

3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウム合成過程中的縮合反応の研究

呂 春緒*, 呂 早生*, 鄧 愛民*
吳 建洲* 訳

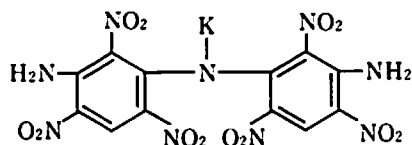
3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウムは今まで報告されていない新しい耐熱爆薬である。この爆発の主な性能を測定した。この爆薬は点火性能と燃焼性能も良く、酸化剤と混合して点火薬として使用する時に有効である。この論文の重点はこの爆薬の合成過程中的縮合反応の検討である。この縮合反応の最適反応条件を研究した。縮合反応の生成物は、同定によって目的とした化合物と同じであることを確認した。

1. 緒 言

耐熱爆薬は良好な熱安定性と高い融点及び低い蒸気圧などの特徴を持っている。

アミノ基を爆薬分子に入れることによってアミノ基の水素とニトロ基(-NO₂)の酸素との間の水素結合がつくられる。分子内の水素結合はこの爆薬の特徴密度(ρ_0)を増加させる。分子間の水素結合は分子間の距離を小さくし、分子間の格子エネルギーを上げる。分子構造が対称な爆薬は同じ種類のほかの爆薬より良い安定性をもっている。これらの法則は芳香族ニトロ化合物にもN-ニトロ化合物にも適用できる¹⁾²⁾³⁾。成塩は爆薬のエネルギーを下げないことを前提に爆薬分解の活性化エネルギーを増加させ、蒸気圧を低めて、融点を大きく上げる。

私たちは上のような観点によって新しい耐熱爆薬-3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウムを合成した。



この爆薬の分子は対称で、アミノ基を含めて、成塩するのでよい耐熱爆薬であることが期待される。

性能を測定することによって、この爆薬はたしかに

良い耐熱爆薬で、酸化剤と混ぜて新しい独特な点火薬をつくり得ることがわかった。

この爆薬は茶褐色の結晶で、融点が334℃で、現在使用されている2,2', 4,4', 6,6'-ヘキサニトロスチルベン(HNS)より18℃高い。

堆積密度: 0.526 g/cm³

溶解性: アセトン, ジメチルホルムアミド, ジメチルスルホキシドによく溶ける。水, エタノール, メタノールにわずかに溶ける。

加水分解安定性: この爆薬は沸騰している水に24時間入れても分解されない。

打撃感度: 10kgの落つい, 25cm落高で, 0.003 gの試料は100%爆発した。

火花感度: 導火線着火試験, 着火率100%。

燃焼の速度: 300mgの試料を用い2000kg/cm²の圧力で, 8mmの長さ, 5mmの直径の柱状爆薬をつくった。この柱状の爆薬の燃焼速度は13s/cmであった。

この爆薬は酸化剤と30/70の比率で混合すると、新しい点火薬をつくり出すことができる。450mgのこの点火薬は2000kg/cm²の圧力で、長さ12mm、直径5mmの柱状爆薬に成型された。このものの燃焼速度は3s/cmであった。この点火薬は理想的な耐熱点火薬である。

3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウムはm-ジニトロ-m-ジクロロベンゼンとm-クロロ-アミノベンゼンを原料として、縮合、アミノ化、ニトロ化及び成塩の反応でつくられる。

2. 3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウムの合成

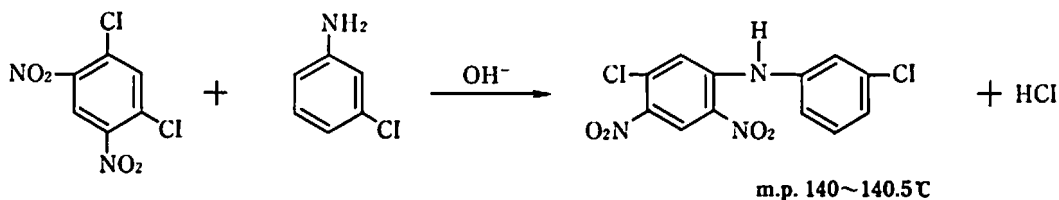
2.1 3, 3'-ジクロロ-2, 4-ジニトロジフェニルアミンの合成(縮合)

