

N·N'-ビス(2,4,6-トリニトロ-3-グリシドキシフェニル)-エチレンジニトラミンの合成

生沼 仙三^{*1}・椎野 和夫^{*1}

エチレンジアミン(I), 4,6-ジクロロ-1,3-ジニトロベンゼン(II), グリシドール(III) とから N·N'-ビス(2,4,6-トリニトロ-3-グリシドキシフェニル)-エチレンジニトラミン(TGE)を合成した。

アセトン中で(I)と(II)を縮合させて N·N'-ビス(5-クロロ-2,4-ジニトロフェニル)-エチレンジアミンを合成し、ついで、ニトロ化すると N·N'-ビス(5-クロロ-2,4,6-トリニトロフェニル)-エチレンジニトラミンが得られる。これと(III)をアルカリの存在下で反応させた後、酢酸で処理すると TGE が生成する。

TGE は黄色の結晶 (m.p. 約 88°C) であり、熱に対して非常に安定である。落つい試験による衝撃感度は 3 級の火薬 (J I S K-4810-1968) に相当するものであった。

このものは、すでに報告したトリニトロフェニルグリシジルエーテルと類似の構造をしているので、アミン類で処理すると $-OCH_2CH_2O$ がアミノ基で置換されてしまう。このような性質があるので、エポキシ化合物の硬化剤に使用されるジアミン類と縮合させて高分子を作ることは不可能である。しかし、TGE は、反応性の強いエポキシ 2 基を備有しているので、アミン類以外の縮合剤について更に検討することによって、火薬のバインダーとして利用し得る TGE ポリマーが得られることが期待される。

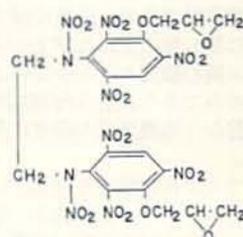
1. 緒 言

ニトロ樹脂をつくることを目的として一連の実験を行ない、そのうち、トリニトロフェニルグリシジルエーテルについてはすでに報告した¹⁾。

このものはアミン類を作用させると $-OCH_2CH_2O$ がアミノ基で置換されてしまうが、その他の縮合剤とはエポキシ化環をとおして反応しそうであり、またルイス酸系の触媒を用いれば、一応は重合するのでニトロ樹脂の原料になり得るものと思われる。だが普通、樹脂として利用されるエポキシ化合物は 1 分子中にエポキシ基が 2 個以上あるものであり、エポキシ基の多い方がより高分子量のものをつくりやすい。

それ故に、本実験では下記の N·N'-ビス(2,4,6-トリニトロ-3-グリシドキシフェニル)-エチレンジニトラミン(TGE と略記する)の合成を試みた。

このものは前報に準じて N·N'-ビス(3-クロロ-2,4,6-トリニトロフェニル)エチレンジニトラミン(N



(TGE)

CT と略記する) とグリシドールから合成したが、原料の NCT についてもくわしい文献がないので、その合成についての実験結果も合せて報告する。

2. 実験および結果

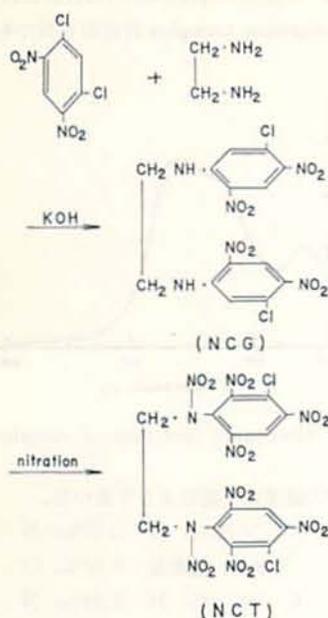
2-1 NCT の合成

NCT に似た構造の化合物にはヘキサニトロジフェニルエチレンジニトラミンがある。これはジニトロクロロベンゼンとエチレンジアミンの縮合物をニトロ化すると得られる²⁾。そこで、NCT は、これに準じて合成した。

