しかし、液相での熱分解の研究はあまり見られない。筆者らは実験ならびに分析が比較的容易であるモデル物質として $\alpha$ -ニトロアルキルベンゼンを選び、溶液での熱分解を検討してきた。第三級ニトロ化合物の例として選んだ $\alpha$ -ニトロクメンの液相熱分解では環状遷移状態を終る一分子分解で $\alpha$ -メチルスチレンおよび亜硝酸を生成する反応が主要なものであることを示した<sup>2)</sup>。この機構は気相での $\beta$ -水素をもつニトロパラフィンの熱分解機構と本質的に同じものであつた。

しかし、 $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの熱分解ではオレフィンの生成は非常に僅かで、主要な生成物はアセトフェノンである。また、誘導期間、S字型の反応率曲線の特徴づけられる連鎖反応または自触反応で反応が進行する。これは従来知られた脂肪族ニトロ化合物熱分解の機構では説明でききない挙動である。

上記の特異な挙動を明らかにするために、シクロヘキサン溶媒中で、 $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの熱分解を速度論的に検討し、添加剤の効果、濃度の効果および温度の効果調べた。

### 2. 実験

#### 2.1 $\alpha$ -ニトロエチルベンゼン

エチルベンゼンと稀硝酸との反応<sup>3)</sup>で得られた反応混合物を、水性カリ、炭酸ガスで処理し、蒸留を繰返して $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンを得た。反応例はつぎのようである。還流冷却器、かくはん器、温度計および滴下ロートをつけた四つ口フラスコにエチルベンゼンを入れ、少量の亜硝酸ソーダを加えて80°Cに加熱する。エチルベンゼン1モルに対して3モルの30%硝

酸を攪拌下に滴下ロートから滴下する。18時間後のエチルベンゼンの反応率は約80%に達する。油相と酸相とを分離し、水洗後油相を分析すると、ガスクロマトグラフで分析不可能なジベンゾイルフロキサンを除いた生成物の選択率は $\alpha$ -ニトロエチルベンゼン60%、安息香酸35%、アセトフェノン5%、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド少量であつた。

上記反応生成物に30%苛性カリ水溶液を加え、一昼夜攪拌した。油相とアルカリ相を分離し、アルカリ相に少量の尿素を加えてから、炭酸ガスを吹き込んで、遊離した油状物を分離した。この油状物を1mmHgで蒸留して、103°Cの留分を $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンとして得た。ガスクロによる分析ではアセトフェノン約5%を含む $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンであつた。

#### 2.2 熱分解

$\alpha$ -ニトロエチルベンゼンおよび $o$ -ニトロトルエンを秤量してシクロヘキサンに加え、一定容量とする。この溶液をよく混合し、反応原料とした。内部標準の $o$ -ニトロトルエンは0.2 Mのシクロヘキサン溶液で180°Cで160時間反応させても分解しないことが判明している。

この反応原料1 mlを2 mlの硬質ガラス製アンプルに入れ、内部を真空にしてから封じて分解させた。空気およびNO<sub>2</sub>を存在させる実験では脱気せずに反応させた。分解反応はシリコンオイル(TSI 433)を電熱器で加熱した恒温槽中にアンプルを浸けて行なつた。温度制御は所定温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ であつた。

所定反応時間後に恒温槽からアンプルを取出し急冷してから開封し、ガスクロマトグラフで分析した。

#### 2.3 分析

分析は主としてガスクロマトグラフィーによつた。ガスクロマトグラフの条件はTable 1の通りである。 $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンはある程度不安定なので、注入口およびカラム内で分解のおそれがある。注入口温度、カラム長さ、カラム温度、滞留時間の設定には留意した。カラムIで、反応率およびアセトフェノンへの転化率、カラムIIで生成物分布を測定した。カラ

昭和42年2月23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

Table 1. Conditions of gas chromatographic analysis

	Column I	Column II
Instrument (YANAGIMOTO)	MODEL GCG 3	MODEL GCG 220
Column	Stainless Steel Tube, 5mmφ, 1m	Copper Tube, 5 mmφ, 2m
Liquid Phase	Apiezon Grease L (30%) on Selite	PEG 6,000 (30%) on Selite
Column Temp	130°C	120°C
Injection Temp	130°C	130°C
Carrier Gas	H <sub>2</sub> , 100ml/min	H <sub>2</sub> , 30ml/min.

ム材質は  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの定量にはステンレス鋼管を用いて分解を抑制した。カラムIIには銅管を用いたが、注入口内での  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの分解はなく、カラム内での分解は各ピークに影響しないことを確めた。

### 3. 結果

#### 3.1 反応率曲線および反応生成物

$\alpha$ -ニトロエチルベンゼンのシクロヘキサン中での

液相熱分解の反応率曲線および対応する生成物分布を Fig.1 および Fig.2 に示した。

ガスクロマトグラフで検知される主要な生成物はアセトフェノンであり、 $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンから生成する少量生成物はアセトフェノンオキシム、スチレン、ベンズアルデヒド、エチルベンゼンである。また、溶媒シクロヘキサンと  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼン分解生成物との反応の結果として、ニトロシクロヘ

