

## ジニトロおよびトリニトロナフトールの鉛塩

連江和夫\* 岡崎一正\*

ナフトールのニトロ誘導体に関する研究報告は少なく、特性値も明確でないので、合成が比較的容易と思われる 2,4-ジニトロ-1-ナフトールと 2,4,5-トリニトロ-1-ナフトールについて数種の鉛塩の合成を試み、その性質を検討した。

鉛塩化は容易で、中性塩と一、二および三塩基性塩が高収率で得られた。いずれも落つい衝撃、摩擦、電気火花に対して極めて鈍感で、50%爆点で比較すると塩基性度が増すにつれて、衝撃感度は低下し、摩擦と電気火花に対しては逆に鋭感となることがわかった。なお、ジニトロナフトールの各鉛塩は、摩擦と電気火花に対しては、鈍感すぎて感度測定ができなかった。

### 1. 緒言

ナフトールのニトロ誘導体については、爆薬としてナフタリンのニトロ誘導体と同様な性質を有するものと推定されるにもかかわらず、ほとんど検討されていないようであるので、本研究では主として 2,4-ジニトロ-1-ナフトール（以下ジニトロナフトールと略記）と 2,4,5-トリニトロ-1-ナフトール（以下トリニトロナフトールと略記）の鉛塩の合成とその性質の把握を目的とする基礎的実験を行ったので、その結果について報告する。

### 2. 実験方法および実験結果

#### 2.1 ジニトロナフトールのニトロ化

ジニトロナフトールは市販品をそのまま用い、トリニトロナフトールは Consden らりの方法に準じて、これを次のようにニトロ化して得た。ジニトロナフトール 5g を少量ずつ氷冷した発煙硝酸 10 ml 中に加えたのち、冷却をやめ室温で氷酢酸 10 ml を加えて約 30 分間攪拌を続け反応を完結させる。静置後ガラスフィルターで濾過し、少量の氷酢酸で洗浄する。沈殿を 15 ml の氷酢酸に加熱溶解させたのち急冷してトリニトロナフトールの細かい黄色針状結晶を得る。副生する 2,4,7-トリニトロ-1-ナフトールは、氷酢酸への溶解性の差から除去される。収量 2g、融点 183℃（文献値 190℃）。元素分析結果を Table 2 に示す。

#### 2.2 鉛塩の合成

水への溶解性の差からジニトロナフトールでは、反

応温度を約 80℃、トリニトロナフトールでは 30~40℃とした以外は、鉛塩の合成法は基本的には同じで、塩基性度に応じて加える水酸化ナトリウムと硝酸鉛の量を調節することで目的とする鉛塩を得た。ジニトロナフトールの鉛塩は  $(C_{10}H_6O_2N_2)_2 \cdot Pb \cdot nPb(OH)_2$ 、トリニトロナフトールのそれは  $(C_{10}H_4O_2N_3)_2 \cdot Pb \cdot nPb(OH)_2$  と推定される。ここで n は  $Pb(OH)_2$  の数（塩基性度）を示し、0~3 である。なお図表中では、ジニトロナフトールを I、その中性塩を  $I_0$ 、一塩基性塩を  $I_1$ 、二塩基性塩を  $I_2$ 、三塩基性塩を  $I_3$  とした。トリニトロナフトールは II とし、その各鉛塩はジニトロナフトールの鉛塩と同様に、 $II_0$ 、 $II_1$ 、 $II_2$ 、 $II_3$  と略記する。

代表例として、ジニトロナフトールとトリニトロナフトールのそれぞれの中性塩と一塩基性塩の合成法について述べる。その他の鉛塩も Table 1 に示す条件により同様な方法で合成した。