昭和46年7月26日受理

*1 東京工業試験所第7部、平塚市新街85

すなわち、4,6-ジクロロ-1,3-ジニトロベンゼンとエチレンジアミンを縮合させて NN'-ビス(3-クロロ-4,6-ジニトロフェニル)-エチレンジアミン(NCGと略記する)をつくり、次いでこれをニトロ化した。



2-1-1 NCGの合成

4,6-ジクロロ-1,3-ジニトロベンゼンは NiEtzki⁴⁾らにしたがつて m-ジクロロベンゼンをニトロ化し、エタノールで精製し、mp. 193°C のものを使用した。エチレンジアミンおよびその他の試薬は1級品をそのまま用いた。

温度計およびかくはん機を付した 200ml のフラスコ中で、4,6-ジクロロ-1,3-ジニトロベンゼン 25g (0.11mol) をアセトン 199ml に溶解し、20°Cの温度に保ち、激しくかくはんしながらエチレンジアミン液を加える。ただし、そのアミン液は塩酸塩 5g (0.038 mol) を水 5ml に溶解し、アセトン 56ml を加えてから冷却下に KOH 8.4g (50%水溶液にする) を添加して調製した。これを加え終えてから 5hr その温度に保ち、かくはんを止めて室温で1夜放置する。生成物は黄色の結晶になって析出する。これを分離、水洗し、アセトンで洗浄後、デシケーター中で減圧乾燥する。

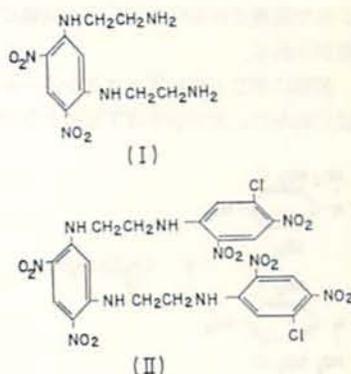
黄色の粉末が 11.5g 得られた。一般の有機溶媒に難溶であり、再結晶できないが、アセトンで洗浄するだけで十分精製された。mp. は 301°C である。

分析の結果は下記のとおりであった。

分析値 C : 36.15%, E : 2.25%, N : 18.19%
 計算値 C : 36.45%, H : 2.19%, N : 18.22%
 ただし、計算値は $C_{14}H_{10}N_6O_5Cl_2$ としてである。

収率はエチレンジアミンに対して 84.7% である。

上記のようにエチレンジアミンに対してジクロロジニトロベンゼンを過剰に用いるとよい結果が得られるが、当モル量づつで反応を行なう場合、純度のよい NCG は得られなかった。これは更に分子量の大きいもの、たとえば下記(I)ののようなものを経て(II)ののような化合物が副生するためであろう。



2-1-2 NCGのニトロ化

一般に使用される濃硫酸と硝酸の混合物、いわゆる混酸でNCGを処理する場合は、ニトロ基がある程度導入されると析出してしまい、それ以上ニトロ化することは困難であった。だが、硝酸だけでニトロ化し、次いで硫酸を加えることにより高収率でNCTが得られた。

ただし、酸の濃度は結果に大きく影響したので、硝酸は試薬1級の発煙硝酸(1.50)比重に過マンガン酸カリウムを加えて放置した後、濃硫酸を加えて減圧下で蒸留して得たほとんど無色(比重1.52)のものを使用した。硫酸(比重1.84)は1級品である。

温度計およびかくはん機を付した内容200mlの三口フラスコ中に硝酸 100ml を入れ、25°Cに保ち、かくはんしながらNCG 11.5g を添加する。発熱は僅かで、所要時間は5~6 min である。かくはんを止めてその温度に1 hr 放置してから逆流冷却器を付し、湯せん上で75°Cに8 hr 加熱する。次いで硫酸 50ml を加え、同温度に3 hr 加熱する。冷却後、大量の氷水中にかけ、生成物を分離し、水で数回洗浄した後、デシケーター中で減圧乾燥する。

その結果、mp. 170~175°Cのほとんど無色に近い結晶が 16g 得られた。ニトロ基がNCGに更に4個導入されたものと仮定すると、その収量はほぼ理論量である。少量のアセトンに溶解し、エチルエーテルを加えると純度のよい結晶が析出する。mp. は 192°C になる。