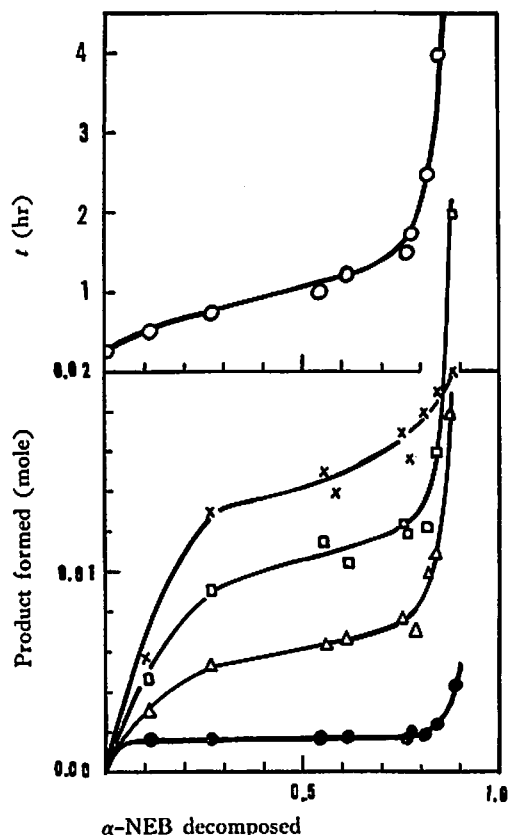


Fig. 1. Plots of  $t$  vs. conversion (upper) and products vs. conversion (lower) for the decomposition of  $\alpha$ -nitroethylbenzene at 180°C with 1.0 M solution in cyclohexane.

—●— PhCH=CH<sub>2</sub>, —△— C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, —□— C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH, —×— C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>.

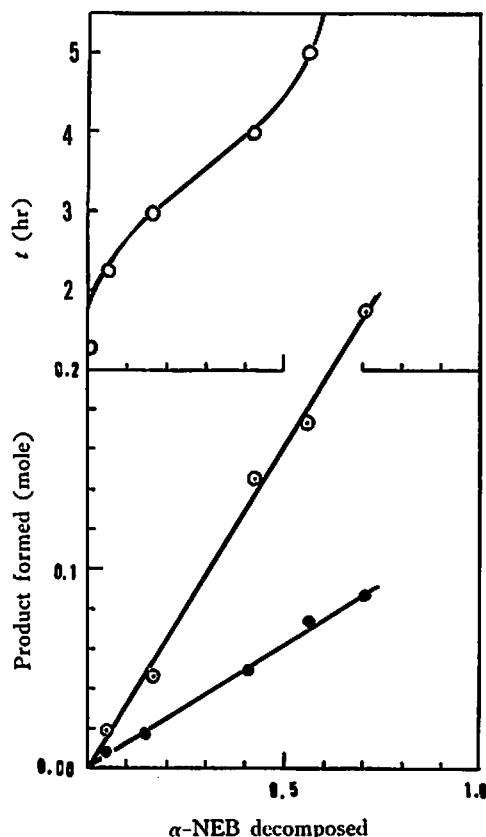
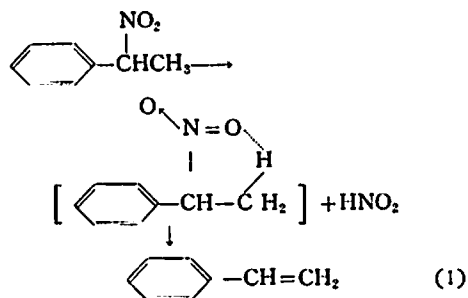


Fig. 2. Plots of  $t$  vs. conversion (upper) and products vs. conversion (lower) for the decomposition of  $\alpha$ -nitroethylbenzene at 180°C with 0.20 M solution in cyclohexane.

—○— PhCOCH<sub>3</sub>, —●— PhC(=NOH)CH<sub>3</sub>.

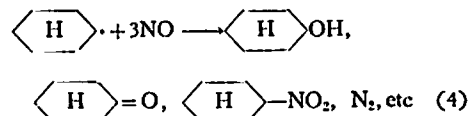
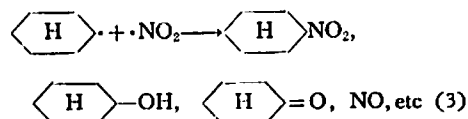
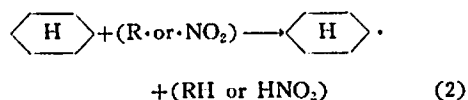
キサン, シクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンが生成している。アジピン酸, 安息香酸の生成も考えられるが少量成分なのであえて定量は試みなかった。

変化率曲線は,  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの熱分解が連鎖反応または自触分解であることを示している。反応率に対応する生成物分布から, スチレンは開始反応の生成物または主反応とは別の反応機構に従って生成する生成物であることを示している。おそらく $\alpha$ -ニトロクロメンの熱分解の場合と同様の一分子分解で生成したものであろう。



ニトロシクロヘキサン, シクロヘキサノール, シクロヘキサノンは $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの分解の過程で生成する有機ラジカル ( $\text{R}\cdot$ ),  $\cdot\text{NO}_2$ ,  $\cdot\text{NO}$  等との反応の結果生成したものと考えられるが, 連鎖過程中より初期過程で生成する種との反応で多く生成して

いることを実験結果は示している。



これに対して, アセトフェノンおよびアセトフェノンオキシムは反応率に対してほぼ直線的な関係を示し連鎖過程, 初期過程を問わず生成する模様である。

### 3.2 添加物の効果

誘導期間, 定常反応速度等に対する影響を知る目的で添加物の効果を検討した。その結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。添加剤の効果のまとめを Table 2 に示す。

### 3.3 基質温度および分解温度の効果

$\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの熱分解反応率におよぼす基質濃度および分解温度の効果それぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

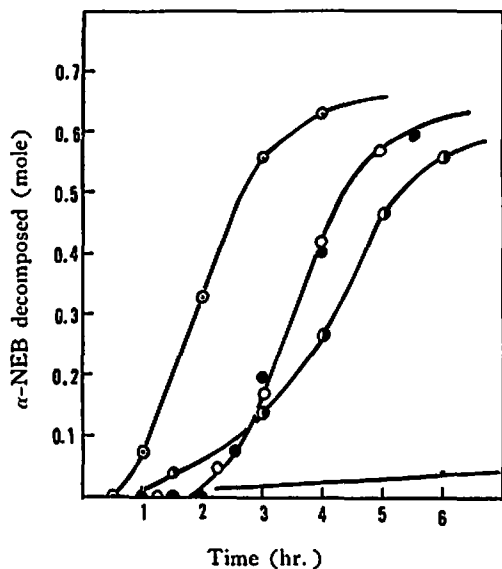


Fig. 3. Conversion curves for the decomposition of  $\alpha$ -nitroethyl benzene; Effect of additives. 180°C, 0.2 M in cyclohexane. —○— Air, —●—  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , —●—  $\text{NO}_2$ , —○—  $\text{I}_2$ , —○— Control.

