

## ニトロレゾルシン系の鉛塩に関する研究

## (第1報 合成法)

野中明範\*・岡崎一正\*

## 1. 緒 言

ニトロレゾルシン系の鉛塩として、点火用や起爆用の火工品中によく使用されているものは、2-モノニトロレゾルシン (2-MNR)、2,4-ジニトロレゾルシン (2,4-DNR) および 2,4,6-トリニトロレゾルシン (2,4,6-TNR) の各鉛塩である。この内、トリニトロレゾルシン鉛 (スチフニン酸鉛)、とくにその中性塩は古くから広く実用化されており、合成法や性質に関する研究報告も多い。しかし近年、わが国では爆発事故防止のために、その感度が再検討されており、最近それに関連した報文<sup>1)</sup>や解説<sup>2)</sup>が発表されている。その他の鉛塩については欧、米の特許<sup>3)~5)</sup>等による紹介が主で、わが国においても二、三の報告<sup>6)~11)</sup>はあるが、トリニトロレゾルシン鉛のそれに比較すれば少数で、合成法や火薬的特性の詳細に関しては不明確な点が多

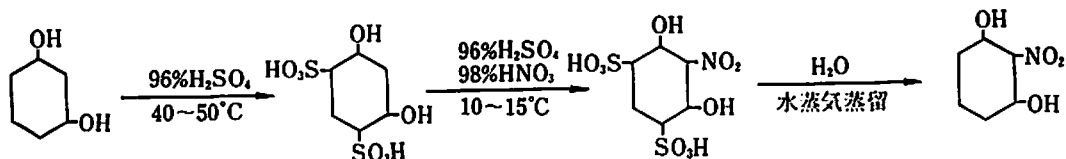
い。そこで本研究では、上記のニトロレゾルシン系の中性および塩基性の鉛塩について、一連の合成法ならびに性質とくに感度の究明を主体として実験を行なったので、本報では先ず合成実験について述べる。

## 2. 実 験

## 2.1 レゾルシンのニトロ化

## 2.1.1 2-MNR

レゾルシンにはベンゼン環の1,3位に電子供与性の水酸基があるので、2,4,6位はそれぞれ活性化され、電子求引性のニトロ基の置換が行なわれやすい。したがって2-MNRの合成に当つては4,6位をスルホン化し、2位にニトロ化を指向させるのが合理的と考えられる。合成法の具体例は木下ら<sup>9)</sup>や石綿<sup>11)</sup>の報告にみられるが、本研究では次の要領で合成を試みた。



細粉にしたレゾルシン 22g を 96% 硫酸 150g 中に 40~50°C にて徐々に加える。レゾルシンはただちに溶解し、しばらくしてレゾルシンの 4,6 位スルホン化物が生成沈殿する。これを冷却して 98% 硝酸 12.6g, 96% 硫酸 40g の混酸を 10~15°C で攪拌しながら滴下することによりニトロ化する。放置後、この反応生成物 100g に対し約 60ml の水を加えて加熱し、ついで水蒸気蒸留を行なう。

スルホン化に際しては徐冷して上記の温度に保たせる。冷却しないと発熱のため反応液温が 90°C 以上に上昇し、収量が減少する。また上記の反応温度より低くなるとスルホン化が進行しがたく、10~20°C に冷却するとスルホン化物の白色乳状沈殿が生じない。ただし

最適反応条件においても 2-MNR の収率は低く、全体を通じ理論値の 30% 程度にとどまる。

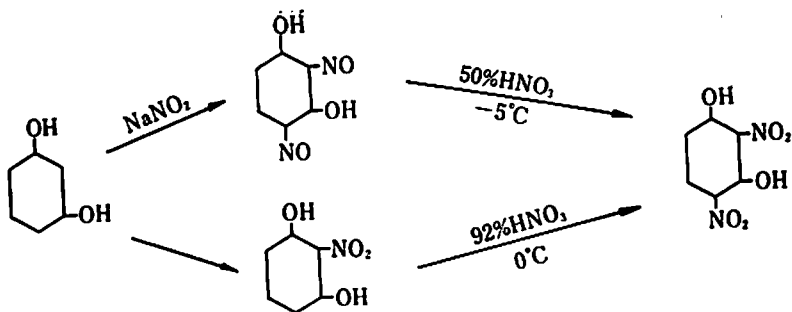
合成薬の融点測定値は 82°C で市販品 (東京化成品 K. K. 製品) の測定値と全く一致し、元素分析値は Table 1 の通りである。また赤外吸収スペクトルは Fig. 1 の通りで、これも市販品のそれと同じである。

