

## ニトロアジドベンゼン類に関する研究

## 第I報 ニトロアジドベンゼン類の合成法

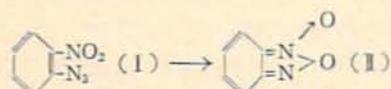
(昭和33年1月18日 受理)

難波桂芳・山下忠孝

(東京大学工学部 火薬学教室)

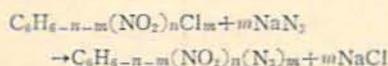
## I. 緒 言

ニトロ基とアジド基とがベンゼン核の中でオルトの位置に存在する *o*-ニトロアジドベンゼン (I) の誘導体は加熱により窒素を放つて分解しベンツフロキサン (II) の誘導体となる。<sup>1) 2) 3) 4)</sup>



これらの誘導体の内これまでに火薬方面に知られたものとしては前者では 2,4,6-トリニトロ-1-アジドベンゼン及び 2,4,6-トリニトロ-1,3,5-トリアジドベンゼン<sup>4)</sup>、後者ではかつて *m*-ジニトロ-*o*-ジニトロベンゼンと称せられた 4,6-ジニトロ-1,2-ベンツフロキサンがあり、これらはいずれも起爆薬としての性質を管管に利用されたことがある。実際利用についての試みはこれだけであるが合成反応の速度に対する置換基の影響とか、これらの化合物の構造とかについては興味があるので一連の関係化合物を合成してそれらの合成反応や反応生成物の性質などを調べてみようと考えた。以下にその実験結果を報告する。

ニトロアジドベンゼン類合成の最も一般的な方法はニトロクロルベンゼン類とアジ化ソーダとの反応によるもので、この反応の一般式は次の如く表す事が出来る。



但し  $m=1\sim 3$  (1,3,5-位),  $n=1\sim 3$  (2,4,6-位) この一般式に基いて,  $m=1\sim 3$ ,  $n=1\sim 3$  の種々なるニトロクロルベンゼン類を合成し, これらを用いて相当するニトロアジドベンゼン類の合成法を検討した。

用いたニトロクロルベンゼン類及び合成したニトロアジドベンゼン類は次表(次頁参照)に示した。

## II. ニトロクロルベンゼン類の合成

1. *o*-N. Cl. B., *p*-N. Cl. B. 及び T. N. Cl. B. は市販品を精製して夫々沸点 240~242°, 融点 82°, 及び融点 83° のものを使用した。

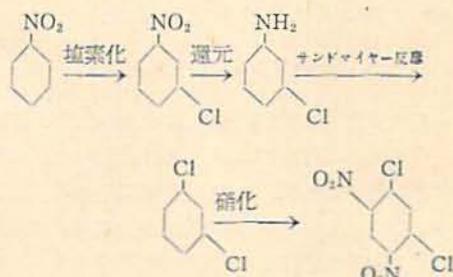
2. D. N. Cl. B.:—D. N. Cl. B. の工業製品には, 2,6-異性体が混入しているので純粋な 2,4-体を得るために *p*-N. Cl. B. を硝化した。

硝化: 混酸組成.  $\text{HNO}_3$ ; 31.0%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 66.0%,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3.0%

倍量, 3.3倍(重量比)。温度, 93~96°。時間, 1時間。

生成物をメタノールより再結晶し融点 52.0° の 2,4-D. N. Cl. B. を得た。

3. D. N. D. Cl. B.:—ニトロベンゼンより出発して次の行程で合成した。



i) ニトロベンゼンの植葉化<sup>5)</sup>。ニトロベンゼン及びその少量の三塩化アンチモン(III)の混合液に 100~120° で約 8 時間乾燥植葉ガスを通す。反応液を稀硫酸(残存植葉アンチモンを溶解), 稀アルカリ及び温水の順