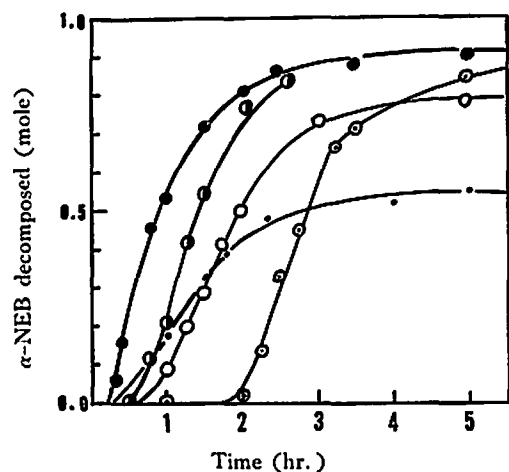


Fig. 4. Conversion curves for the decomposition of  $\alpha$ -nitroethyl benzene; Effect of additives. 180°C, 0.5 M in cyclohexane. —○— Control, —●—  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , —●—  $\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$ , —○— 10%  $\text{HNO}_3$ , —○—  $\text{NO}$

Table 2 Effect of additives on the thermal decomposition of  $\alpha$ -nitroethylbenzene at 180°C

Additive	Concn.	Induction Period	Stationery Rate	Final Conversion
Control* <sup>1)</sup>	—	105 min.	—	—
N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> (air)	—	30 min.	comparable	comparable
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	saturated	120 min.	comparable	comparable
NO <sub>2</sub>	0.05ml/l	30 min.	small	small
I <sub>2</sub>	0.1M	> 3000 min.	no chain reaction	—
Control * <sup>2)</sup>	—	30 min.	—	—
10% HNO <sub>3</sub>	0.5 l/l	27 min.	small	small
NO	—	105 min.	large	large
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.2 l/l	10 min.	large	large
PhCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5l/l	32 min.	large	large

\*<sup>1)</sup> [ $\alpha$ -NEB]<sub>0</sub>=0.2M in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

\*<sup>2)</sup> [ $\alpha$ -NEB]<sub>0</sub>=0.5M in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

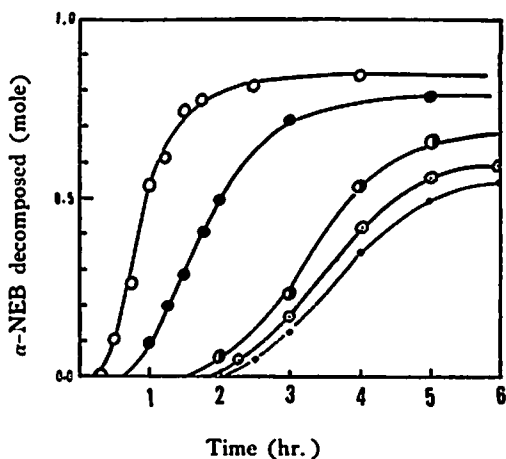


Fig. 5 Conversion curves for the decomposition of  $\alpha$ -nitroethylbenzene; Effect of the initial concentrations.

180°C in cyclohexane. —○— 1.0 M, —●— 0.5 M, —○— 0.28 M, —○— 0.20 M, — · — 0.17 M.

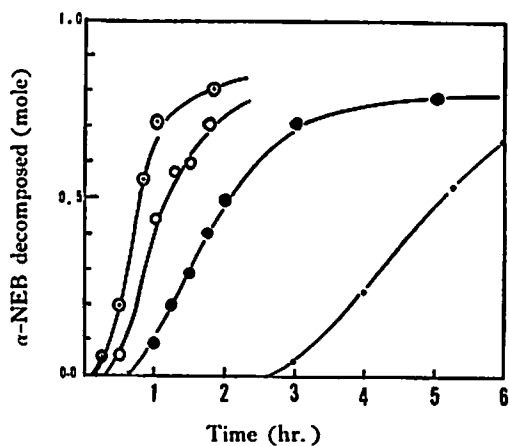


Fig. 6 Conversion curves for the decomposition of  $\alpha$ -nitroethylbenzene; Effect of temperature.

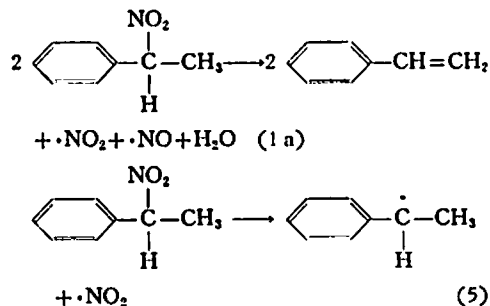
0.2 M in cyclohexane. — · — 170°C, —●— 180°C, —○— 190°C, —○— 200°C.

