

ニトロフェニルグリシジルエーテル類の合成

生沼仙三・椎野和夫*

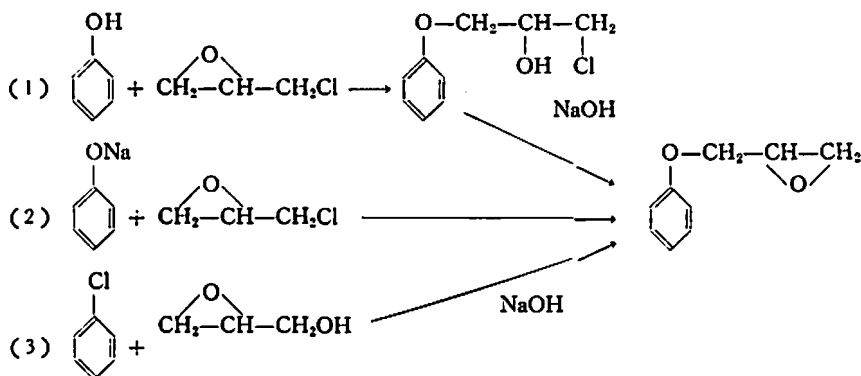
1. まえがき

周知のようにエポキシ化合物は反応性が強く、活性水素のある化合物、例えばアルコール、アミンなどと反応する。また適当な触媒があると重合するので、これらの性質を利用して種々性質の違う樹脂をつくることことができる。したがってニトロ基をもつエポキシ化合物を合成すればニトロ樹脂の原料になり、燃焼性のよいバインダーとして火薬類の成形に利用できよう。

このような考え方で、これまでも燃焼性のよいエポキシ化合物としてグリシドールナイトレイト、エビパークロレイトヒドリンなどの合成¹⁾ または利用²⁾ が試みられている。しかしこれらに比べてより安定度の

大きいと思えるニトロフェニルグリシジルエーテル類の合成は従来あまり行なわれておらず、モノニトロフェニルグリシジルエーテル³⁾ が合成されているのみで、ジニトロおよびトリニトロフェニルグリシジルエーテルのような多くのニトロ基をもつエポキシ化合物は未だ合成されていない。したがって、まずそれらの合成について検討した。

エポキシ合成物の合成にはいくつかの方法があり、例えばフェニルグリシジルエーテルの場合は、一般にフェノールとエピクロルヒドリンから (1) および (2) の方法で合成されているが (3) のような方法も考えられよう。



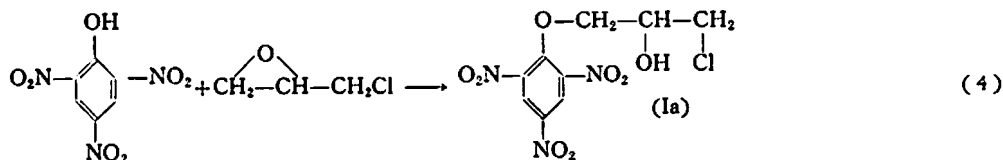
本実験では (1) および (3) 式の方法でニトロフェニルグリシジルエーテル類の合成を試み、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験と結果

2. 1 ニトロフェノール類とエピクロルヒドリンからの合成

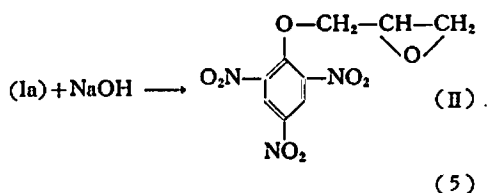
ここでは前記 (1) の方法にしたがってニトロフェニル

グリシジルエーテル類の合成を試みた。例えばトリニトロフェニルグリシジルエーテルの合成は下式のようにピクリン酸とエピクロルヒドリンより 1-クロロ-3-(2,4,6-トリニトロフェノキシ)-2-プロパノール (Ia) (以後トリニトロフェノキシクロルヒドリンと略記する) を合成し、次いで、これをアルカリで処理する実験を試みた。