## 2.1.2 2,4-DNR

2,4-DNR の合成法としては、(1) レゾルシンをジニトロ化したのち、これを酸化する方法、(2) 2-MNR をさらにニトロ化する方法、(3) レゾルシンのベンゼン環の 6 位をカルボキシル化し、2,4 位をニトロ化したのち、カルボキシル基を除く方法などが考えられる。本研究では次のように (1) および (2) の方法を試みた。

昭和 45 年 9 月 16 日 受理

\* 防衛大学校化学教室 横須賀市走水 1-10-20



### (a) 2,4-ジニトロソレゾルシンの合成

Urbanski<sup>12)</sup> および Orndorff ら<sup>13)</sup> の方法に基づいて合成した。

i) 硫酸法 レゾルシン1モルの2.75%水溶液を硫酸2モルで酸性化する。これを-2°Cに冷却し、亜硝酸ナトリウム2モルの10%水溶液を滴下すると、2,4-ジニトロソレゾルシンが理論収量で沈殿する。

ii) 酢酸法 レゾルシン20gを1lの水に溶解した溶液に21.8gの水酢酸を加える。この溶液を0°Cよりやや低温になるまで急速攪拌しながら亜硝酸ナトリウム水溶液(0.1604g/ml)150mlをピュレットから40分間にわたって徐々に加える。この場合、温度が0°Cを超えないようにする。亜硝酸ナトリウムの添加後、15分間攪拌を継続して35.9gの硫酸を1lに希釈し約10°Cに冷却したものの中に全量を投入する。混合物を約10分間攪拌すると、2,4-ジニトロソレゾルシンが沈殿し始める。約1時間後にブフナー漏斗で分離する。

以上の粗製品を精製するには、50%アルコールに加熱溶解し、温水フィルターでろ過し、攪拌しながら徐冷して再結晶させる。

上記の硫酸法と酢酸法とは原理的には同様であるが、粗製品の色は前者によるものは主として黄土色、後者の場合は褐色となる。再結晶品はいずれによるものも褐色または黄土色の光沢ある結晶である。

レゾルシンの2置換体は多くの場合4,6誘導体であるが、このジニトロ化合物は2,4誘導体である。その理由は、ニトロ基がただ1個置換した4-ニトロソレゾルシンがキレート型となつているので、水酸基の影響を受けるのは6位ではなく2位であるためと考えられる。

合成薬の分解点測定値は160~165°C(文献値163~166°C, 162~163°C)である。

### (b) 2,4-ジニトロソレゾルシンより2,4-DNRの合成

Borche ら<sup>14)</sup>および Urbanski<sup>12)</sup> の方法に基づいて合成した。

i) 粗製 2,4-ジニトロソレゾルシン15gを30分間で少量ずつ急速攪拌下に60gの氷冷50%硝酸に加える。0°Cに4時間保つたのち、氷水中に注入する。ついで沈殿物を温水から再結晶する。

ii) 湿 2,4-ジニトロソレゾルシンを-5°Cに冷却した50%硝酸を入れた反応器に加える。反応器内の酸濃度を一定に保つため、2,4-ジニトロソレゾルシンの含水量を計算に入れて濃硝酸も同時に加える。添加後、4時間後反応を行なわせ反応物を氷水中に投入する。氷水中の水量は反応物の容積の数倍とする。

i) および ii) の方法で合成した2,4-DNRの窒素分析値は理論値からのずれが大きい。これはニトロ基の酸化が十分に行なわれず、その全部がニトロ基に移行していないためと考えられる。また赤外吸収スペクトルは2-MNRより合成した2,4-DNRのそれに類似してはいるが、異なつたピークが存在する。