#### 4. 考 察

##### 4.1 分解機構

以上の諸結果から、 $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの熱分解の主要過程は一分子的な脱亜硝酸によるスチレンの生成反応ではないことが明らかである。しかし、Fig 1 からもわかるように、スチレン生成反応も連鎖過程の殆んど起っていない反応初期および反応終期にはある程度起っている。

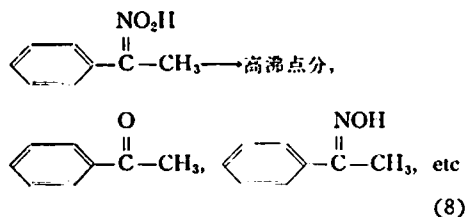
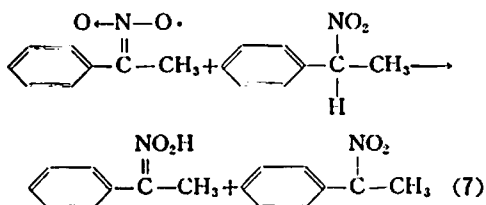
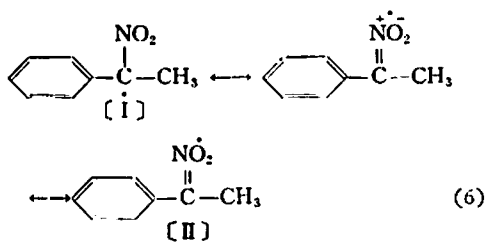
主反応の開始反応については二つの場合が考えられる。



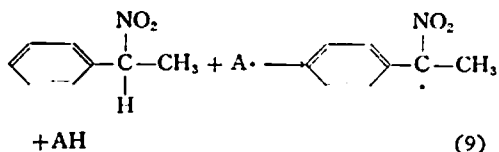
NO の存在下に反応を行なわせても誘導期間はむしろ延びるので (1a) が開始反応とは考えられない。

・NO<sub>2</sub> の存在下では誘導期間は短縮されるが、それでも存在する。したがって、・NO<sub>2</sub> が連鎖担体または連鎖担体を生成させる開始反応の活性種とは考えられない。この範囲では(5)が最初の開始反応と考えられる。生成した・NO<sub>2</sub> は溶媒のシクロヘキサンおよび1-フェニルエチルラジカルと反応してニトロシクロヘキサン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、アセトフェノン等を与える反応に費やされる。

連鎖反応の機構および連鎖担体について直接的な証明は现阶段ではできないが、実験結果および現存する知識から推察することが可能である。連鎖反応の生成物は約40%のアセトフェノン、約10%のアセトフェノンオキシムおよび構造未確認の褐色高沸点分である。このような最終生成物を与える連鎖反応の生成物はNef反応との類似性からα-ニトロエチルベンゼンのアシ型異性体と考えられる。可能な反応過程はつぎのようなものと考えられる。



連鎖担体 1-フェニル-1-ニトロエチルラジカルの生成反応はつぎの過程で起り得る。



この過程は当反応の中で特に重要な過程である。・NO<sub>2</sub> が(9)の反応の主要な反応とはなり得ないこと

は・NO<sub>2</sub> の存在下での分解の生成物分布 (Fig 7) から

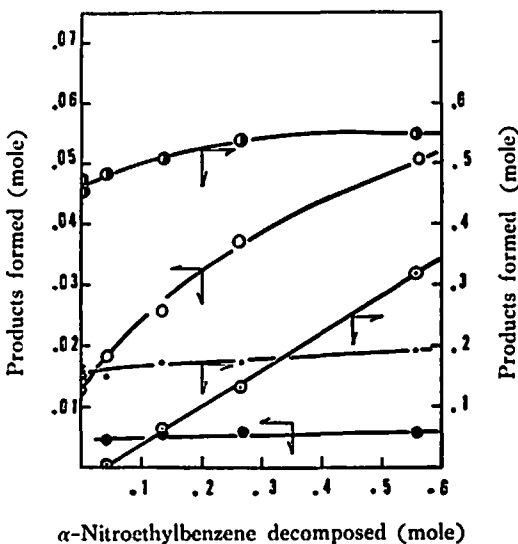
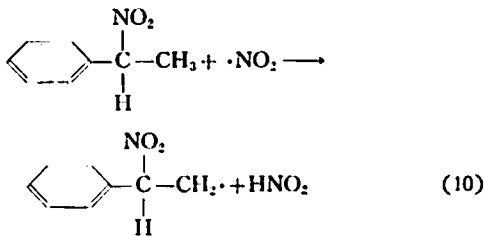


Fig. 7 Plots of decomposition products vs. α-nitroethylbenzene decomposed at 180°C in presence of NO<sub>2</sub>.

●— PhCH=CH<sub>2</sub>, ○— PhCOCH<sub>3</sub>, ···· C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH, □— C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, ●— C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>.

明らかである。この実験結果からは、・NO<sub>2</sub> は180°Cの反応温度への上昇中に大部分がシクロヘキサンと反応して生成物を与えるが、α-ニトロエチルベンゼンの連鎖反応は開始させない。そして短い、ある誘導期間の後に連鎖反応が開始される。最初のアセトフェノンの生成は約4%のα-ニトロエチルベンゼンが反応してから始まっているが、この間の基質の消失は反応(10)によるものであろう。



またこの反応の間に、シクロヘキシルラジカル (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·) の生成がある筈であるが、大量の・NO<sub>2</sub> 存在下では直ちにNO<sub>2</sub>と反応して低濃度に保たれ、連鎖反応の開始に殆んど役立つていない。

エタノールおよびクメンの添加は誘導期を短縮し、定常反応速度を増大させる。α-オキシエチルラジカル (CH<sub>3</sub>·C(OH)CH<sub>2</sub>) およびクミルラジカル (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) は連鎖担体 1-フェニル-1-ニトロエチ

ルラジカルの生成に寄与していると考えられる。

一般にラジカルによる水素引抜き反応 (11) において、活性化エネルギー  $E$  に及ぼす因子としてつぎの4つが考えられる<sup>9)</sup>。  $R-H + \cdot A \rightarrow [R \cdots \cdots H \cdots \cdots A] \rightarrow R \cdot + HA$  (11)

