

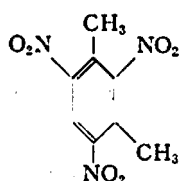
官能基 2 個をもつニトロ化合物の研究 (第 4 報)

2, 4, 6-トリニトロイソフタル酸の合成

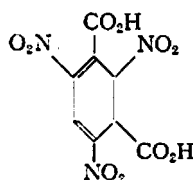
難波桂芳・飯塚さつき・藤井信行

1. 緒 言

2, 4, 6-トリニトロ *m* キシレン (以後 TNmX と略記する) はかつて爆薬に使用されたこともあるがこれを酸化して相当する 2, 4, 6-トリニトロイソフタル酸 (TNIP と略記する) が得られれば、酸素平衡が -40 であつて高分子ニトロ化合物の原料あるいは中間物質としては有用なものになるのではないかと思ひ、主として実験室における酸化反応と生成物の立体構造について若干検討した。



2, 4, 6-トリニトロ-*m*-キシレン (TNmX)



2, 4, 6-トリニトロイソフタル酸 (TNIP)

2. 実験方法、結果および考察

2. 1 メタキシレンの硝化

メタキシレンの硝化は Lecorche らりに準じて硫酸混酸による二段法で行なつた。

第一段階：混酸 (H_2SO_4 62.5wt%, HNO_3 14.5wt%, H_2O 23.0wt%) 200 g ヘメタキシレン (純度93%) 30 g をかきまぜながら徐々に滴下する。この間温度を 50°C に保つ。約 2 時間かけて加え終り 15 分間 50°C に保つたのち、廃酸と油相とを分離する。

第二段階：第一段階で得たニトロ化合物を濃硫酸 (98%) 200 g に溶かし、理論量の約 1.6 倍の硝酸 (上で得たニトロ化合物がモノ：ジニトロ化合物に 1：1 の割合で生成しているものとみて、それにもとづいて

1.6 倍である) を含む混酸 (H_2SO_4 8.4%, HNO_3 86.7%, H_2O 4.9%) 50 g を 70°C になるまで加える。 80°C を保ちながら加え終り、のち 120°C に 1 時間保つた。冷却後生成した TNmX を濾過し、水続いて炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに 5% 亜硫酸ナトリウム水溶液 500cc で約 1 時間湯溶上でかきまぜながら洗浄を行なう。トルエンから再結晶して mp 182°C (文献値¹⁾ 180°C) で窒素分析が

分析値 N 17.45%

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$ として 計算値 N 17.43%

である TNmX を収率 90~97% で得た。

2. 2 トリニトロメタキシレンの酸化

TNmX を濃硫酸 (98%) に溶かし、温度 $60\sim 90^\circ\text{C}$ ではげしくかきまぜながら酸化剤 (KMnO_4 あるいは CrO_3) を少しずつ加える。添加のさい火が出るがあるので少量ずつ加えた方がよい。添加後 4~7 時間かきまぜ、冷却後混合物の 2 倍量の水-水で稀釈し、未反応の TNmX と MnO_2 , MnO (あるいは CrO_2) の混合物を口過し、口液をエチルエーテルで数回抽出する。抽出物を 50% 水酸化ナトリウム水溶液で微アルカリとし酢酸で中和したのち、濃縮すると TNIP が析出する。メタノールベンゼン混合溶媒から二回再結晶して分解点 205°C (文献値 205°C ²⁾) を得る。元素分析は

分析値 C 31.50% H 1.13%

$\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_{10}$ として

計算値 C 31.89% H 1.0%

であつた。

I の酸化において I はベンゼン核にニトロ基が三個置換されているためキシレン類のメチル基と異つてニトロ基による障害が予想され側鎖の酸化は相当困難と思われる。酸化剤は KMnO_4 , CrO_3 および $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の三種類を選んで試みた。これらの酸化剤を用いた場合の収率および反応条件すなわちモル比、反応時間、温度、硫酸量を常圧で調べた結果を図 1 に示す。酸化力は I に対しつぎの序列で強いことが言えるが



