

- 9) 日野; 火薬協会誌, 8 (1948) 9, 47
- 10) Gawthrop; Shepherd and Perrot, J. Frankl. Inst., 211 (1931), 67
- 11) Laffitte et Phtry; Compt rendus, 191 (1930), 1335
- 12) 同上; Compt. rend., 192 (1931), 744
- 13) R. Becker; Jahresb. VI des Chem. Techn. Reichsanstalt 6 (1927), 97
- 14) Friederich; Zeits. Schiess- u. Sprengst., 28 (1933), 113
- 15) Parisot; Mem. de l'Artill. Francaise, 3 fas. XIII (1939)
- 16) Patry; Combustion et Detonation des Substances Explosives, Paris, (1933), 109~143
- 17) Parisot; 前出
- 18) Payman and Woodhead; Proc. Roy. Soc. A. 163 (1937), 1575
- 19) Payman and Robinson; Safety in Mines Reseach Board, (1926) Paper No. 18
- 20) Payman and Woodhead; Proc. Roy. Soc. A. 163 (1937), 575
- 21) Comey; Report of 7th Int. Cong. Appl. Chem. Vol. 3, p.30
- 22) 清水; 火研報甲第 277 號 (1937)
- 23) 南坊; 火兵學會誌, 31 (1937), 28
- 24) Payman, Woodhead and Titman; Proc. Roy. Soc. A. 148 (1935), 604
- 25) Hubbard and Hodge; J. Chem. Physics. 5 (1937) 978
- 26) Jacob; Zeits. techn. Physik, 4 (1923), 460
- 27) Kühle; rZeits. Phys. Chem., (B), 41 (1938), 199
- 28) Knudsen and Fricke; J. Acous. Soc. America, 12 (1940) 255
- 29) Ishii; Scient. Pap. I. P. C. R. 26 (1935), 201
- 30) Knudsen; J. Acous. Soc. America, 6 (1935), 197 等
- 31) Itterbeck ed Mariëns; Physica, 7 (1940), 938
- 32) Sherrat and Griffiths; Proc. Roy. Soc. London (A) 147 (1934), 292
- 33) Kneser; Ann. Phys 39(1941), 261
- 34) Steil; Zeits. Phys. Chem. (B) 31 (1936), 343
- 35) Teilfair and Pielmeir; Rev. Scient. Instr., 13 (1942), 122
- 36) Kittel; J. Chem. Phys., 14 (1946), 614
- 37) Geiger; Handb. d. Physik. 9 (1926), 417
- 38) Max Trautz; Ann. d. Physik, 15 (1932), 209
- 39) Schames; Phys. Zeits., 29(1928), 91; 32(1932), 16
- 40) Bridgman; Rev. mod. Physics, 7 (1935), 4
- 41) Stuart; Molekülstruktur (1934), Tab. 95, 96

三硝酸テトラグリセリンに就て

(昭和 24 年 6 月 10 日 受理)

齋 藤 耀

(藤澤薬品工業京都研究所)

1 緒 言

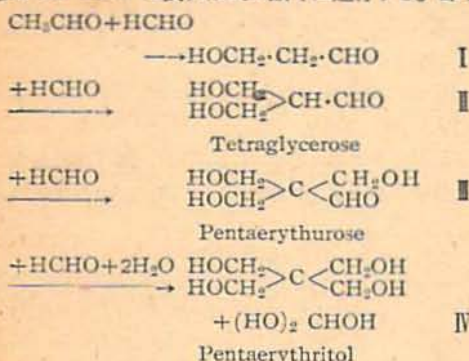
筆者は脂肪族アルコールの硝化反応機構の研究中、四硝酸ペンタエリスリットに類似のテトラグリセリントリナイトレートを得た。四硝酸ペンタエリスリットはペンスリットの名で知られる高性能爆薬で、その原料

*) 本報告を硝化反応に関する研究第 2 報とする。
 當協会誌, 10, (1949) 三硝酸ニトロイソブチルグリセリンに関する研究を硝化反応に関する研究第 1 報とす。本報告要旨は日本薬劑師大會第 2 回學術大會 (昭和 24 年 7 月) に於て講演したものである。