- a) R-H結合の強さが強い程 E 大
- b) H-A結合の強い程 E 小
- c) RHと $\cdot A$ との反撥が強い程 E 大
- d) R $\cdot$ とHAとの反撥が強い程 E 大

反応 (9) については a) は基質  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンが一定なので議論の対象にしない。b) に関して A-H の結合解離エネルギー (D) を Table 3 に示した。

Table 3 Bond dissociation energy of A-H

$\cdot A$	Group	D (H-A) kcal
	A	70 <sup>7)</sup>
	B	?
	C	?
	D	94 <sup>3)</sup>
	C	102*
	A	<70
$CH_3\dot{C}H(OH)$	A	90 <sup>6)</sup>
$\cdot NO_2$	C	79 <sup>10)</sup>

\*  $C_2H_5O-H$ ,  $i-C_3H_7O-H$ ,  $n-C_4H_9O-H$ ,  $i-C_4H_9O-H$ ,  $sec-C_4H_9-H$  の D 値はいずれも 102~103 kcal である<sup>9)</sup>。

Table 3 から明らかなように、結合解離エネルギーのみで伝播反応および連鎖開始反応の選択性を解釈することは困難である。ここで c) および d) に属する基質および攻撃ラジカルの極性の効果を考慮しなければならない。

水素引抜きの攻撃ラジカルが親核的であるか親電子的であるかの尺度はラジカル反応に適用される改良 Hammett 則 (12)<sup>11)</sup> の反応定数  $\rho$  の正負で考えることができる。

$$\log (k/k_0) = \sigma\rho + \gamma E_n \quad (12)$$

関連するラジカルの反応例を Table 4 に示す。

Table 4. Modified Hammett's reaction constants ( $\rho$ ) for  $A \cdot + HX \rightarrow AH + \cdot X$

A $\cdot$	H-X	$\rho$	ref
ROO $\cdot$	PhC(CH <sub>3</sub> )-H	-0.55	12)
Ph $\dot{C}H-CH_2\cdot$	"	+0.7	13)
	"	+0.2	14)
$\cdot CCl_3$	Ph-CH <sub>2</sub> -H	-2.4	15)
$\cdot Cl$	"	-0.85	16)
$\cdot Br$	"	-1.15	16)
$t-BuO\cdot$	"	-0.68	17)

反応 (9) については、ラジカルによる過酸化物の誘発分解についての徳丸ら<sup>19)</sup>の主張と同様に、反応性を決定する主要な因子は攻撃ラジカルの共鳴安定性ではなくむしろその電子供与性と  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの反応位置の電子受容性にあると考えられる。

基質の  $\alpha$ -水素はニトロ基による電子の吸引によって電子受容性が高まり、親核的なラジカルによる攻撃を受け易い。

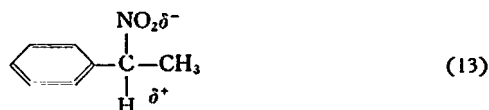


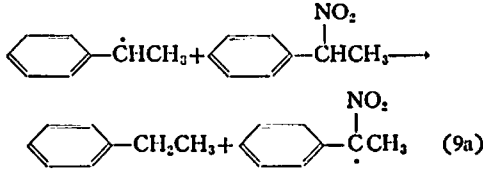
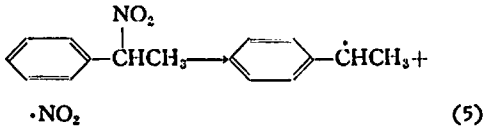
Table 3 のグループCに属するラジカルは親電子ラジカルで反応 (9) に対してはむしろ逆に選択的に働き失格である。二酸化窒素は N の位置に不対電子をもつ親電子性ラジカルと O の位置に不対電子をもつ親核性ラジカルの二面性をもつが水素引抜き反応においては親電子的ラジカルとしてのみ働く模様である<sup>9)</sup>。シクロヘキシルラジカルは極性が小さく、相手の極性に対してあまり選択性を示さない。グループAに属するラジカルは親核的ラジカルで  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの  $\alpha$ -水素引抜きに有利であり、連鎖担体の生成に寄与する。このことはクメンまたはエタノールの存在で誘導期間の短縮と定常速度の増大という実験事実を定性的に説明する。

1-フェニル-1-ニトロエチルラジカル (I) のアシ異性体 (II) はラジカルとしては強い親核性を示す筈である。このラジカルは  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼンの  $\alpha$ -水素を選択的に引抜いて連鎖担体となるものと考えられる。

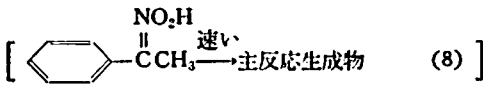
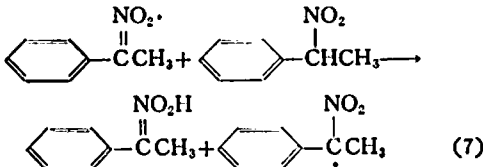
#### 4.2 反応速度の解析

上で議論した機構に従って反応速度を解析した。実際の反応はかなり複雑と思われるが、解析を可能とするためにかなり単純化して処理した。

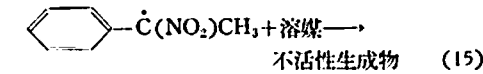
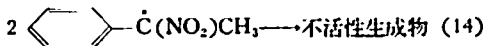
開始反応：



伝播反応：



停止反応：



以上の過程を用いると  $\alpha$ -ニトロエチルベンゼン ( $\alpha$ -NEB) の消失速度は (16) 式で示される。

$$-\frac{d[\alpha\text{-NEB}]}{dt} = k_5[\alpha\text{-NEB}] + k_{9a}[\alpha\text{-NEB}] \times [\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3] + k_7[\alpha\text{-NEB}] \times [\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)\text{CH}_3] \quad (16)$$