これらの酸化剤と酸との反応における危険性も上の序

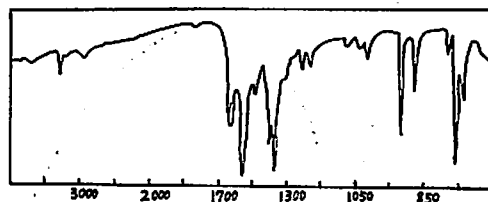
* 昭和41年3月3日受理

東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷7丁目3番1号

列であるといわれている。しかし小規模で行なう実験では KMnO_4 を使用してもそれほど問題にはならないだろう。

まず、 KMnO_4 および CrO_3 の場合、収率に対するモル比の影響が強く、モル比 5 のとき最大となる。反応温度は $60\sim 90^\circ\text{C}$ の間でそれほど大差なく反応時間も $3\sim 9$ 時間では影響が認められない。溶媒および酸としての硫酸の量は収率に影響を与え、少くとも I (0.01 モル) に対し 120cc (2.4 モル) 以上が必要とされる。120cc 以下では未反応の I が多く回収されるので濃硫酸に対する溶解度が小さいため I が完全に溶解しないまま反応が行なわれたものと思う。

つぎに上の反応と同時に起こる副反応として I の完



トリニトロメタキシレン (TNmX) の赤外吸収スペクトル (KBr)

全酸化と生成物 II の脱炭酸が考えられるが、I、および II トリニトロベンゼンの完全酸化率を同一条件で調べると表 I のようになる。

表 I 完全酸化による CO_2 の発生

TNmX	2.5 g (0.01 mol)	TNIP 3.0 (0.01 mol)	トリニトロベンゼン	2.1 g (0.01 mol)
BaCO_3	0.9 g	6.4 g		5.0 g
CO_2	0.2 g	1.4 g		1.11 g
完全酸化率	約 6% (I に対し)	41%		44%

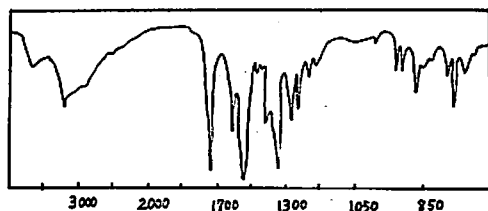
条件：温度 70°C ，溶媒濃硫酸 (I では 120cc, (2.4 mol) II およびトリニトロベンゼンでは 170cc, (3.4 mol))，反応時間 4 時間， KMnO_4 は 0.05 mol 使用。

装置： N_2 を通じ空気を追出し， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液トラップを数個つけて， BaCO_3 を沈澱させた。

最初、 CO_2 の発生は TNmX の側鎖および芳香核の完全酸化と二次的に起る TNIP の脱炭酸が同時に起つた結果と考えたが KMnO_4 添加後の反応初期において CO_2 がはげしく発生するのが観察され、また TNIP とトリニトロベンゼンの完全酸化率を比較すると両者に大差が見られないことから温度 90°C ，反応時間 8 時間以下の条件では TNIP の脱炭酸よりは完全酸化の方が大半を占めているように思われる。図 1 でモル比 5 以上、反応温度 100°C 以上、反応時間 7 時間以上のきびしい条件下で収率が低いことは TNIP の脱炭酸と完全酸化が起り易い条件とみてよいであろう。

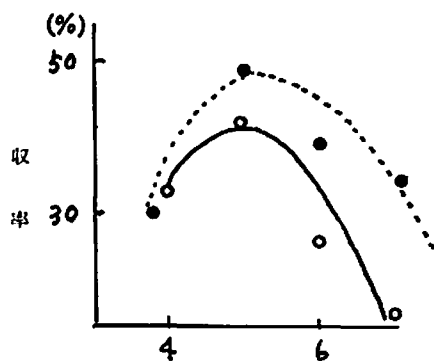
2. 3 トリニトロイソフタル酸の立体構造

TNIP を高分子ニトロ化合物の原料あるいは中間体に使用しようとする時 TNIP の反応性に影響を与える立体障害を考える必要がある。そこで TNIP の立体効果のようすを知るために赤外吸収スペクトルを測定してニトロ基の $\nu_{\text{N-O}}$ とカルボキシル基の $\nu_{\text{C=O}}$ とのシフトからオルト効果を推測した。TNIP の赤外吸収スペクトルを下に示す。 $\nu_{\text{N-O}}$ についてみるとニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、トリニトロ安息香酸、TNIP などの構造変化に対応して