#### 2.2.1 ジニトロナフトール系の鉛塩

##### (1) 中性塩 ( $I_0$ )

1 l の 4 つ口フラスコに 3.0 g のジニトロナフトールと 200 ml の水を入れ、水酸化ナトリウムを加え、pH 7~8 としたのち、加熱して液温を 80℃ 以上にすると溶解して暗赤色の溶液となる（これを A 液とする）。この液を約 80℃ に保ち、攪拌しながら 50 ml の水に 4.2 g の硝酸鉛を溶かした水溶液を毎分 1~2 ml の割合で滴下した。

##### (2) 一塩基性塩 ( $I_1$ )

A 液（ただし、水 300 ml にジニトロナフトール

昭和50年10月8日受理

\*防衛大学校化学教室 〒239 横浜町市史水 1-10-20

Table 1 Preparation of lead salts

	I <sub>0</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	II <sub>0</sub>	II <sub>1</sub>	II <sub>2</sub>	II <sub>3</sub>
Di or trinitro-naphthol (g)	3.0 (2)	5.1 (2)	3.0 (2)	5.0 (2)	5.0 (2)	5.0 (2)	5.0 (2)	3.0 (2)
Water (ml)	200	300	200	350	300	300	300	200
pH	7~8				7~8			
NaOH (g)	0 (0)	0.8 (2)	1.0 (4)	2.5 (6)	0 (0)	0.7 (2)	1.4 (4)	1.3 (6)
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	4.2 (1)	6.8 (2)	6.4 (3)	14.6 (4)	3.0 (1)	5.9 (2)	8.9 (3)	7.1 (4)
Reaction temperature (°C)	80				30~40			
Reaction time (min)	30				30			
Yield (g)	4.2	9.0	8.4	14.9	6.3	9.0	11.3	7.4

( ) mole ratio

Table 2 Elementary analysis of lead salts

Element	2,4-Dinitro-1-naphthol				2,4,5-Trinitro-1-naphthol				
	I <sub>0</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	II	II <sub>0</sub>	II <sub>1</sub>	II <sub>2</sub>	II <sub>3</sub>
C (%)	32.7 (35.7)	28.1 (26.3)	19.9 (20.9)	16.6 (17.2)	44.3 (43.0)	29.5 (29.4)	22.7 (23.9)	18.6 (19.3)	15.2 (16.2)
H (%)	1.52 (1.49)	1.48 (1.30)	1.00 (1.22)	0.94 (1.15)	1.67 (1.80)	1.49 (1.04)	1.09 (1.00)	0.94 (0.96)	0.68 (0.94)
N (%)	7.45 (8.32)	5.45 (6.10)	4.47 (4.87)	3.52 (4.01)	15.1 (15.1)	10.3 (11.0)	7.51 (8.36)	6.91 (6.74)	5.21 (5.65)
Pb (%)	32.2 (30.8)	45.9 (45.2)	56.3 (54.0)	60.3 (59.3)		27.1 (27.1)	40.4 (41.2)	51.0 (49.9)	59.4 (55.7)

( ) Theoretical value

5.1 g を溶かしたものを約 80°C に保ち攪拌しながら、50 ml の水に 0.8 g の水酸化ナトリウムまたは 6.8 g の硝酸鉛を溶かした各水溶液を毎分 1~2 ml の割合で滴下した。

### 2.2.2 トリニトロナフトール系の鉛塩

#### (1) 中性塩 (II<sub>0</sub>)

1 l の 4 つ口フラスコに 5.0 g のトリニトロナフトールと 300 ml の水を入れ、水酸化ナトリウムを加えて pH 7~8 とし、約 40°C に加熱すると溶解して紫色の溶液となる (これを B 液とする)。この液を約 40°C に保ち攪拌しながら 50 ml の水に 3 g の硝酸鉛を溶かした水溶液を毎分 1~2 ml の割合で滴下した。

#### (2) 一塩基性塩 (II<sub>1</sub>)

B 液を約 40°C に保ち攪拌しながら、50 ml の水に 0.7 g の水酸化ナトリウムまたは 5.9 g の硝酸鉛を溶かした各水溶液を毎分 1~2 ml の割合で滴下した。