### (c) 2-MNRより2,4-DNRの合成

2-MNRを少量ずつ0°Cに冷却した92%硝酸中に投入すると溶解して橙赤色となり、投入後期に黄色物質が生ずる。数分後、反応物を氷水中に投入すると黄色の鱗片状沈殿が生成する。これを温水から再結晶すると黄色針状の結晶が得られる。

本法においては、硝酸濃度、反応温度、氷水量等のすべてが窒素量に関係し最適条件を定めたいが、92%硝酸(比重1.495)を用い、反応温度を0°C、氷水量を反応内容物の10倍(容積)程度とすれば2,4-DNRがほぼ理論収量で得られる。この反応では2-MNRと硝酸との反応モル比は1:1であるが、硝酸量を10数倍として硝酸濃度の低下を緩和する。

合成薬の融点測定値は145~146°C(文献値146°C)で、元素分析値はTable 1、赤外吸収スペクトルはFig. 1の通りである。

#### 2.1.3 2,4,6-TNR

TNRの合成法は多くの文献に記載されているが、ここではUrbanski<sup>12)</sup>の方法によつた。

レゾルシン20gを攪拌している98%硫酸200g中に

30分間で加える。液温を50°Cに上昇させ、15分間放置したのち、生じたスルホン化物をニトロ化する。90%硝酸40gのうち当初22gを30分間でスルホン化物に加える。反応温度は50~55°Cに保つ。その後攪拌速度を1/3~1/5に減じ、硝酸注入温度は55~60°Cに維持する。2,4,6-TNRが析出し始めたら硝酸注入速度を次第に増加し、反応温度を60~65°Cに調整する。この温度で30分間攪拌を続けたのち、冷却し、洗浄水が中性になるまで冷水で洗浄する。水-アルコール溶液で再結晶すると黄白色の六角形の結晶が得られる。

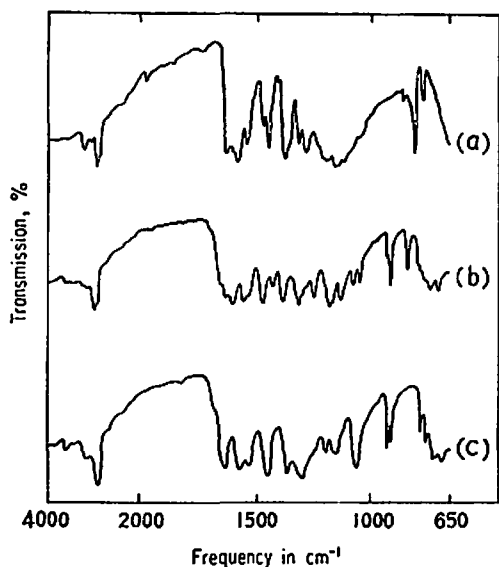


Fig. 1 Infrared spectra of (a) 2-MNR, (b) 2,4-DNR and (c) 2,4,6-TNR

Table 1 Elementary analysis of 2-MNR, 2,4-DNR and 2,4,6-TNR

Species	Element	Theoretical value (%)	Experimental value (%)
2-MNR	C	46.45	46.49
	H	3.22	3.44
	N	9.03	8.98
	O	41.29	41.09
2,4-DNR	C	36.01	35.20
	H	2.02	1.92
	N	14.00	14.20
	O	47.97	48.68
2,4,6-TNR	C	29.39	29.42
	H	1.22	1.48
	N	17.14	16.95
	O	52.24	52.15

合成薬の融点測定値は175°C(文献値175.5°C), 元素分析値はTable 1の通りである。Fig. 1に示す赤外吸収スペクトルは市販品のそれと同じである。

#### 2.1.4 分析結果

合成した2-MNR, 2,4-DNRおよび2,4,6-TNRの元素分析結果をTable 1に一括表示し、赤外吸収スペクトルはFig. 1に示す。

合成した各化合物の融点は文献値とよく一致し、元素分析結果も理論値とよく一致している。また2-MNRと2,4,6-TNRの赤外吸収スペクトルは市販品のスペクトルと全く同一のものが得られた。以上の結果から合成品はそれぞれ目的の2-MNR, 2,4-DNRおよび2,4,6-TNRであると断定される。