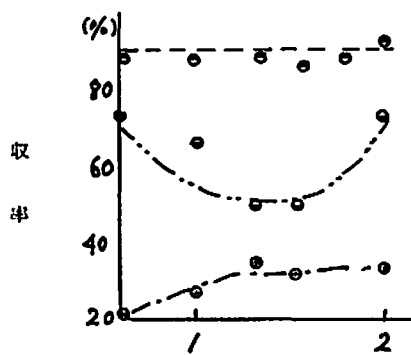


トリニトロイソフタル酸 (TNIP) の赤外吸収スペクトル (KBr)

対称伸縮振動および逆対称伸縮振動に帰属される波数を比較すると後者の方が規則的にシフトしており立体効果をみる上に適当である。それぞれの逆対称 $\nu_{\text{N-O}}$ (KBr 法で濃度一定) は 1,530, 1,540, 1,545, 1,548 cm^{-1} である。ジニトロおよびトリニトロベンゼンはニトロベンゼンより高波数側に移動し、ニトロ基 2 個がニトロベンゼンの共鳴に影響しているがさらにカルボキシル基が O 位、および O'-位に導入されると高波数側にシフトしニトロベンゼン核に対する共鳴阻害が上の順で強くなっていることが推測される。またカルボキシル基の $\nu_{\text{C=O}}$ をみると安息香酸、オルトニトロ安息香酸、トリニトロ安息香酸、TNIP のそれぞれ

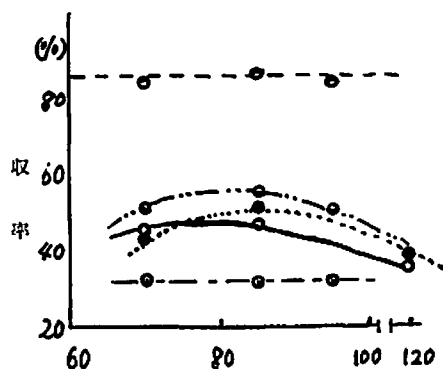


酸化剤/TNmX のモル比
条件 TNmX(0.01mol)
 H_2SO_4 : 150cc
反応時間: 7 時間
反応温度: 80°C

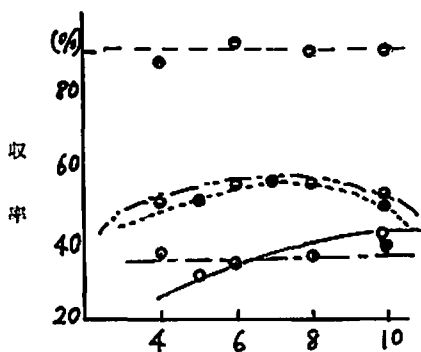


$Na_2Cr_2O_7$ /TNmX のモル比
条件 TNmX(0.01mol)
 H_2SO_4 : 150cc
反応時間: 4 時間
反応温度: 70°C

(a) モル比と収率との関係



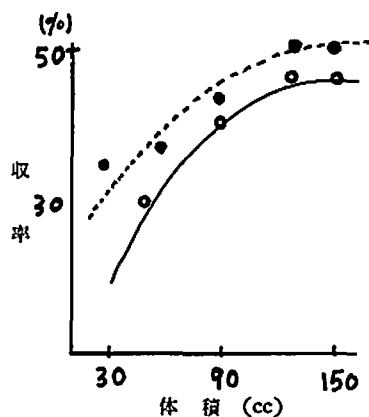
反応温度(°C)
条件 $Na_2Cr_2O_7$ /TNmX モル比=1.3
 $KMnO_4$ /TNmX
= CrO_3 /TNmX モル比=5
反応時間: $Na_2Cr_2O_7$ は 4 時間
外は 7 時間
 H_2SO_4 : 150cc