上記いずれの方法においても、後反応を 20~30 分間行い、冷却、静置、濾過し、沈殿を多量の水で洗浄し

たのち、乾燥、粉碎した。

### 2.2.3 元素分析

上記の合成法で得た各鉛塩を元素分析によって同定した。その元素分析結果を Table 2 に示す。各鉛塩とも、推定した理論値とよく一致している。

### 2.2.4 差動走査熱量計による測定

合成したトリニトロナフトール中の不純物の有無を差動走査熱量計 (以下 DSC と略記) で検討した。未精製のもの、酢酸処理したものとの結果を Fig. 1 に示す。2,4,7-トリニトロ-1-ナフトールのものである 140~170°C の吸熱ピークは、酢酸処理後は消えている。

また、塩基性塩の存在を確認するため、水酸化鉛粉末、トリニトロナフトールの中性塩、二塩基性塩、および二塩基性塩の化学組成に相当する量の水酸化鉛粉末を混合した中性塩について DSC で測定した結果を Fig. 2 に示す。210°C 付近に認められる水酸化鉛の吸熱ピークは、混合物では認められるが、合成した鉛

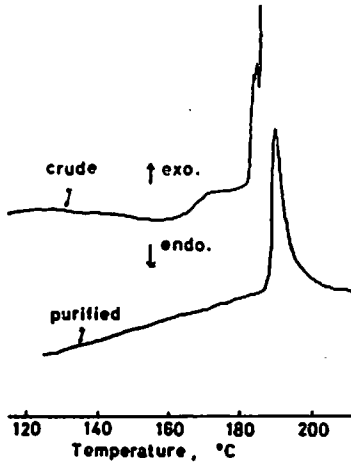


Fig. 1 DSC curves of crude and purified 2,4,5-trinitro-1-naphthol

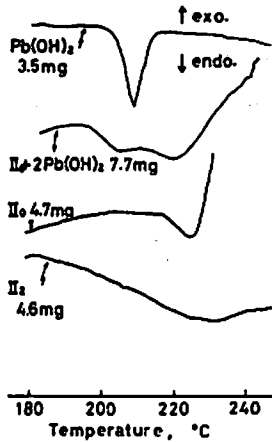


Fig. 2 DSC curves of lead salts

塩には認められない。

### 2.3 感度

合成した各鉛塩について、熱感度試験、落つい筒翠感度試験、摩擦感度試験および電気火花感度試験を行い感度特性を調べた。

#### 2.3.1 感度試験

熱感度はグループ式発火点試験器で、1回の試料量を約5mgとして測定した。Fig. 3にジニトロナフトール系、Fig. 4にトリニトロナフトール系の試験結果を示す。

衝撃感度については、2kgまたは5kg落つい試験機により、50%燃点を得るため、同一落高で連続6回試験するか、またはUD法で試行回数を30として試験し感度曲線を求めた。Fig. 5に2kg落つい、Fig. 6に5kg落ついによる結果を示す。プロットの無いものがU