1989年10月13日受理

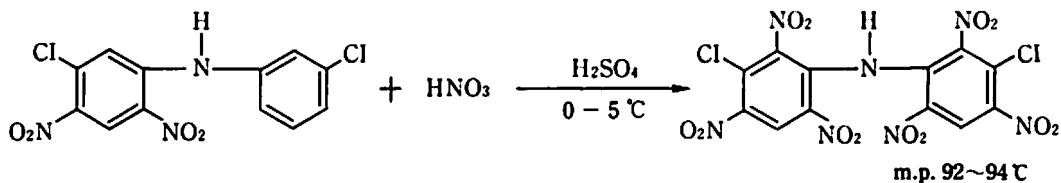
*南京華東工学院化学工程系

中華人民共和国南京市孝陵衛200号

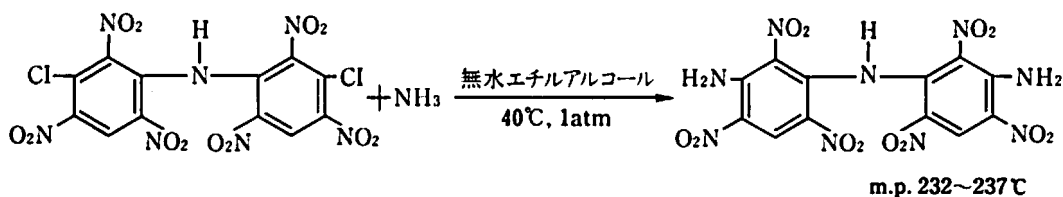
TEL 432444(内線505)



2.2 3, 3'-ジクロロ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンの合成(ニトロ化)



2.3 3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンの合成(アミノ化)



2.4 3, 3'-ジアミノ-2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアンカリウムの合成(成塩)



3. 合成過程中的縮合反応の最適反応条件と生成物の同定

私たちは合成過程中的縮合反応、ニトロ化、アミノ化および成塩反応を研究した。反応温度、反応時間などの反応におよぼす影響を検討した。直交実験計画で反応毎の最適反応条件を確かめた。反応毎の生成物は元素分析、質量分析、NMRなどによって同定し、目的化合物と同じであることを確かめた。

この論文は縮合反応だけをとりあげて、この縮合反応の最適反応条件と生成物の同定について論じた。

文献^{5), 6)}ではUllmann縮合反応及び動力学を研究している。私たちはこの研究とほかの文献⁷⁾⁸⁾を参考にして、より大量の実験によって、最適反応条件を得た。

3.1 3, 3'-ジクロロ-2, 4-ジニトロ-ジフェニルアミン合成の最適反応条件の研究

触媒を2, 4-ジニトロ-ジクロロベンゼンとm-クロロアニリンのエタノール溶液に加えて、一定の温度で反応を行ない、ろ過、洗浄、乾燥を経て生成物を得た。反応に影響する因子は反応温度、反応時間、触媒の種類及び結晶方法である。

3.1.1 反応温度の影響

Table 1 に反応温度の収率におよぼす影響を示す。反応温度が高いほど収率が高くなる傾向を示した。反応の触媒はCH₃COONa (1 g)である。

3.1.2 反応時間の影響

Table 2 に反応時間の収率におよぼす影響を示す。反応時間が長いほど、収率は高く、生成物の融点も高くなる傾向を示した。

反応の触媒はNaCO₃ (1 g) で反応温度は70°Cであった。

3.1.3 触媒の影響

触媒が反応におよぼす影響の原因は二つあると思われる。一つは反応過程で生成したHClを除くことであり、もう一つは反応の活性化エネルギーを下げることである。私たちの研究において、反応の触媒として用いたアルカリはHClを除く作用だけを起こして、反応の活性化エネルギーを下げるものではない。また触媒としてのアルカリは適当な強さが必要である。あまり強いアルカリは2, 4-ジニトロ-m-ジクロロベンゼンと反応してしまい、あまり弱いアルカリはHCl