昭和43年 月 日受理

* 東京工業試験研究所第7部 神奈川県平塚市新宿85



2. 1. 1 ニトロフェノキシクロロヒドリン類の合成

原料の *p*-ニトロおよび 2,4-ジニトロフェノールは市販一級品であり、ピクリン酸は 2,4-ジニトロフェノールを硝酸と硫酸の混酸でニトロ化し、水より再結晶した m.p 120°C のものである。エピクロロヒドリンは市販一純品を蒸留した 117~118°C の留分のものである。

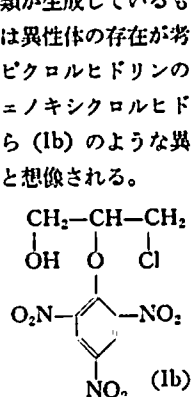
1-クロロ-3-フェノキシ-2-プロパノール(フェノキシクロロヒドリンと略記する)の合成には触媒にピリジン、ヒドラジン塩酸塩¹⁾などが使用されているので、本実験ではこれに準じてピリジンをを用い、下記の方法でニトロフェノキシクロロヒドリン類を合成した。

ニトロフェノール類とエピクロロヒドリンの混合物にピリジンを加え、逆流冷却器を付して湯煎上で加熱する。次に過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で留去し、残渣をクロロホルムに溶解し、濃塩酸を加えてよくしんとうする。水洗後クロロホルムを減圧下で留去すると粘稠な液体が得られる。未反応のニトロフェノール類が大量に存在するときは、生成物を少量のエチルエーテルで抽出し、エーテルを留去する。

生成物はいずれの場合も純粋の状態ととりだせなかつたが、それぞれの生成物をデシケーター中でよく乾燥し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、Fig. 1 にみられるように -OH, -NO₂, -CH₂-に相当する吸収が認められる。

すなわち、いずれも 3500cm⁻¹ 附近に幅広く -OH に相当する吸収が認められ、2850~2960cm⁻¹ に -C-H₂- に相当する吸収が認められる。-NO₂ に相当する吸収は 1510~1540cm⁻¹ と 1340cm⁻¹ にある。

したがって、それぞれ目的としたニトロフェノキシクロロヒドリン類が生成しているものと考えられる。ただし、これには異性体の存在が考えられる。例えばピクリン酸とエピクロロヒドリンの反応生成物は (Ia) のトリニトロフェノキシクロロヒドリンのほかに、従来の文献などから (Ib) のような異性体も存在するのではなかろうかと想像される。



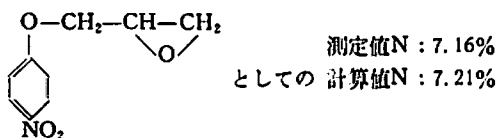
生成した各ニトロフェノキシクロロヒドリン類は常温で水にとけにくい粘稠な液体である。

2. 1. 2 ニトロフェノキシクロロヒドリン類のアルカリ処理

i) *p*-ニトロおよび 2,4-ジニトロフェノキシクロロヒドリンのアルカリ処理

方法は 2.1.1 で得た粗製の *p*-ニトロおよび 2,4-ジニトロフェノキシクロロヒドリン 1/20mol をエタノール 20ml に溶解し、攪拌下に計算量より僅かに過剰の 10N NaOH 水溶液を常温で滴加する。更に 20 min 攪拌した後、反応液を大量の水でうすめ、結晶として分離する生成物をつめて乾燥する。

このようにして *p*-ニトロフェノキシクロロヒドリンからの生成物をエチルエーテルより再結晶すると、m.p 67°C のものが得られる。この m.p は文献値²⁾に一致し、窒素の分析値は下記のものであつた。



したがって、このものは *p*-ニトロフェニルグリシジルエーテルである。

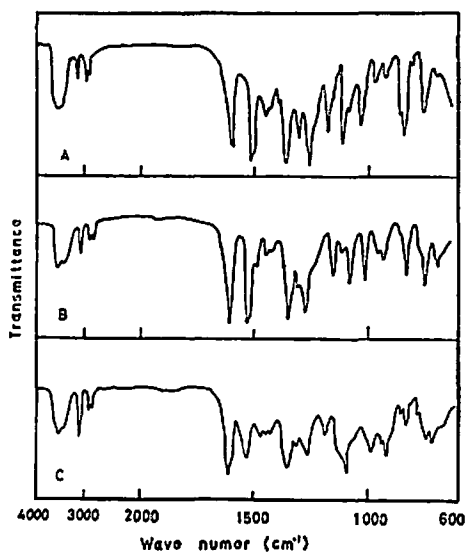
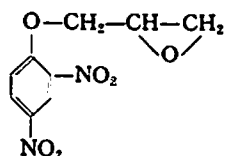