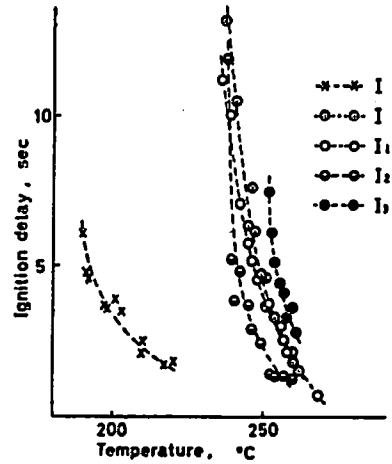


Fig. 3 Ignition delay as a function of temperature

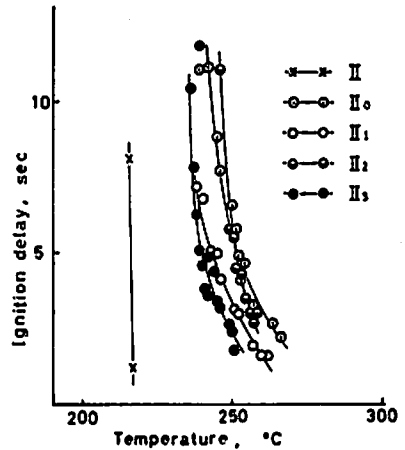


Fig. 4 Ignition delay as a function of temperature

D法による結果である。ジニトロナフトールの中性塩とトリニトロナフトールの一塩基性塩については、比較のため2kgと5kgの両落ついで試験した。

摩擦感度は、BAM式摩擦試験機により、UD法で試行回数を30~60として試験し、感度曲線を求めた。Fig. 7にその結果を示す。ジニトロナフトールの各鉛塩とトリニトロナフトールの中性塩は、36kgの荷重でも不爆であった。

電気火花感度は起爆薬用の装置により測定した。コンデンサー容量(C)を100pFまたは1060pF、印加電圧(V)を8~20kVとして試験した。電極の間隔は2mmとし、内径3mm肉厚1mmの塩化ビニルのチューブに試料約60mm<sup>3</sup>を充てんし、同一エネルギー条件で連続10回試験して発火率を求めた。発火エネルギー

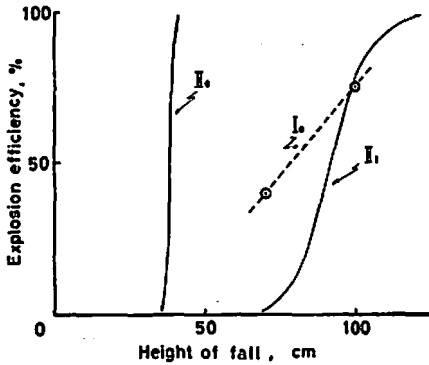


Fig. 5 Impact sensitivity curves (2 kg weight)

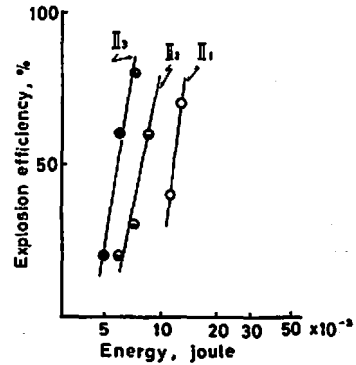


Fig. 8 Electric spark sensitivity

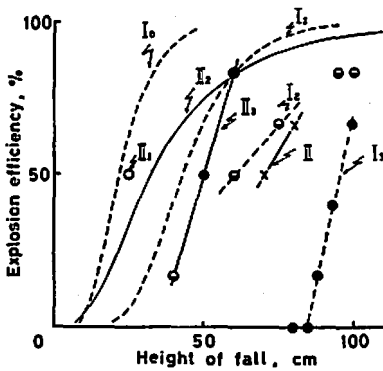


Fig. 6 Impact sensitivity curves (5 kg weight)