Table 1 Effects of reaction temperature

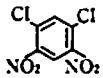
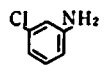
RUN	 (g)	 (ml)	CH ₃ CH ₂ OH (ml)	Temp (°C)	Time (h)	m.p. (°C)	Yield (%)
1	5	2.5	160	75	2	140—143	57.8
2	5	2.5	160	70	2	140—143	44.9
3	5	2.5	160	60	2	141—144	40.6
4	5	2.5	160	55	2	141—144	33.2
5	5	2.5	160	40	2	141—144	12.5
6	5	2.5	160	30	2	140—142	4.9

Table 2 Effects of reaction time

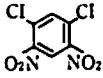
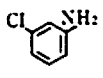
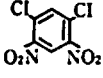
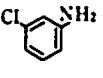

RUN	 (g)	 (ml)	CH ₃ CH ₂ OH (ml)	Time (h)	m.p. (°C)	Yield (%)
1	5	2.5	160	2	140—143	57.8
2	5	2.5	160	2	140—143	44.9
3	5	2.5	160	2	141—144	40.6
4	5	2.5	160	2	141—144	33.2
5	5	2.5	160	2	141—144	12.5

Table 3 Effects of various catalysts

RUN	 (g)	 (ml)	CH ₃ CH ₂ OH (ml)	Catalysts	Temp (°C)	Time (h)	m.p. (°C)	Yield (%)
1	5	2.5	160	CH ₃ COONa 1.73(g)	75	2	140—143	57.8
2	5	2.5	160	NaHCO ₃ 1.73(g)	70	2	140—143	44.9
3	5	2.5	160	Na ₂ CO ₃ 1.12(g)	60	2	141—144	40.6
4	5	2.5	160	NaOH 0.86(g)	55	2	141—144	33.2
5	5	2.5	160	CaO 0.50(g)	40	2	141—144	12.5
6	5	2.5	160	 1.70(ml)	30	2	140—142	4.9
7	5	2.5	160	Mg(CO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O 2.56(g)	30	2	140—142	4.9

を除去できない。

Table 3に種々の触媒を用いた場合の収率を示す。使用した触媒量は最適量である。NaOHを触媒として用いた場合にはあまり強いアルカリなので、収率は

低く、生成物の融点も低い。Mg(CO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂Oを触媒として用いた場合が収率はいちばん高く、融点もいちばん高かった。

3.1.4 種々の温度での触媒の影響

Table 4 Effects of catalysts at different temperature (2hr).



Run	 (g)	 (ml)	Temp (°C)	Na ₂ CO ₃		CH ₃ COONa		Mg(CO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O	
				mp (°C)	Yield (%)	mp (°C)	Yield (%)	mp (°C)	Yield (%)
1	5	2.5	75	139—141	41.9	140—143	57.8	139—143	59.2
2	5	2.5	70	140—143	40.4	140—143	44.9	140—144	47.7
3	5	2.5	60	140—144	37.5	141—144	40.6	140—143	39.0
4	5	2.5	55	140—143	24.5	141—144	33.2	139—142	34.6
5	5	2.5	40	140—142	13.0	141—144	12.5	140—142	31.8

Table 5 Effects of crystallization method



Run	 (g)	 (ml)	CH ₃ CH ₂ OH (ml)	Temp (°C)	mp (°C)	Crystallization method
1	5	2.5	150	75	84—104	Crystallization in cold water
2	5	2.5	150	75	85—90	Crystallization in cold water
3	5	2.5	150	75	85—124	Crystallization in cold water
4	5	2.5	150	75	140—141	Crystallization in reaction solution
5	5	2.5	150	75	140—141	Crystallization in reaction solution