停止反応として (14) および (15) を採用すると、定常状態での消失速度は開始反応を連鎖反応に対し無視すればそれぞれ (17), (18) で示される。

$$-\frac{d[\alpha\text{-NEB}]}{dt} = k_7 \left( \frac{k_5}{k_{14}} \right)^{\frac{1}{2}} [\alpha\text{-NEB}]^{\frac{3}{2}} \quad (17)$$

$$-\frac{d[\alpha\text{-NEB}]}{dt} = \frac{k_5 k_7}{k_{15}} \cdot \frac{[\alpha\text{-NEB}]^2}{[S]} \quad (18)$$

ここに、 $[S]$  は停止反応に関与する溶媒の濃度を示す。本実験では  $S$  シクロヘキサンその他で反応を通じてその濃度は不変と考える。

(17) および (18) を積分すると (17'), (18') となる。

$$[\alpha\text{-NEB}]^{-\frac{1}{2}} = 12 k_7 \left( \frac{k_5}{k_{14}} \right)^{\frac{1}{2}} t + K \quad (17')$$

$$[\alpha\text{-NEB}]^{-1} = \frac{k_5 k_7}{k_{15} [S]} \cdot t + K' \quad (18')$$

ここに、 $t$  は反応時間、 $K, K'$  は積分定数である。 $[\alpha\text{-NEB}]$  を初濃度  $[\alpha\text{-NEB}]_0$  および反応率 ( $f$ ) で

表わし、便宜的な積分定数を採用すると、(17'), (18') に変形できる。

$$(1-f)^{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} k_7 \left( \frac{k_5}{k_{14}} \right)^{\frac{1}{2}} [\alpha\text{-NEB}]_0^{\frac{1}{2}} t \quad (17'')$$

$$(1-f)^{-1} = \frac{k_7 k_5}{k_{15}} \cdot \frac{[\alpha\text{-NEB}]_0}{[S]} t \quad (18'')$$

(17''), (18'') をプロットしたのが Fig 8 の A および B である。

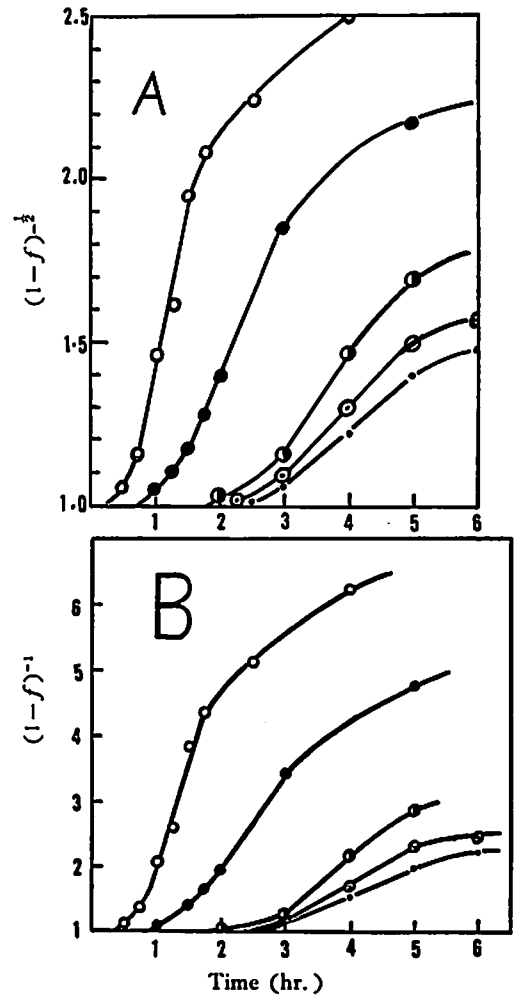


Fig. 8 Plots of  $(1-f)^{-\frac{1}{2}}$  vs.  $t$  (A) and  $(1-f)^{-1}$  vs.  $t$  (B) at  $180^\circ\text{C}$  in cyclohexane.   
 $\circ$ — 1.0 M,  $\bullet$ — 0.5 M,  $\odot$ — 0.20 M,  $---$  0.17 M.

定常状態における  $d(1-f)^{-\frac{1}{2}}/dt \sim [\alpha\text{-NEB}]_0^{\frac{1}{2}}$  および  $d(1-f)^{-1}/dt \sim [\alpha\text{-NEB}]_0$  をプロットしたのが Fig. 9 である。これから、停止反応としては (15) 式で示される反応が主要なものと考えられる。

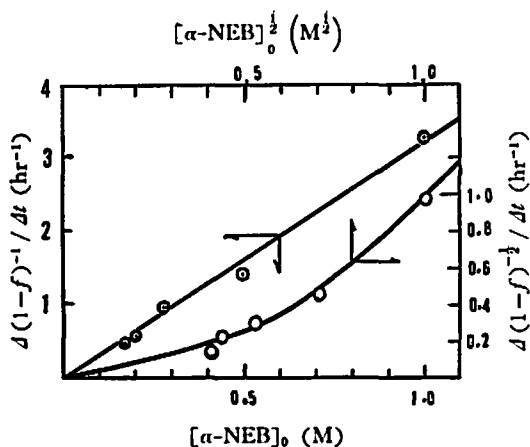


Fig. 9 Plots of  $D(1-f)^{-1}/Dt$  vs.  $[\alpha\text{-NEB}]_0^{1/2}$  and  $D(1-f)^{-1}/Dt$  vs.  $[\alpha\text{-NEB}]_0$ .