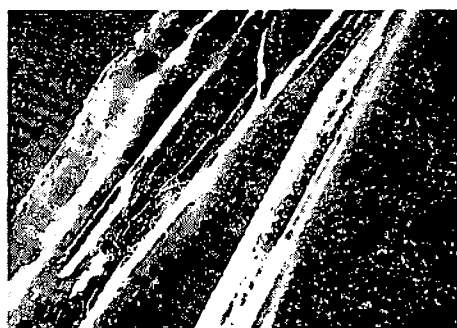


Photo. 1 2-MNR



Photo. 2 2,4-DNR

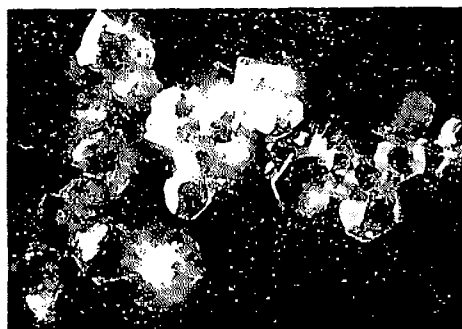


Photo. 3 2,4,6-TNR

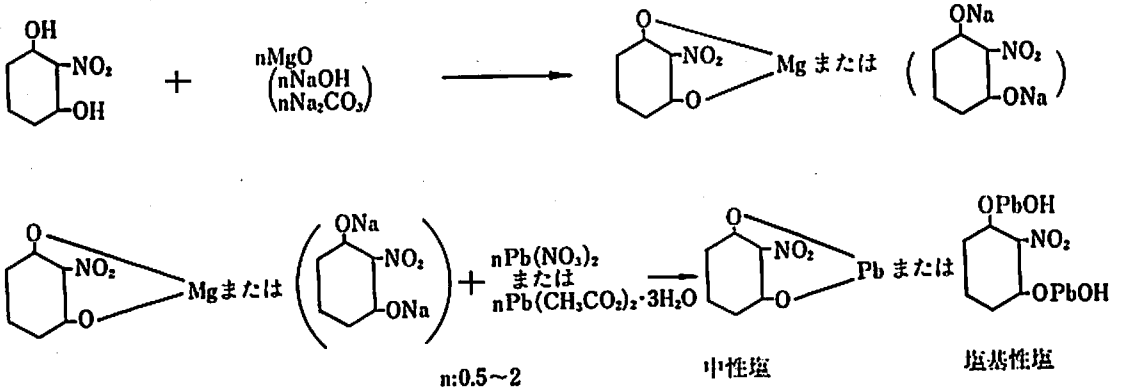
なお、得られたそれぞれの結晶は Photo.1~3 にみられる通りであり、2-MNR は赤色針状結晶、2,4-DNR は黄色針状結晶、2,4,6-TNR は淡黄色六角形結晶である。

## 2.2 各鉛塩の合成

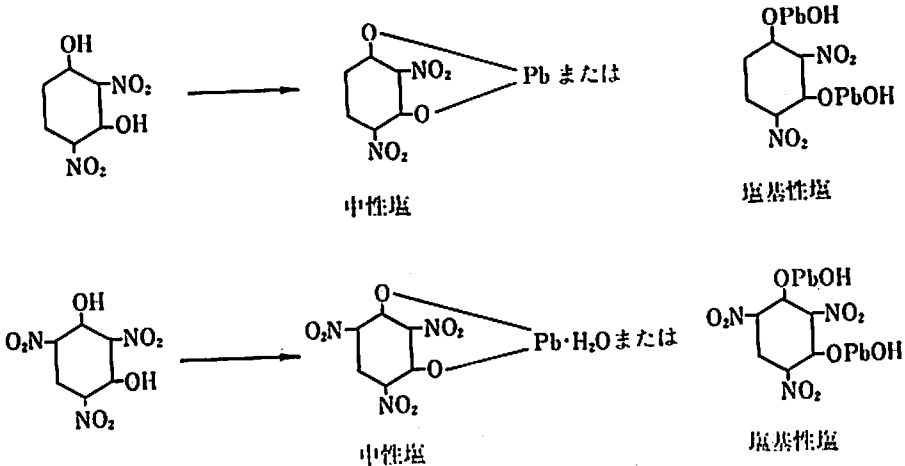
前段階で得たニトロレゾルシン系化合物を酸化マグ

ネシウムまたは水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウムにより中間の水溶性マグネシウム塩またはナトリウム塩とし、この中間塩水溶液と硝酸鉛または酢酸鉛水溶液とを反応させることによつてそれぞれの鉛塩の合成を試みた。