Table 6 Data of mass spectrometry

	M	M+1	M+2	M+3	M+4	M+5
m/e	327	328	329	330	331	332
Relative intensity of experimental values	100%	14.30%	65.60%	9.20%	11.00%	1.40%
Relative intensity of calculated values	100%	13.47%	65.50%	8.64%	10.75%	1.28%

Table 4 に種々の温度で触媒を用いた場合の収率及び生成物の融点を示す。どの温度でも Mg(CO₃)·Mg(OH)₂·5H₂O が触媒として最も有効で、75°C の反応温度で収率がいちばん高かった。

3.1.5 結晶方法の影響

Table 5 に二つの結晶方法を用いた場合の生成物の融点を示す。直接結晶化のほうは冷たい水を加えて結晶化する場合より生成物の融点が高い。

3.2 3, 3'-ジクロロ-2, 4-ジニトロジフェニルアミン合成の最適反応条件

10g の 2, 4-ジニトロ-m-ジクロロベンゼンと 2g の触媒を 250ml の三つろフラスコに入れ、160ml のエタノールを加えて、加熱溶解させて、5ml の m-ク

ロアニリンを含む 30ml のエタノール溶液を加えた。この反応溶液を水浴で沸騰するまで加熱して、4時間還流して、加熱を停止した。12時間置いて、ろ過して、30ml のエタノールで 3 回洗ってから、30ml の水で 3 回洗って、乾燥して、生成物を得た。生成物の収率は 75% 以上で、融点は 140.0—140.5°C であった。

3.3 3, 3'-ジクロロ-2, 4-ジニトロジフェニルアミンの同定

上のような縮合反応でつくる生成物は精製した後、NMR、元素分析、質量分析などの方法で同定した。結果は次に示す。

3.3.1 NMR 分析

$\delta_1 = 9$ ppm $\delta_2 = 7.1 \sim 7.5$ ppm

$\delta_1 : \delta_2 = 1 : 6$ (面積比)

δ_1 は二N-Hの水素の化学シフトで、 δ_2 はベンゼン環の水素の化学シフトである。この結果は目的とした生成物のNMRと同じである。

3.3.2 元素分析

分析値: C 43.67%, H 2.10%, N 12.03%

計算値: C 43.92%, H 2.13%, N 12.80%

3.3.3 質量分析

質量分析の結果はTable 6に示す。

上のようなNMR, 元素分析, 質量分析によって、この縮合反応の生成物は目的とした化合物と同じであることを確認した。

文 献

1) M.D.Coburn, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.,

25, 68 (1986)

2) T. Urbanski, Chem. and Technol. of Expl., Vol.4 (1984) Warszawa

3) 呂春緒, 『耐熱爆薬合成理論及実践』, (1986) 華東工学院

4) 呂春緒, 未発表データ

5) T. D. Tuong, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol.43, 1763 (1970)

6) T. D. Tuong, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol.44, 765 (1971)

7) M.D.Coburn, U.S.P.3414570 (1968)

8) M.D.Coburn, U.S.P.3678061 (1972)

Research on Condensation Reaction in Synthesis in Potassium

3, 3' -diamino -2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitro diphenylamide

by Lu chun-Xu* Lu Zhao-Seng* and Deng Ai-ming*

Potassium 3, 3' - diamino -2, 2', 4, 4', 6, 6' - hexanitro diphenylamide is a new kind of heat resistant explosive, which has not yet been reported in the literatures. Main properties of the explosive were tested. It is possessed of fine properties of ignition and burning.

It's use as complex ignition agent has brought about good results.

Condensation reaction of the explosive synthesis is mainly discussed in this paper. The best technological conditions of condensation reaction and the structure of the product have been thoroughly studied. It is shown that product of condensation reaction was confirmed as the design compound.

(*Chemical Engineering Department, East China Institute of Technology, 200 Xiao Ling Wei, Nanjing China.)