反応温度を変化させて得られたデータを(18')に従ったプロットをし (Fig 10), 定常状態における(19)の値を  $1/T$  に対してプロットすると Fig 11 の A が得られた。

$$\log \frac{D \left( \frac{1}{1-f} \right)}{Dt} = \log \frac{k_7 k_8 [\alpha\text{-NEB}]_0}{k_{15} [S]} \quad (19)$$

これから得られるこの反応の活性化エネルギー ( $E_3 + E_7 - E_{15}$ ) は 26 kcal となる。

つぎに誘導期間 (hr) の対数を  $1/T$  に対してプロットすると Fig 11 の B が得られる。これから

$$E_3 = 46 \text{ kcal/mole} \quad (20)$$

が得られる。D(PhCHCH<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>) の実測値は知られ

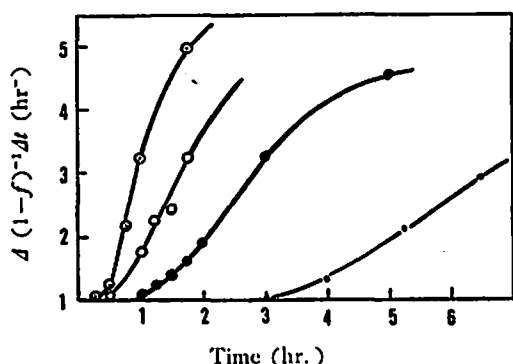


Fig. 10 Plots of  $D(1-f)^{-1}/Dt$  vs.  $t$  for the thermal decomposition of  $\alpha$ -nitroethylbenzene (0.2 M in cyclohexane).

--- 170°C, —●— 180°C, —○— 190°C, —●— 200°C

ていない。しかし, Kerr<sup>6)</sup> および Benson<sup>10)</sup> によってまとめられたデータの類似性からおよその推定が可能である。この結果から, 前報<sup>2)</sup> に用いたデータはやや修正を要する。このデータを Table 5 に示す。

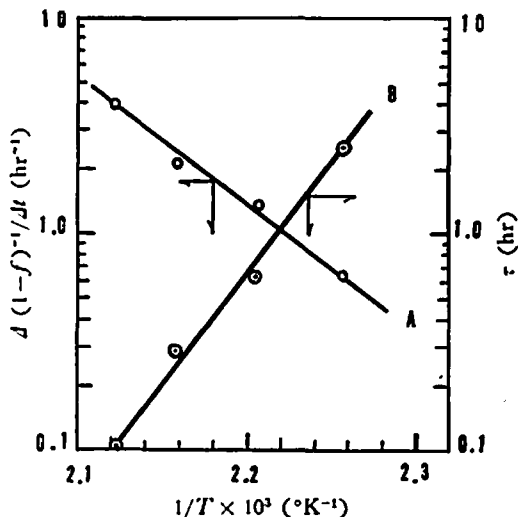


Fig. 11 Plots of  $\log \{D(1-f)^{-1}/Dt\}$  vs.  $1/T$  (A) and  $\log \tau$  (induction period) vs.  $1/T$  (B) for the decomposition of  $\alpha$ -NEB.

Table 5. Bond dissociation energies of R-X<sup>6)(10)</sup>: D<sub>298</sub>, kcal

R \ X	H	Me	NO <sub>2</sub> *	Cl	Br	I
Me	103	88	64	84	70	56
Et	98	85	66	81	69	53
n-Pr	98	83	67	82	69	54
i-Pr	945	84	68	81	68	53
n-Bu	946	—	68	—	—	—
t-Bu	910	80	—	79	63	50
PhCH <sub>2</sub>	85	72	—	68	51	40
PhCHCH <sub>3</sub>	70	—	—	—	—	—

\* Holcomb<sup>22)</sup>, Gray<sup>23)</sup>, Benson<sup>10)</sup> のデータより推定

ニトロ基は, その電子吸引性からハロゲンと類似の挙動もするものと考えられ, D(PhCHCH<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>) の値は 40~50kcal と推定される。 $\alpha$ -NEB の分解の初期過程の活性化エネルギー  $E_3$  はこの値を示しているものと考えられる。

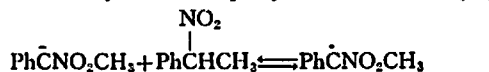
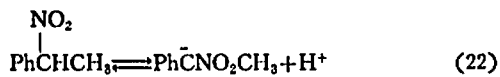
一方, 定常期の反応において,  $E_3 + E_7 - E_{15} = 26$  kcal/mole という値が出ている。 $E_3$  の値を用いると  $E_7 - E_{15} = -20$  kcal/mole となつて異常である。温度の上昇と共に PhCHCH<sub>3</sub> と C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> との反応(21)の