分析の結果は下記のとおりであり、予期したNCTであると考えられる。

分析値 C : 26.10%, H : 0.97%, N : 21.67%

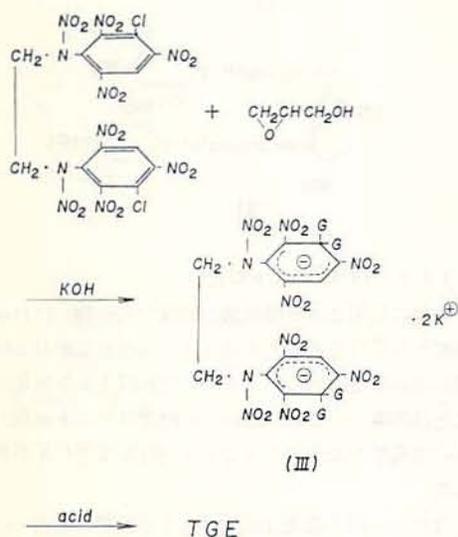
計算値 C : 26.19%, H : 0.94%, N : 21.81%

計算値は $C_{14}H_6N_{10}O_{16}Cl_2$ (NCT) としてである。

2-2 TGE の合成

ο-およびμ-位にニトロ基をもつクロルベンゼンの塩素は、アルカリの存在下でアルコールで処理するとアルコキシ基で置換される³⁾。NCTも同様に反応することが推測される。

そこで、前報に準じてNCTとグリシドールからTGEの合成を試みた。式で示せば下記のようなものである。



ここで、Gは $-OCH_2CH_2CH_2O-$ である。

一般に(III)のような Complex を分解するには、塩酸または硝酸が使用されている。しかし、エポキシ化合物の場合は、エポキシ基と反応してしまい、不適当である。そこでこのような副反応がおこらない酢酸を使い実験した。

2-2-1 Complex(III)の分離

グリシドール 20ml にNCT 3.21g を加え、外部より冷却し、20°C に保ち、かくはんしながら計算量の50% KOH 水溶液を除々に添加する。反応液は Complex 特有の濃赤色になる。200ml の冷水中あけると生成物は、あめ状の粘ちゅう物とコロイド状のこまかい粒子になつて析出する。これを分離し、冷水で洗浄後、次のようにして精製した。すなわち、少量のアセトンに溶解し、大量のエチルエーテル中に投入し、析出する結晶を分離し、エチルエーテルで洗い、デシケーター中で減圧乾燥する。

桃色のこまかい粉末が得られた。示差熱分析を行なった結果、124°C に発熱のピークがあるが、融点に相当する吸熱は認められなかつた。これをアセトンにとかし紫外可視スペクトルを測定した結果、Fig. 1 のように 470mp. に最大の吸収が認められた。これは、いわゆる Meisenheimer Complex 特有のものである^{3),6)}。

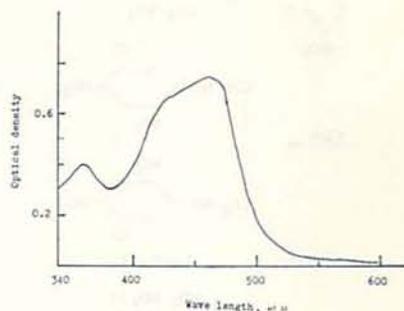


Fig. 1 Absorption spectrum of complex (III)