2-MNR の鉛塩化の反応式は次のようになる。



2,4-DNR および 2,4,6-TNR の場合にも上記と同様な経路により、それぞれ



となる。

### 2.2.1 2-モノニトロレゾルシン鉛 (LMNR)

#### 実験 M-1

2-MNR 10g を 500 ml の水に投入し、炭酸ナトリウム 6.84g (1当量) を加え、60°C まで加熱して溶解する。この暗赤色溶液に硝酸鉛 21.4g (1当量) を 500 ml の水に溶かした溶液を 20分間にわたつて滴下する。反応温度は 60°C で、反応溶液の最終の pH は 5.62 である。

#### 実験 M-2

上記の炭酸ナトリウムの代りに酸化マグネシウム

2.58g (1当量) を加え、その他は実験 M-1 と同様にする。ただし pH は 5.39 である。

#### 実験 M-3

水酸化ナトリウム 7.74g (1.5当量) を加え、pH を 7.05 とする以外は M-1 と同様である。

#### 実験 M-4

M-3 と同様であるが、水酸化ナトリウムの量を 5.16g (1当量) とする。pH は 6.25 である。

#### 実験 M-5

M-1 と同様にして得た暗赤色溶液に酢酸鉛 49g (2当量) を 500ml の水に溶かし、水酸化ナトリウム 3.5

g を加え、60°C に保温しながら攪拌溶解して濾過した溶液を 60°C、20 分間で滴下する。pH は 6.32 である。

#### 実験 M-6

M-1 と同様であるが、硝酸鉛を 42.8g (2 当量) とする。pH は 4.10 である。

#### 実験 M-7

M-3 と同様であるが、硝酸鉛を 42.8g (2 当量) とする。

以上いずれの方法においても、後反応 30 分後、反応内容物を濾過、水洗する。硝酸鉛または酢酸鉛を 2 当量用いて合成したものは、水洗後、さらにアセトン、酢酸ブチルの順で洗浄する。

#### 2.2.2 2,4-ジニトロレゾシン鉛 (LDNR)

##### 実験 D-1

2,4-DNR 10g を 150ml の水に投入し、酸化マグネシウム 1g (0.5 当量) を加え、80°C まで加熱して溶解、濾過する。この溶液に酢酸鉛 18.96g (1 当量) を 157ml の水に加熱溶解したものを、70°C、11 分間で滴下する。反応溶液の最終 pH は 4.20 である。

##### 実験 D-2

D-1 と同様にして酸化マグネシウム 1g を加えたのち、60°C まで加熱して溶解、濾過した溶液に硝酸鉛 16.56g (1 当量) を 166ml の水に溶解した溶液を 60°C、11 分間で滴下する。pH は 2.10 である。

##### 実験 D-3

D-2 と同様であるが、酸化マグネシウムの量を 2g (1 当量) とする。pH は 3.10 である。

##### 実験 D-4

2,4-DNR 10g を 400ml の水に投入し、水酸化ナトリウム 8g (2 当量) を加えて溶解し 52°C に加熱する。この溶液に硝酸鉛 33g (2 当量) を 330ml の水に溶解した溶液を 52°C、12 分間で滴下する。pH は 6.45 である。

##### 実験 D-5

D-4 で得た反応内容物を冷却静置したのち、反応器底部に付着した黄色沈殿物をかきちらすことなく攪拌し、20% 硝酸 10ml を滴下する。

##### 実験 D-6

2,4-DNR 10g を 400ml の水に投入し、酸化マグネシウム 2g (1 当量) を加え、60°C まで加熱して溶解し濾過する。この溶液に硝酸鉛 33g (2 当量) を 330ml の水に溶解した溶液を 60°C、12 分間で滴下する。