割合が反応(9a)に対して増し、見掛けの  $E_a$  の値が減少するためであろう。



なお、開始反応の機構として下のような経路を経る可能性も一応考えられる<sup>20)</sup>。



ラジカルアニオンを作り易いジニトロベンゼン等の効果を調べることによつてある程度の知見が得られよう<sup>21)</sup>が未検討である。

### 文 献

- 1) たとえば、吉田、難波、工火協、27、143 (1966)
- 2) 吉田、田村、難波、工火協、27、242 (1966)
- 3) 吉田、田村、難波、日化第18年会(1965)、投稿準備中
- 4) J. M. Tedder, *Quart. Rev.*, 14, 336 (1960)
- 5) M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 11 (1938)
- 6) J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, 66, 465 (1966)
- 7) G. L. Esteban, J. A. Kerr and A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3873
- 8) A. M. Hughes, R. J. Corruccini and E. C. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2639 (1939)
- 9) A. M. Tarr and E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 2039 (1964)
- 10) S.W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 502 (1965)
- 11) 山本、安積、煙工大研報、11, 152 (1960), 12, 79 (1960), 13, 77 (1961)
- 12) G. A. Russell and I. A. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2357 (1964)
- 13) 大津、山本、有合化、23, 643 (1965)
- 14) 山本、大津、井本、第14回高分子学会(1965)
- 15) E. S. Huyser, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 390 (1960)
- 16) C. Walling and B. Willer, *ibid.*, 79, 4181 (1957)
- 17) K. M. Johnston and G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1446
- 18) K. Tokumaru and O. Shimamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 333 (1963)
- 19) H. Kato, T. Yonezawa, K. Morokuma and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1714 (1964)
- 20) R. C. Kerber, G.W. Urry and N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4521 (1965)
- 21) G. A. Russell, E. G. Janzen and E. T. Strom, *ibid.*, 86, 1807 (1965)
- 22) D. E. Holcomb and C.L. Dorsey, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2788 (1949)
- 23) P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1367(1955)
- 24) R. C. Cass, S. E. Fitcher, C. T. Mortmer, P.G. Quinsey and H.D. Springall, *J. Chem. Soc.*, 1958, 958

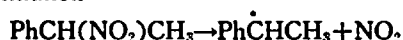
## Thermal Decomposition of $\alpha$ -Nitroethylbenzene in Solution

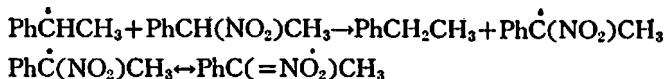
by

Tadao Yoshida, Masamitsu Tamura and Keiho Namba

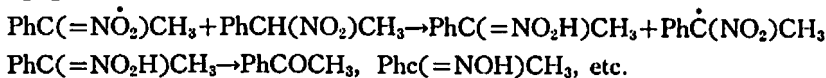
The thermal decomposition of  $\alpha$ -nitroethylbenzene has been studied in cyclohexane solution over the temperature range  $170^\circ \sim 200^\circ\text{C}$ . Presence of induction periods and S-shaped conversion curves suggested that this process contains a chain reaction scheme. The detected decomposition products were acetophenone (ca 40%), high boiling materials, acetophenone oxime (ca 10%), styrene, ethylbenzene, benzaldehyde, nitrocyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone, the last three of which were apparently the reaction products of the cyclohexane solvent with  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}$ . Based on the kinetic data, the decomposition products and the effects of additives, the following mechanism for the decomposition process is proposed.

Initiation





#### Propagation



#### Termination



where  $\cdot\text{A}$  is NO, NO<sub>2</sub>, or other radicals present in the system. (University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)

## 研究論文

### ニトログリセリンのエマルジョン輸送

吉富宏彦 橋本淳二\*

#### 1. まえがき

ニトログリセリン（ニトログリコールを含有する場合が多い、以下 N/G と略記する。）を安全に 2 地点間に輸送する方法の 1 つとして、N/G を水とエマルジョンにして、パイプ輸送することが考えられ<sup>1)</sup>、いろいろな条件の下での安全性の検討結果<sup>2)</sup>をもとにして、今日では多くの火薬工場で実施されている。（特に注釈なき場合は N/G-水エマルジョンを単にエマルジョンと記する）。

エマルジョン輸送と 1 口と言つても、その方法及びエマルジョンの状態は千差万別であり、N/G の種類、エマルジョンを形成させる為の水（または水溶液）の性質、N/G と水との比、乳化剤の使用の有無によつてもエマルジョンの状態は大きく変化する。輸送パイプについてはパイプの径や強度の影響も大きい。また安全性について考えればパイプ全長に涉つて不爆エマルジョンとなすか、或は二地点間の爆発の伝播を防止する為、二地点間を結ぶパイプの 1 部分だけを確実に不爆にすればよいとする考え方も出来る。エマルジョンを作るためのインゼクターの構造について見ても N/G タンクから N/G を吸上げる方法と逆に上から N/G をインゼクターに流し込む方法もある。

この様に種々の条件をすべて組込んだ N/G エマルジョン全般にわたる実験は甚だ困難なものであり、しかも取扱の危険な N/G が対象であることも加わつて従来報告されている N/G エマルジョンの爆発実験は概ね極く小規模な実験であり、その為に実際の製造装

置の安全性については参考にする程度以上に信頼を置けないのが実情であつた。

旭化成では昭和 39 年に N/G の製造法としては最も能率的かつ安全性の高いスエーデンの NAB 社（現在 Nitro Nobel Aktie Bolaget）からインゼクター式連続 N/G 装置を購入し稼動させたが、その工程の 1 部に保安上の見地から再検討すべきであると考えられる点を見出した。その確認実験の方法として、主要点は製造現場と同一サイズの実験装置を作り、それを使用して N/G エマルジョンの観察及び爆発実験を繰返すことによつて、廃酸から分離された直後の未精製の含酸 N/G は水とエマルジョンになり難く、従つてそのパイプ輸送は保安の見地よりすればあまり好ましくないこと、またその欠点を改良する方法として R(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>n</sub>OSO<sub>3</sub>Na なるアニオン活性剤を少量使用することにより満足すべき結果を得られることが確認出来たのでその報告をする。

#### 2. 未精製 N/G エマルジョン輸送について

##### 2.1 未精製（含酸）N/G-水エマルジョンの安全性をチェックすることの必要性。

NAB 式 N/G 硝化機は少量連続生産方式であり、硝化、分離、洗浄工程の間は何れも不爆化されたエマルジョンによつて連結されているのが 1 つの特長とされているが、本報告に於ける必要上、機構の概要のみを述べる。

硝化用の硫硝酸混酸を駆動力とするインゼクターによりグリセリンを吸入して混酸と混合することによつて硝化反応を行ない、硝化された N/G は廃酸とエマルジョンのまま、デラバル式分離板型遠心分離機に流入

昭和 42 年 3 月 2 日受理

\* 旭化成工業株式会社火薬工場 延岡市水尻町