であるペンタエリスリットはアセトアルデヒド 1 モルに對しフォルムアルデヒド 4 モル以上をアルカリの存在下に縮合せしめ、アルカリを除去した後に減壓濃縮して結晶化せしめるものである。市販ペンタエリスリットは融點 180~240° 程度の廣範圍融點を有し融點 260° の純粋なものは再結晶或は四硝酸エステル等の加水分解に由つて得難いものである。此の原因は従来はペンタエリスリットのエーテルであるデペンタエリスリットの混在の爲と考えられたが既往の縮合条件下は斯かるエーテル結合の生成は考えられず、寧ろテトラグリセリンの混在を豫想せしめるものがある (デベ

ンタエリスリット生成に関する反證は次報に詳説する豫定である。

アセトアルデヒドとフォルムアルデヒドとの縮合反應は Mc Leod¹⁾ に依れば次の如くに進行する。即ち



野津、藤井²⁾氏は此の中間體 Pentaerythrose (III) を分離し高壓接觸還元して純粹のペンタエリスリットを定量的に得たが、筆者は此の方法に據り tetraglycerose (II) を還元して tetraglycerin (trimethylol methane) を得て、更に此の硝酸エステルを製した。

II 實驗の部

(1) テトラグリセリンの合成

特許第 153925 (昭 17) の方法に據り合成した (詳細は省略する)。高壓水素添加反應物を濃縮しペンタエリスリットの混在する結晶をアルコール、ベンゾールで分別結晶して融點 178° の新多價アルコール、テトラグリセリン $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ を理論量の 70% の收率で得た。此の結晶をペンタエリスリットと比較すれば表 1 の如くである。

表 1

	テトラグリセリン	ペンタエリスリット
融 點	178°	260°
ベンゾアート	樹脂化する	102~104°
アセテート	75~76°	79~80°
ナイトレート	137°	142°

(2) テトラグリセリンの硝化

硝化は Stettbacher⁴⁾ の方法に據つた。即ち冷却攪拌した比重 1.51 の發煙硝酸 4.5 倍量の中にテトラグリセリン結晶を徐々に加え、一定時間後同量の濃硫酸 (比重 1.84) を注加する。硝化物の分離するのを俟つて水に加えて稀釋し除酸後、冷水、80° 温湯、80°、5% Na₂CO₃ 溶液、温湯、冷水と十分洗滌し粗結晶

はアセトンより再結晶を繰返し混在する少量のペンスリットと分別する。

實驗結果は表 2 の如くである。

即ち純粹なテトラグリセリン (m.p. 176~8°) よりは m.p. 137° のものを得て水蒸降下法に依る分子量測定の結果は 243 で C₄H₇O₃N₃=241 に一致する。m.p. 138~139° の結晶はペンスリットの大部分を除いた三硝酸テトラグリセリンで顯微すれば針狀結晶に少量の盤狀ペンスリットを含有し、入念に再結晶を繰返せば m.p. 137~8° の純粹な三硝酸テトラグリセリンに分別し得る。硝化時間、硝化温度には收率は大きな關係なく、原料結晶純度による影響が大である。硝化温度 25°C 以上では急激な酸化脱硝分解が起る。

表 2

實驗番號	原料融點 (°C)	硝化時間 (時)	硝化最高温度 (°C)	收率 (%)
1	176~8	1.0	15	84
2	180~206	1.5	18	51.3
3	"	2.0	"	48.3
4	190~210	2.5	15	56.9
5	185~210	2.0	23	43.5
6	"	3.0	23	42.2

(3) 三硝酸テトラグリセリンの特性

此の硝酸エステルの火薬學的特性は殆どペンスリットに近似することが豫想される。落錘 (5 kg) 感度は薬量 10 mg で不燃點 14 cm, 完燃點 25 cm 以上で安定である。普通のペンスリットには相當量混在するものでペンスリットの安定度に何らかの影響を及ぼすものと思される。

III 結 論

アセトアルデヒドとフォルムアルデヒドの縮合物を接觸還元して得たテトラグリセリンを硫酸で硝化してペンスリットに類似の 1 新硝酸エステル、三硝酸テトラグリセリン (m.p. 137°) を得た。火薬學的特性は未知であるが原料フォルムアルデヒド量の過剰及硝酸硫酸の節約の點からペンスリットに優る爆發物と思される。

終りに御指導を賜れる恩師野津龍三郎教授に感謝の意を表す。

文 献

- 1) Mc. Leod; Ame. Chem. Jour., 37, 20 (1907)
- 2) 野津、藤井; 特許第 153925 (昭和 17 年)
- 3) 火薬協會誌, 5, 53 (昭和 18 年)
- 4) Stettbacher; Chem. Zentr. II., (1919) 261,