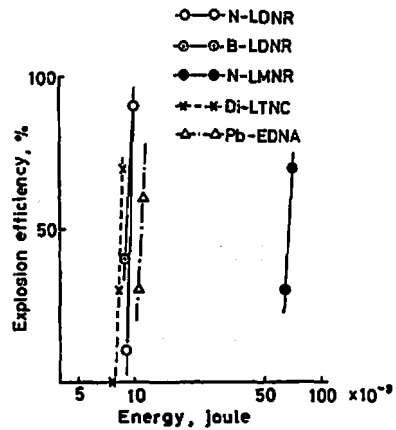


Fig. 9 Electric spark sensitivity

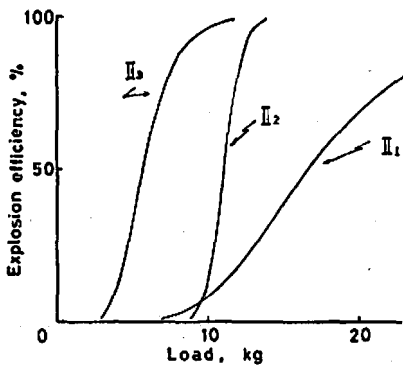


Fig. 7 Friction sensitivity curves

(E) はコンデンサーに充電された電気エネルギーがすべて試料に与えられたとして、 $E = \frac{1}{2} CV^2$  で計算した。

比較のため、当研究室で合成した中性ジニトロソルシン鉛 (N-LDNR)、塩基性ジニトロソルシン鉛

(B-LDNR)、二塩基性トリニトロクロソール鉛 (Di-LTNC)、エチレンジニトリン鉛 (Pb-EDNA) についてもあわせて測定した。Fig. 8 にニトロナフトール系、Fig. 9 にその他の鉛塩の試験結果を示す。

なお、発火点試験の結果から求めた5秒発火点と、落つい衝撃感度、摩擦感度および電気火花感度の各試験で得た50%爆点は Table 3 に示すとおりである。

### 2.3.2 摩擦感度に及ぼす水酸化鉛粉末の影響

トリニトロナフトールの鉛塩に水酸化鉛粉末を混合した場合の摩擦感度を Table 4 に示す。それぞれ二塩基性塩に相当する量の水酸化鉛粉末を混合した中性塩と一塩基性塩は共に鋭感とはなるが、合成した二塩基性塩よりは鈍感である。また、三塩基性塩にさらに水酸化鉛を加えても50%爆点はほとんど変化しない。この結果からも各塩基性塩の存在が推定される。

## 3. 考察

### 3.1 ニトロ化について

発煙硝酸によるトリニトロ化は、容易ではあるが収率が低い。本実験では、2,4,5-トリニトロ-1-ナフト

Table 3 Sensitivity characteristics of lead salts

Species	Ignition temperature at 5 sec point (°C)	50% Initiation point			
		Impact test (cm)		Friction test (kg)	Electric spark (mJ)
		5 kg weight	2 kg weight		
2, 4-Dinitro-1-naphthol	I	192	—	—	—
	I <sub>0</sub>	249	*21.2	78	—
	I <sub>1</sub>	246	*42.4	—	—
	I <sub>2</sub>	241	60	—	—
	I <sub>3</sub>	253	96	—	—
2, 4, 5-Trinitro-1-naphthol	II	216	70	—	—
	II <sub>0</sub>	251	—	*38.2	172 (1/10)
	II <sub>1</sub>	244	25	*91.6	*16.8
	II <sub>2</sub>	251	32.1	—	*11.0
	II <sub>3</sub>	254	50	—	*5.73

\* Up and down method

Table 4 Friction test of mixture

	II <sub>0</sub> +2Pb(OH) <sub>2</sub>	II <sub>1</sub> +Pb(OH) <sub>2</sub>	II <sub>3</sub> +Pb(OH) <sub>2</sub>
50% Initiation point (kg)	19	13.8	5.6

ールの鉛塩を得るために、副生する2, 4, 7-異性体を除去したが、実用化のためには、後者の鉛塩の合成法や性質についても検討する必要がある。

本実験で合成したトリニトロナフトールの融点は文献値より低い、これは純度よりも収量に重点を置き酢酸処理を1回に止めたためと思われる。しかし、元素分析結果は理論値と大差なく、また、DSCによる結果を酢酸処理前後について比較すると、処理後は不純物の存在は無視できる程度とみなされる。

### 3.2 鉛塩化について

鉛塩の構造に関する報告は見当たらないので野中ら<sup>2)</sup>のニトロレゾルシン系鉛塩および吉沢<sup>3)</sup>のニトロクレゾール系鉛塩に関する報告を参考にしてその構造を推定した。各塩基性塩は、水酸化ナトリウムと硝酸鉛をTable 1の( )内に示したモル比に基づいて加えることで、塩基性度を制御して合成した。元素分析結果は理論値と大差がなく、各鉛塩の存在を支持している。