元素分析の結果は下記のようなであつた。

分析値 C : 31.92%, H : 2.67%, N : 15.10%

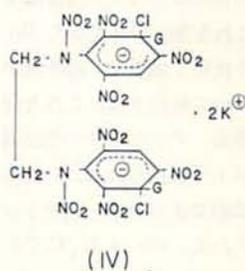
エポキシ酸素量 : 5.67%, Cl : 1.33%

計算値 C : 33.19%, H : 2.79%, N : 14.89%

エポキシ酸素量 : 6.80%, Cl : 0 %

ただし、エポキシ酸素量は、試料を規定濃度の塩酸と反応させ、過剰の塩酸を硝酸銀水溶液で電位差滴定して求めた。

計算値は Complex(III) としてである。この他、反応の際に生成しそうなものには、下記の(IV)またはその塩素が $-OH$ 基で置換されたものなどが考えられるが、分析結果は、それらの値と大分違い、Complex (III) に近い値である。しかし、炭素の分析値は幾分それより小さく、塩素も 1.33% 含まれているので(IV)のようなものが不純物としてまざっているものと思われる。



C : 27.82%, H : 1.87%, Cl : 8.21%

エポキシ酸素量 : 3.71% (TV しての計算値)

主成分は Complex(III) であると考えられる。

2-2-2 Complex(III) より TGE の生成

上記のように、Complex はコロイド状になって析出しているものもあるので、その分離操作がむずかしく、損失が大きい。また加水分解するおそれもある。そこで、ここではこれを分離せずに次のように酢酸で分解した。

NCT, グリシドールおよびアルカリを2-2-1で述べたように反応させ、冷水にかけた後、直ちに酢酸を加えて酸性 (pH3.5) にし、4 hr 放置する。Complex (III) は分解し、黄色に変化する。コロイド状になって析出する生成物は、塩化カリ飽和水溶液を加えて凝縮させ、分離、水洗し、デシケーター中で減圧乾燥する。

このようにして、NCT 3.21g から TGE 2 g が得られた、これを少量のアセトンに溶解し、エチルエーテルを加えて結晶を析出させると mp. 約 88°C のものになる。

分析の結果は下記のとおりであった。

分析値 C : 33.43%, H : 2.45%, N : 19.40%
 エポキシ酸素量 : 4.25%
 計算値 C : 33.53%, H : 2.25%, N : 19.55%
 エポキシ酸素量 : 4.47%

エポキシ酸素量は前述のようにして測定した。計算値は TGE としてである。

収率は NGE に対して 84% である。

2-2-3 TGE の性質

TGE は従来の文献にないものなので、その性質を簡単に記す。

黄色の結晶で、その mp. は約 88°C にあるがはつきりした点を示さない。しかし、元素分析値およびエポキシ酸素量の分析結果は、前記のように TGE としての値とほぼ一致する。赤外吸収スペクトルを測定した結果は、Fig. 2 の A に示したように 862cm⁻¹ にエポキシ基による吸収、1550cm⁻¹ と 1340cm⁻¹ にニトロ基による強い吸収が認められる。

アンモニヤ水およびアミン類で処理すると、トリニトロフェニルグリシジルエーテルと類似の性質を示した。

たとえば、アセトン中でアンモニヤ水で処理すると、mp. 約 270°C の結晶が得られる。赤外吸収スペクトルの測定だけで、この他の分析は行なわなかったが、これによると Fig. 2 の B にみられるようにエポキシ基による吸収が消失し、その代りに 3300~3500cm⁻¹ にアミノ基による吸収が認められる。もしその生成物がエポキシ基にアンモニヤが付加したものであれば、アミノ基の吸収の他に -OH 基の吸収があるはずである。それが無いので -OCH₂CH₂CH₂O 基がアミノ基で置換されていることが推測される。アミン類でも同

様である。

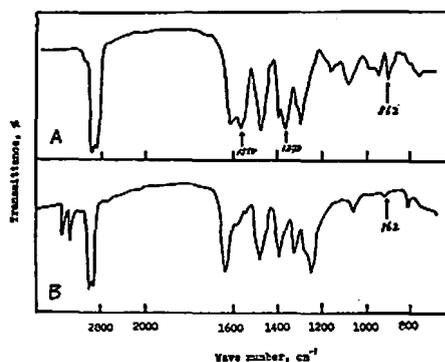


Fig. 2 Infrared spectra

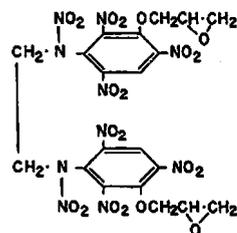
衝撃に対してはかなり鋭感で、落つい重量 5 kg の試験機を用い、J I S K-4810~1968 にしたがって測定した結果、爆発率 1/6 の落高は 10~15cm であつた。これはペントリットの感度に相当するものである。