Fig. 1 Infrared spectra

- (A) 1-Chloro-3-(*p*-nitrophenoxy)-2-propanol
 (B) 1-Chloro-3-(2,4-dinitrophenoxy)-2-propanol
 (C) 1-Chloro-3-(2,4,6-trinitrophenoxy)-2-propanol

2.4-ジニトロフェノキシクロロヒドリンからの生成物をエチルエーテルで精製すると m. p 95~98°C の

ものが得られる。その元素分析値は下記のとおりである。



測定値 C : 44.77% H : 3.32% N : 12.01%
 としての 計算値 C : 45.01% H : 3.36% N : 11.67%

赤外吸収スペクトルを測定した結果, Fig. 2 にみられるように 910 cm^{-1} と 810 cm^{-1} にエポキシ環に相

当する吸収が認められる。また塩酸と反応して下式のように, もとのクロロヒドリンに戻る。

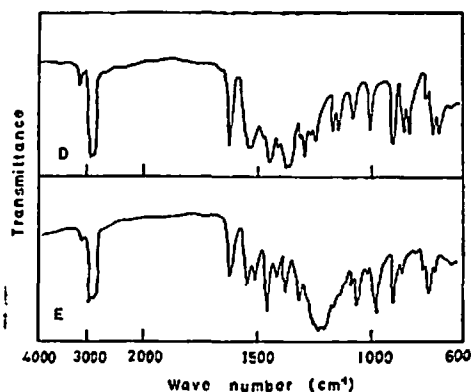
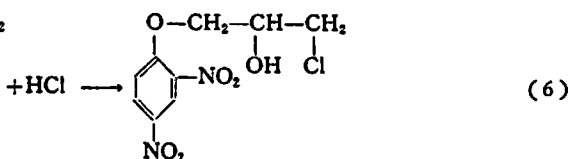
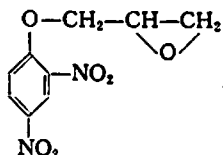


Fig. 2 Infrared spectra

- (D) 2,4-dinitrophenyl glycidylether (Nujol)
 (E) Na-salt of 1-chloro-3-(2,4,6-trinitrophenoxy)-2-propanol(Nujol).

したがって, m. p95~98°C のものは 2.4-ジニトロフェニルグリシジルエーテルである。

ii) 2.4,6-トリニトロフェノキシクロロヒドリンのアルカリ処理

上述の方法でエチルエーテル中で NaOH で処理した。この場合のアルカリを加えると黄色の物質が沈んでくる。これを分離し, アルコールに溶解し, エチルエーテルを加えると m. p227°C のものが得られる。

元素分析値は下記のとおりである。

測定値 C : 31.40% H : 2.01% N : 12.60%

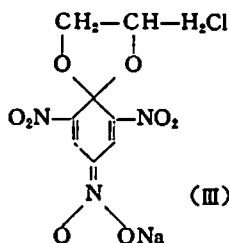
この数値はトリニトロフェニルグリシジルエーテルとは一致しない。しかも分子中に Cl の存在が認められる。

赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示したが, $-\text{NO}_2$ に相当する吸収は, 1530 cm^{-1} , 1295

cm^{-1} に認められ, $-\text{OH}$ に相当する吸収は認められない。

また塩酸および醋酸などで酸性にするとトリニトロフェノキシクロロヒドリンを生成する。

したがって, これらの事実から (III) のような構造のアルカリ塩と考えられる。



このようなキノイド型の構造についてはすでに類似物⁵⁾が知られている。

エチルエーテルの替りにエタノールを溶媒とし, アルカリを加えると m. p 227°C のもののほかに, m. p 78°C の物質が生成する。この元素分析値は下記のとおりであり,