m	n	ニトロクロルベンゼン	ニトロアジドベンゼン
1	1	<i>o</i> -ニトロクロルベンゼン ( <i>o</i> -N.Cl.B.) 	<i>o</i> -ニトロアジドベンゼン ( <i>o</i> -N.Az.B.) 
1	1	<i>p</i> -ニトロクロルベンゼン ( <i>p</i> -N.Cl.B.) 	<i>p</i> -ニトロアジドベンゼン ( <i>p</i> -N.Az.B.) 
1	2	2,4-ジニトロ-1-クロル ベンゼン (D.N.Cl.B.) 	2,4-ジニトロ-1-アジド ベンゼン (D.N.Az.B.) 
1	3	2,4,6-トリニトロ-1- クロルベンゼン (T.N.Cl.B.) 	2,4,6-トリニトロ-1- アジドベンゼン (T.N.Az.B.) 
2	2	4,6-ジニトロ-1,3- ジクロルベンゼン (D.N.D.Cl.B.) 	4,6-ジニトロ-1,3- ジアジドベンゼン (D.N.D.Az.B.) 
2	3	2,4,6-トリニトロ-1,3- ジクロルベンゼン (T.N.D.Cl.B.) 	2,4,6-トリニトロ-1,3- ジアジドベンゼン (T.N.D.Az.B.) 
3	2	2,4-ジニトロ-1,3,5- トリクロルベンゼン (D.N.T.Cl.B.) 	2,4-ジニトロ-1,3,5- トリアジドベンゼン (D.N.T.Az.B.) 
3	3	2,4,6-トリニトロ-1,3,5- トリクロルベンゼン (T.N.T.Cl.B.) 	2,4,6-トリニトロ-1,3,5- トリアジドベンゼン (T.N.T.Az.B.) 

に洗い、CaCl<sub>2</sub>を加えて乾燥する。これを蒸溜すると232~242°の溜分が理論量の80%収率で得られる。

ii) *m*-ニトロクロルベンゼンの還元<sup>7)</sup>。*m*-N.Cl.B. 75g, 鉄粉 180g, 熱湯 200cc 及び濃塩酸 15cc を還流冷却器付のフラスコにとり、更に 75g の N.Cl.B. を滴下 90~95° で約 5 時間攪拌する。N.Cl.B. 臭が消失したら加熱をやめそのまま水蒸気蒸溜し粒状炭酸カリを加えて乾燥後再蒸溜する。225~232° の溜分が 75% 収率でえられる。更に精製するには塩酸を加えて可溶性塩とし水にとかし未反応油分を分離しアルカ

リで分解する。

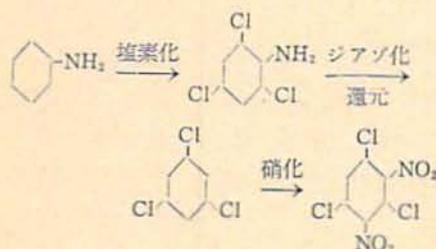
iii) *m*-ジクロルベンゼンの合成<sup>7)</sup>。濃塩酸 270g, 水 270g を還流冷却器付フラスコにとり、塩化第一銅 40g を加え、次に *m*-クロルアニリン 50g を加え加熱してとくす。これに 27g の亜硝酸ソーダを 80cc の水に溶かした溶液を徐々に滴下する。2~3 時間攪拌後水蒸気蒸溜し CaCl<sub>2</sub> で乾燥し再蒸溜する。収率は 44%, 沸点は 170~173°。

iv) 硝化<sup>8)</sup>。HNO<sub>3</sub>, 32.3%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 55.7%; SO<sub>2</sub>, 12.0% の組成の混酸を *m*-ジクロルベンゼンの 15 倍量

用い、95~98°で5時間加熱し冷却後多量の水水中に投入し沈澱を濾過風乾する。収率約37%。エタノールより再結晶すると融点100~102°のD.N.D.Cl.B.がえられる。

4. T.N.D.Cl.B.<sup>11)</sup>:—D.N.D.Cl.B.を20倍量の混酸(HNO<sub>3</sub>, 31.7%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 57.6%; SO<sub>3</sub>, 10.7%)を用い約6時間加熱煮沸(~110°)させる。冷却後多量の水中で稀釈し析出する沈澱を濾過風乾する。収率約75%。エタノールより再結晶すると融点125~127°の黄白色の針状結晶がえられる。