当初は、ニトロナフトール1分子に対し鉛1原子が結合するものと考えて、ニトロナフトールと硝酸鉛を1:1のモル比で反応させて中性塩の合成を試みたが、元素分析結果から前記の化学式のように、ニトロナフトール2分子に鉛1原子が結合していると考えの方が理論値と実験値との差が少なく合理的であることがわ

かった。また、塩基性塩は塩基性度に応じて中性塩に水酸化鉛が1~3分子結合したものと考えた。

塩基性塩は、元素分析だけで成否を判定するには不十分と思われるので、DSCで検討した。Fig. 2で混合物に認められた水酸化鉛の吸熱ピークが合成鉛塩には認められず、また、Table 3および4に示した合成鉛塩と水酸化鉛粉末を混合したものととの摩擦感度の比較によっても塩基性塩の存在が支持される。

### 3.3 感度について

熱感度については、Table 3に示したように、5秒発火点に規則性は見られないようである。

衝撃に対しては著しく鈍感で、起爆薬用の小型落球試験機では感度値が得られず、感度測定には2kgと5kgの落ついを必要とした。

摩擦に対してはモノニトロレゾルシンやジニトロクレゾールの鉛塩と比較すると、トリニトロナフトールの各塩基性塩はやや鈍感であることがわかった。

塩基性度が増すと、衝撃に対しては鈍感になるが、摩擦に対しては逆に鋭感となる。

感度試験での発火音はトリニトロナフトール系の方が強く、また塩基性度が増すにしたがって強くなることが認められた。

電気火花に対しては、トリニトロナフトールの中性塩が著しく鈍感である以外は、ジニトロレゾルシン、

トリニトロクレゾール、エチレンジニトラミンの各鉛塩とほぼ同程度の感度を示し、50%爆点が10 mJ付近にある。なお、ジニトロソルシンの場合は、中性塩と塩基性塩の電気火花に対する感度差はほとんどないが、トリニトロナフトールの場合は、塩基性度が増すと鋭感となっている。

#### 4. 結言

本研究においては、2,4-ジニトロ-1-ナフトールと2,4,5-トリニトロ-1-ナフトールについて、鉛塩の合成を試み、その感度特性を調べた。トリニトロナフトールの収率が低く、大量に合成できなかったために、爆薬としての性質を調べるまでには至らなかったが、衝撃感度試験の結果と試験の際の爆発の様子や、トリニトロナフタリンの性質から類推すると、爆薬として使用できそうである。

鉛塩化は容易に進行し、鉛塩にしても各感度試験結果から非常に鈍感で、取り扱いが容易であることがわかった。

本報のような鉛塩に関する報告は見当たらないようであるので、不備の点も多いが、以後の研究に役立てば幸いである。

終りに、電気火花感度試験に御協力いただいた東京工業試験所第7部の水島容二郎氏、中野義信氏に厚く御礼申し上げる。

#### 文 献

- 1) P. Consden and J. Kenyon, J. C. S., 1591 (1935)
- 2) 野中明範, 岡崎一正, 工火協誌, 31, 326 (1970)
- 3) 同上, 32, 68 (1971)
- 4) 古沢典彦, 工火協誌, 33, 349 (1972)

---

### Lead salts of 2,4-dinitro-1-naphthol and 2,4,5-trinitro-1-naphthol

by K. Hasue and K. Okazaki

This paper presents the results of experimental investigation on the preparation and properties of lead salts of 2,4-dinitro-1-naphthol and 2,4,5-trinitro-1-naphthol.

The sensitivities to heat, impact, friction and electric spark were determined on various species of lead salts which were prepared. The results obtained were summarized and more detailed sensitivity curves for them were shown.

(Department of Chemistry, National Defense Academy, Yokosuka, Japan)