測定値 C : 37.18% H : 2.56% N : 16.30%

アンモニアと反応してピクلاميドを生ずることなどからトリニトロフェネートルである。m. p も文献値とよく一致している。

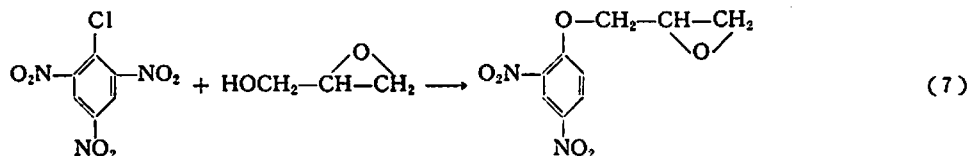
結局, トリニトロフェノキシクロロヒドリンをアルカリで処理しても, このクロロヒドリンは前記 (III) のようなアルカリ塩をつくり, 目的とするトリニトロフェニルグリシジルエーテルは生成しない。

2.2 ピクリルクロライドとグリシドールとの反応

このようにモノニトロおよびジニトロフェニルグリシジルエーテルは 2.1 の方法で合成できたが, トリニ

トロフェニルグリシジルエーテルだけは得ることができなかつたので、ここでは下式の方法でその合成を試

みた。

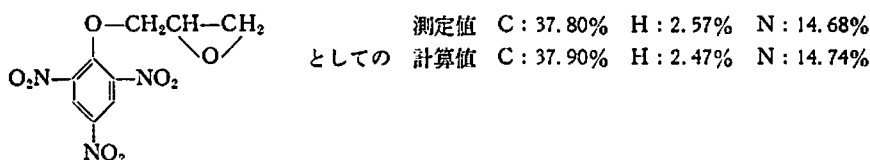


ピクリルクロライドはピクリン酸と五塩化リンより合成した m. p 83°C のものである。グリシドールは市販一級品をそのまま用いた。

方法はピクリルクロライド 24.8g をグリシドール 74g に溶解し、攪拌下に 10N NaOH 水溶液 20ml を徐々に滴加する。アルカリを加えると激しく発熱するので、反応液の温度が 40°C 以上にならないように水で冷却する。反応が終つたならば水でうすめ、希塩酸

で中和すると油状物が析出する。このままの状態しばらく放置するか、またはエチルエーテルを加えて攪拌すれば、油状物は固化する。これを分離、水洗し、次いでエチルエーテルで洗い乾燥する。収量は 13.8g である。この粗製品はベンゼンで再結晶すると m. p 107°C になる。

元素分析値は下記のとおりである。



赤外吸収スペクトルを測定した結果、Fig. 3 にみ

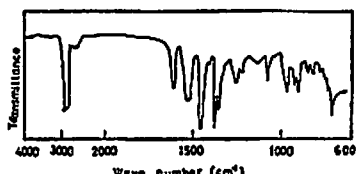


Fig. 3 Infrared spectrum of 2,4,6-trinitrophenyl glycidylether (Nujol)

られるように 905cm⁻¹, 855cm⁻¹ にエポキシ環と思える吸収が認められる。またエポキシ環の有無を塩酸との反応により確めた。すなわち、上記生成物を 40°C の濃塩酸に溶解し、しばらく放置後、大量の水を加え、生成物をエチルエーテルで抽出、よく水洗してエチルエーテルを留去すると粘稠な液体が得られる。デシケーター中でよく乾燥して赤外吸収スペクトルを測

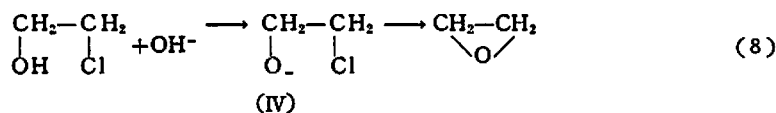
定した結果、Fig 1 に記したトリニトロフェノキシクロルヒドリンに一致した。N 量は 13.06% で、これもトリニトロフェノキシクロルヒドリンの計算値に一致する。