5. D.N.T.Cl.B.:—アニリンより出発して次の行程で合成した。



i) アニリンの塩素化。アニリンを20倍量のクロロホルムにとかし流水冷却しつつ乾燥塩素ガスを6~10時間通ずる。塩素ガスが多量に排出されるようになったら通気をやめる。この間多量の黒色沈澱物が液中に生じ通気管がつまるから攪拌は十分激しく行い又通気管を液中に深く入れない様にする。生成物を吸引濾過しそのまま風乾する。トリクロルアニリンは水溶性の塩酸塩となっており空气中で塩酸ガスを放出しつつ分解し不溶性のトリクロルアニリンになる。その後副生している塩酸アニリンを除くため十分水洗し乾燥する。エタノールで再結晶すると融点75°のトリクロルアニリンが36%収率でえられる。

ii) 1,3,5-トリクロルベンゼンの合成<sup>12)</sup>。トリクロルアニリン 30g, エタノール 400cc の溶液を逆流冷却器付のフラスコにとり冷却攪拌しつつこれに16ccの濃硫酸を流下する。次に亜硝酸ソーダ 16g を一度に加え室温で数時間攪拌する。湯煎上で3~4時間加熱煮沸し冷却する。この溶液をそのまま蒸溜するとトリクロルベンゼンがエタノールと共に溜出するから水でうすめると殆ど純粋な無色針状の結晶がえられる。収率約75%, 融点61~64°。

iii) 硝化。HNO<sub>3</sub>, 65.5%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 33.5%; H<sub>2</sub>O, 1.0%なる組成の混酸をトリクロルベンゼンの11倍量用い25°で1時間硝化し水中に投入する。収率約93%, エタノール再結晶, 融点132~132.5°。

6. T.N.T.Cl.B.<sup>13)</sup>:—D.N.T.Cl.B.を50倍の混酸(HNO<sub>3</sub>, 38.8%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 51.5%; SO<sub>3</sub>, 9.7%)を用い沸騰状態(110°)で数時間硝化する。収率約85%。エタノールより再結晶すると融点189°のT.N.T.Cl.B.がえられる。

### III. ニトロアジドベンゼン類の合成

1. o-N.Az.B.:—o-N.Cl.B.とアジ化ソーダをモル比1:1に保ちメタノール, エタノール, アセトン及びジオキサン等の水溶性溶媒の水溶液中で何れも10時間以上加熱還流させたがo-N.Cl.B.が未変化のまま回収された。この結果この方法では常圧での合成が困難である事が推定されたので以下の如き別法<sup>14)</sup>により合成した。

o-ニトロアニリン 28g, 水 80cc 及び濃塩酸 45cc をフラスコにとり寒剤冷却で0~-5°に保ち, 亜硝酸ソーダ 14.5g を50ccの水にとかした溶液を滴下し更にこの温度で1時間攪拌し不溶解分を濾過する。この溶液にアジ化ソーダ 13g を50ccの水にとかした溶液を加える。10~20分でN<sub>2</sub>ガスの発生が終るから生成物を濾過風乾する。収率94~97%, 融点52~55°。

2. p-N.Az.B.:—o-N.Az.B.と全く同様な方法でp-N.Cl.B.より合成した<sup>1)</sup>。

3. D.N.Az.B.:—D.N.Cl.B.とNaN<sub>3</sub>のモル比を1:1に保ち溶媒及び温度の影響を調べた。溶媒としては水に難溶性のD.N.Cl.B.と, 有機溶媒に不溶で水溶性のアジ化ソーダの両者共通の80~90% (vol.) アルコール (CH<sub>3</sub>OH 又は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 水溶液が適当であつた。反応温度は0~80°に渡って試みたが45~50°が最適で, これ以下及び以上の温度では生成物が何れも油状又は低融点物であつた。恐らく前者では未反応のD.N.Cl.B.が, 後者ではD.N.Az.B.の分解物が混入するためと考えられる。その結果合成法として次の条件を採用した。

D.N.Cl.B.とNaN<sub>3</sub>をモル比1:1にし, 20倍の80%メタノール水溶液にとかし45~50°で1時間攪拌する。5~6°迄冷却するとD.N.Az.B.が殆ど純粋に沈澱する。融点61°(分解)。収率約65%。濾液を水で稀釈すると更に粗D.N.Az.B.が沈澱する。

4. T.N.Az.B.<sup>15)</sup>:—均一反応にするためには同じく80~90% (vol.) アルコール水溶液溶媒が適当であるが反応速度が非常に速いから水中でも反応する。

等モルのT.N.Cl.B.とNaN<sub>3</sub>を20倍の80~90% (vol.) メタノールにとかすと直ちに黄色の柱状結晶が析出するから室温で更に10~20分攪拌し結晶を濾過