発火点をクルップの発火点試験機で測定したところ 210~215°C であつた。ただし、投入薬量は 0.04ml、待時間は 4 秒である。

直径 14mm の鉄管に詰めた時は、6 号雷管で爆轟することが認められた。

3. 総括

エチレンジアミンと 4,6-ジクロロ-1,3-ジニトロベンゼンをアセトン中で縮合させて N,N'-ビス (5-クロロ-2,4-ジニトロフェニル)-エチレンジアミンをつくり、これをニトロ化して N,N'-ビス (5-クロロ-2,4,9-トリニトロフェニル)-エチレンジアミンを合成し、次いでこれとグリシドールとをアルカリの存在下で反応させた後、酢酸で処理して下記の N,N'-ビス (2,5,6-トリニトロ-3-グリシドキシフェニル)-エチレンジアミン (TGE) を得た。



(TGE)

黄色の結晶で、mp. は約 88°C である。

潜に対してはかなり安定であるが、衝撃に対しては鋭感であり、その落つい感度は 3 級の火薬に相当するものであつた。

このものは、すでに報告したトリニトロフェニルグリシジルエーテルと類似の構造をしているので、アミン類で処理すると $-OCH_2CH\cdot CH_2O$ がアミノ基で置換されてしまう。したがって、一般にエポキシ化合物の硬化剤に使用されるジアミン類と縮合させて高分子をつくることは不可能である。

TGEは、ニトロ樹脂の原料としてはこのような欠点があるが、爆薬としての性質を持つと同時に反応性の強いエポキシ基が2個あるので、アミン類以外の縮合剤との反応を更に検討することによつては、火薬類のバインダーとして利用し得る樹脂ができるかも知れない。

附記

本研究をまとめるに当り、第7部の水島容二郎第一課長から種々適切な助言を得た。ここに厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 生沼仙三, 推野和夫, 工火協 29, 374 (1967)
- 2) 生沼仙三, 推野和夫, 東工試 65, 52 (1970)
- 3) 推野和夫, 東工試 50, 109 (1955)
- 4) R.NiEtzki, A.Schedler, Ber 30 1666 (1897)
- 5) T.Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosive" Vol.1, p.202 (1964) Pergamen Press, Oxford.
- 6) M.R. Crampton, Adn. Phys. Org. Chem. 7 211 (1969)

Synthesie of N·N'-bis (2·4·6-trinitro-3-glycidoxyphenyl)-ethylene dinitramine

By. Senzo Oinuma and Kazuo Siino

N·N'-bis (2·4·6-trinitro-3-glycidoxyphenyl)-ethylene (TGE) was synthesised from ethylene diamine(I), 4·6-dichloro-1·3-dinitrobenzene(II) and glycidol(III) by following procedure: Condensation of (I) and (II) in acetone gave N·N'-bis (5-chloro-2·4-dinitrophenyl)-ethylene diamine which was subsequently nitrated to yield N·N'-bis (5-chloro-2·4·6-trinitrophenyl)-ethylene dinitamine.

The product was allowed to react with (III) in the presence of alkali and then the reaction mixture was treated with an acetic acid to yield TGE.

TGE is yellow crystl (mp. ca. 88°C) and is fairly stable against heat. Its impact sensitivity by fall hammer test is that of 3rd class explosives (Japanese Industrial Standard K-4810-1968). By treatment an amine the $-OCH_2CH\cdot CH_2O$ group in TGE is easily displaced by the amino group.

Because of this property, the formation of a highly polymerized compound from TGE is impossible by condensation with a diamine which has usually been used as a condensation reagents for epoxy compounds. As TGE has two reactive groups, however, the application of TGE polymers as binders of explosives is supposed to be expectable if the studies about condensation reagents other than amines are developed.

(The Government Chemical Industrial Research Institute, Hiratsuka, Kanagawa Japan)