したがって、107°C のものはトリニトロフェニルグリシジルエーテルである。2,4-ジニトロフェニルグリシジルエーテルも同様にして得られる。

3. 考 察

p-ニトロおよび 2,4-ジニトロフェノキシクロルヒドリンからはそれぞれ目的とするグリシジルエーテルは生成するが、トリニトロフェノキシクロルヒドリンからは予期したトリニトロフェニルグリシジルエーテルは生成しなかつた。その理由は次のように説明し得る。

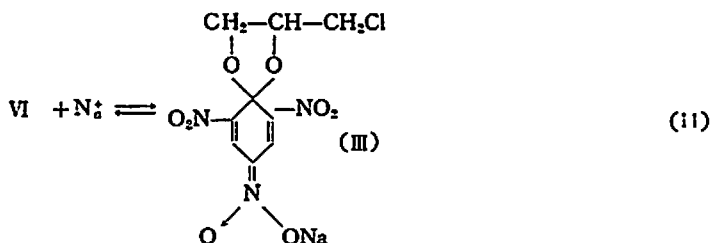
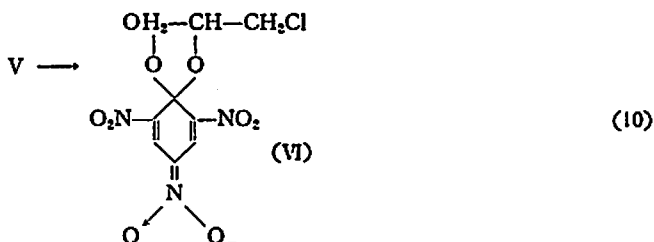
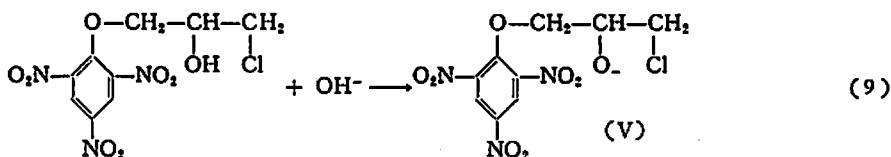
すなわちクロルヒドリンのアルカリ処理によつて、エポキシ環が生成する過程は、



上のようなアルコキシダイオン (IV) が生成し、次いで、分子内求核置換反応でエポキシ環が生成するものと考えられている⁶⁾⁻⁸⁾。

ニトロフェノキシクロルヒドリン類をアルカリ処理する場合も、同じ機構にしたがつて (9) 式 (V) のよ

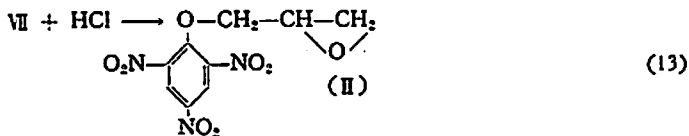
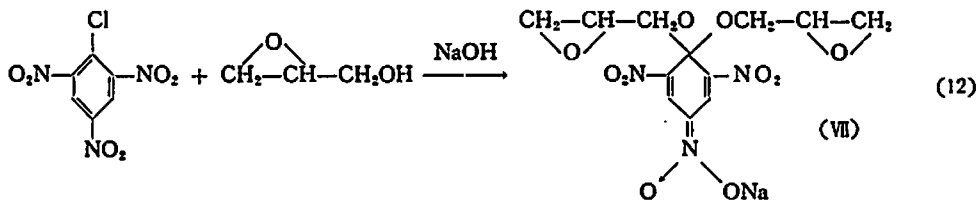
うなアルコキシダイオンを経てエポキシ化合物が生成するものと考えられるが、トリニトロフェノキシクロルヒドリンの場合は、強力な電子吸引性のニトロ基が多いので (10) 式 (VI) のような構造⁹⁾ をとりやすいであろう。



このような理由で、トリニトロフェノキシクロルヒドリンをアルカリ処理しても、トリニトロフェニルグリシジルエーテルは生成しないものと考えられる。

ピクリルクロライドとグリシドールよりトリニトロ

フェニルグリシジルエーテルが生成する反応は、ピクリルクロライドとメタノールとの反応で、トリニトロアニソールができる機構³⁾と同様に考えてよいであろう。



ピクリルクロライドとグリシドールの混合物にアルカリを滴加すると発熱し、反応液は暗赤色になったが、これは水に可溶性(VII)のようなアルカリ塩が生成したためであろう。また上記反応液を水でうすめ、塩酸で中和すれば、トリニトロフェニルグリシジルエーテル(II)が生成する。