風乾する。殆ど純粋な融点  $91\sim 93^\circ$  の T.N.Az.B. が 70% 収率でえられ濃液からも尚多少の粗生成物がえられる。

5. D.N.D.Az.B.:—90% (vol.) メタノール水溶液中で D.N.D.Cl.B. 1 モルに対し  $\text{NaN}_3$  2 モルを用い  $50^\circ$  で 1 時間攪拌する。水で稀釈すると生成物が沈澱するから濃過風乾する。収率 80~90%, エタノールより再結晶すると融点  $78^\circ$  (分解)。

6. T.N.D.Az.B.:—90% メタノール水溶液溶液中で容易に反応する。収率 80~90%, 融点  $90^\circ$  (分解)。

7. D.N.D.Az.B.:—90% メタノール水溶液中で D.N.T.Cl.B. 1 モルに対し  $\text{NaN}_3$  3 モルを用い  $50^\circ$  で約 1 時間攪拌した生成物の赤外吸収スペクトル (後に報告する) から反応が多少は進んでいる事が知られた。

8. T.N.T.Az.B.:—T.N.T.Cl.B. の低溶解度のため 90% メタノール水溶液を 50 倍用い, T.N.T.Cl.B. 1 モルに対し  $\text{NaN}_3$  3 モルを用い  $50^\circ$  で 1 時間攪拌する。融点  $130^\circ$  (分解)。

#### IV. 考 察

$m=1\sim 3$ ,  $n=1\sim 3$  の 8 ケの場合についてニトロクロルベンゼンとアジ化ソーダとの反応を検討したが, モノクロル化合物, ジクロル化合物及びトリクロル化合物の何れの場合にもニトロ基の数の多い程反応が容易に進行する。即ち反応性の順は

モノニトロ < ジニトロ < トリニトロ

ニトロ基による活性化はこれらの反応が, ニトロクロルベンゼン類と  $\text{OH}^-$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  等との反応の場合と同じく求核的置換反応で

ある事を示している。

本研究の一部は原田郁雄氏が卒業研究 (昭和 27 年) として実施した。(昭和 31 年 11 月 22 日工業火薬協会西部支部研究発表会に於て発表した)。

#### 文 献

- 1) P. A. S. Smith and J. H. Boyer: *Org. Syn.* **31**, 14 (1951).
- 2) E. Schrader: *Ber.* **50**, 777 (1917).
- 3) P. Drost: *Ann.* **307**, 49 (1899).
- 4) R. J. Gaughran, J. P. Picard and J. V. R. Kaufman: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2233 (1954).
- 5) T. L. Davis: "Chem. of Powder and Explosives" p. 436.
- 6) F. Beilstein and Kurbatow: *Ann.* **182**, 102 (1876).
- 7) N. V. Sidgwick, and H. E. Rubie: *J. Chem. Soc.* **1921**, 1013.
- 8) C. Haeussermann: *Ber.* **33**, 939 (1900).
- 9) P. Hartley and J. B. Cohen: *J. Chem. Soc.* **1904**, 868.
- 10) J. J. Sudborough and N. Picton: *ibid.*, **1906**, 591.
- 11) C. L. Jackson and W. R. Lamar: *Am. Chem. J.*; **18**, 664 (1896).
- 12) C. L. Jackson and P. S. Smith: *ibid.*, **32**, 168 (1904).
- 13) *Org. Syn.* **22**, 96 (1942).

### The Studies of Nitroazidobenzenes.

#### Part I. Synthesis of Nitroazidobenzenes from

#### Nitrochlorobenzenes with Sodium Azide.

by Keiho Namba and Tadataka Yamashita

The synthetic methods of  $\text{C}_6\text{H}_{5-m-n}(\text{NO}_2)_n(\text{N}_3)_m$  with the reactions of  $\text{C}_6\text{H}_{5-m-n}(\text{NO}_2)_n\text{Cl}_m$  and sodium azide in organic solvents were studied. 80~90% Methanol aq. solutions are most profitable as solvent because they resolve both nitrochlorobenzenes and azide. Except for the cases of  $n=1$ , these reactions proceed

easily using stoichiometrical mole ratio. In the cases of dinitrocompounds, optimum conditions are as follows; temp.,  $45\sim 50^\circ$ ; time, 30~60mins. Trinitroazidobenzenes seem to be prepared more easily even at low temperatures.

(Faculty of Engineering, University of Tokyo)