反応時間(hr)
条件 $Na_2Cr_2O_7$ /TNmX=1.3
 $KMnO_4$ /TNmX
= CrO_3 /TNmX=5
反応温度: 80°C
 H_2SO_4 : 150cc

(b) 反応温度と収率との関係

(c) 反応時間と収率との関係



条件 $KMnO_4$ /TNmX モル比
(0.01mol):
= CrO_3 /TNmX モル比=5
反応温度: 80°C
反応時間: 7 時間

(注) ● $KMnO_4$ 使用
○ CrO_3 "
◎ $Na_2Cr_2O_7$ 使用した時の
TNIP の収率
● $Na_2Cr_2O_7$ 使用した時の
TNmX の回収率
● $Na_2Cr_2O_7$ 使用した時の
TNIP と TmX の全収支

(d) 硫酸量と収率との関係

図 1 諸条件と収率との関係

の第一吸収波数 (KBr 法で濃度一定) は 1,693, 1,682, 1,732, 1,730 cm^{-1} であり、いずれも一本の吸収を示しているのだからそれらのカルボキシル基は水素結合した二量体とみてさしつかえないであろう。前の 2 個の波数が $\nu_{\text{C=O}}$ の標準振動といわれている波数より低く、後の 2 個はそれに反して高くなっており二量体と単量体との中間を示している。これは後者の場合、カルボキシル基が水素結合をして二量体になつてはいるがニトロ基が立体障害をおこしているためその水素結合は普通の二量体のそれより弱くなつてゐるものと考えた。

3. ま と め

メタキシレンを二段法で硝化してトリニトロメタキシレンを 95% 前後で得、これの酸化を小規模な実験で行なうときの酸化剤および最適な条件について検討を行なつた。その結果、酸化剤の酸化力は $\text{KMnO}_4 > \text{CrO}_3 > \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の順序であり最適条件はトリニトロ

メタキシレンに対し酸化剤のモル比が 5、硫酸量はトリニトロメタキシレン 0.01 モルに対し 2.4 モル以上が必要であつて、これらの条件のとき収率は最大を示す。反応温度、時間についてはそれ程の依存性は認められなかつた。この酸化反応において芳香核の完全酸化と二次的におこるトリニトロイソフタル酸の脱炭酸が副反応としておこっていることが解つた。酸化して得たトリニトロイソフタル酸の構造はカルボキシル基間で二量体になつてゐるが、三個のニトロ基により立体障害を生じてゐるため二量体の水素結合は普通より弱いと考えられる。

文 献

- 1) H. Lecorche and P. Aubertein; Mem. pouds. 30, 85 (1948)
- 2) M. I. Muraveva; J. Gen. Chem., 2, 691 (1932). Chem. Abst. 27, 2432 (1933).

工業火薬協会 (38年度秋季研究発表会で発表)

Preparation of Trinitroisophthalic Acid

by Keiho Namba, Satsuki Iizuka and Nobuyuki Fujii

Trinitroisophthalic acid (I), a bifunctional polynitro compound which may be useful as an intermediate for the preparation of explosives and propellants has been prepared.

The nitration of m-xylene with the concentrated mixture of nitric acid and sulfuric acid in two steps gave trinitro-m-xylene in about 95% yield. Trinitro-m-xylene was oxidized with such oxidizing agents as KMnO_4 , CrO_3 and $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

The use of KMnO_4 in the oxidation gave the best yield and the optimum condition was as follows: the molar ratios of KMnO_4 to trinitro-m-xylene and H_2SO_4 to trinitro-m-xylene, the reaction time, and the reaction temperature were 5, 240 or more, within 8 hrs., and below 90°C , respectively.

The infrared spectra of trinitroisophthalic acid have been measured in the crystalline state. The NO_2 stretching vibration of I at $1,548\text{cm}^{-1}$ and the C=O stretching vibration at $1,730\text{cm}^{-1}$ which shifted to higher wave numbers from those of nitrobenzene derivatives and nitrobenzoic acid derivatives were observed.