4. 総括

燃焼性のよいエポキシ化合物を合成することを目的とし、まずニトロフェニルグリシジルエーテル類を合成した。

p-ニトロ、2,4-ジニトロまたは2,4,6-トリニ

トロフェノールとエピクロルヒドリンとの反応を触媒としてピリジンを用いて行ない、相当する1-クロロ-3-ニトロフェノキシ-2-プロパノール類を合成し、これをアルカリ処理してエポキシ化合物を合成することを試みた。この方法でp-ニトロおよび2,4-ジニトロフェニルグリシジルエーテル類は合成し得るが、更にニトロ基の多い2,4,6-トリニトロフェニルグリシジルエーテルは合成することができなかった。

そこでピクリルクロライドとグリシドールよりトリニトロフェニルグリシジルエーテルの合成を試み、目的を得た。

文 献

- 1) J. Radell, J. W. Connolly, *J. Polymer Sci.*, **48**, 343 (1960)
- 2) 久保田, 酒井, 工業火薬協会誌, **27**, 169 (1966)
- 3) E. R. Marl, *J. Chem. Soc.* 101, 308 (1912)
- 4) W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.* 1589 (1951)
- 5) Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" Vol. 1 p. 545 (1964) Pergamon Press, Oxford.
- 6) R. G. Kadesch, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 46 (1946)
- 7) E. Winstein, H. J. Lucass, *ibid.* **61**, 1576 (1939)
- 8) C. E. Wilson, H. J. Lucass, *ibid.* **58**, 2396 (1936)

Synthesis of Nitrophenyl Glycidyl Ethers

by

S. Oinuma and K. Shiino

Nitrophenyl glycidyl ethers have been prepared in order to obtain the monomers containing nitro-groups. *p*-Nitro- and 2,4-dinitrophenyl glycidyl ethers were obtained by the reaction of corresponding nitrophenols with epichlorohydrin in the presence of pyridine, followed by treating the formed 1-chloro-3-(nitrophenyl)-2-propanols with alkali hydroxide. 2,4,6-trinitrophenyl glycidyl ether, to which the above method was not applicable, could be prepared by adding an aqueous sodium hydroxide solution to the mixture of picryl chloride and glycidol and by subsequent neutralization of the reaction mixture.

ニ ュ ー ス

磁力で錠を開閉するカギ穴のないドアロック

カギ穴の全くないドア・ロックが東洋鉄線（大阪市東成区南本町2）で開発された。これは磁力によつて開閉するのでカギ穴がなく、従来のもののようにこじあける事が出来ずカギの種類をほとんど無限といつてよいくらいにつくる事が出来るなどの特色をもっており、革新的なドア・ロックとされている。

同社は3年前、スイスのバラーガ社から磁力による錠の製造法についての基本特許の実施権を買い、すでに南京錠は工業化しているが、こんどはドア・ロックに応用する事に成功したもので、8月から工業生産をはじめの方針。

原理はマグネット・キーをあてはめるとピンホルダーの中のピンが角度を変えてピンガイド・デイス

クの中の穴にはまり、スピンドルが前方へ回転しながら移動する。（ピンが穴にはまっただけ移動する事になる）ピンガイド・ディスクには、変形みぞがあつて、これがトルク源になっている。同社が試作したものはピンが4つで（穴も4つ）あるが、マジック・キーの磁力でピンの方向・角度を変える機構になっているのでこれらの組合わせで数多くの種類のものができるわけ。

この錠は一般のビル、住宅用のほか、金庫とかロッカー用に利用出来る。同社の計画では一般市販のほか三井物産のあつ錠で某ドア・サッシ・メーカーと協力してこのドア・ロックをつけたドアの大量生産をするという。商品名はマグロックという。

(43.6.20 日刊工業 伊藤功一)