##### 実験 D-7

D-6 と同様であるが、酸化マグネシウムの代りに炭酸ナトリウム 10.6g (2 当量) を用いる。pH は 5.25 である。

以上の各合成法において、後反応 30 分後に行なう反

応内容物の洗浄操作は LMNR の場合と全く同様である。

#### 2.2.3 2,4,6-トリニトロレゾシン鉛 (LTNR)

##### 実験 T-1

2,4,6-TNR 15g を 335ml の水に投入し、酸化マグネシウム 2.5g (1 当量) を加え、60°C まで加熱、溶解して濾過する。硝酸により濾液の pH を 4.5~5.0 に調整する。この溶液に硝酸鉛 20.3g (1 当量) を 128ml の水に溶かした溶液を 60°C、15 分間で滴下する。後反応は 30 分間行なわせる。

##### 実験 T-2<sup>(1)</sup>

硝酸鉛 7.0g (0.021 モル) を 70ml の水に溶解した溶液に、2 時間以上攪拌しながら徐々に 2.45g (0.01 モル) の 2,4,6-TNR と 1.6g (0.04 モル) の水酸化ナトリウムを 80ml の水に溶解した溶液を滴下する。反応温度は 65~70°C、後反応は 1 時間とする。

以上の合成法によつて得た反応内容物を濾過、水洗する。

#### 2.2.4 分析結果

上記の各方法で合成して得た LMNR、LDNR および LTNR の元素分析の結果を、それぞれ Table 2、3 および 4 に示す。これらの分析値から、各方法による合成薬について検討すると次のようになる。

(1) LMNR については、実験 M-1 の製品は元素分析値が中性鉛塩の理論値に近似しているので中性塩と判定される。

M-2 によるものは、鉛量が中性塩の理論値よりも少ない。これは反応溶液の pH が低いためであり、酸性鉛塩の副生が考えられる。

M-3 では、硝酸鉛は中性塩の生成に適合する 1 当量を使用したか、水酸化ナトリウムを 1.5 当量用いたため、反応溶液の pH が高く、塩基性塩が生成しているとみなされる。

M-4 では、中性塩生成の理論量比で合成を行なったが、水酸化ナトリウムを使用したため pH が高すぎ、多量の塩基性塩が副生したものと考えられる。

M-5 によるものの分析値は塩基性塩の理論値に最も近い。また赤外吸収スペクトルも米国製品のそれと一致した。

M-6 では硝酸鉛を 2 当量用いて塩基性塩の合成を期したが、反応溶液の pH が低いため理論値からのずれが大きい。M-7 でも塩基性塩が主ではあろうが、分析値は M-6 のものに近い。

(2) LDNR については、分析値がそれぞれ中性塩および塩基性塩の理論値に最も近いのは D-1 および D-4 の合成品である。D-2 では D-1 と同量の酸化

Table 2 Elementary analysis of LMNR

	Element	Theoretical value (%)	M-1 (%)	M-2 (%)	M-3 (%)	M-4 (%)	M-5 (%)	M-6 (%)	M-7 (%)
Normal salt	C	19.19	17.11	20.78	—	—	—	—	—
	H	0.83	1.01	1.12	—	—	—	—	—
	N	3.89	2.81	3.93	—	—	—	—	—
	O	17.77	21.56	21.67	—	—	—	—	—
	Pb	57.52	57.51	52.50	—	—	—	—	—
Basic salt	C	11.97	—	—	11.90	15.12	11.71	11.71	11.85
	H	0.83	—	—	0.51	0.80	0.61	0.33	0.39
	N	2.33	—	—	2.30	2.77	2.20	1.63	2.19
	O	15.96	—	—	14.85	16.64	17.22	20.08	19.53
	Pb	68.91	—	—	70.44	64.66	68.26	66.05	66.04

Table 3 Elementary analysis of LDNR

	Element	Theoretical value (%)	D-1 (%)	D-2 (%)	D-3 (%)	D-4 (%)	D-5 (%)	D-6 (%)	D-7 (%)
Normal salt	C	17.77	18.25	24.08	18.58	—	—	—	—
	H	0.49	0.54	1.22	0.56	—	—	—	—
	N	6.91	6.95	9.03	7.20	—	—	—	—
	O	23.69	24.03	35.74	23.72	—	—	—	—
	Pb	51.14	50.23	29.93	49.94	—	—	49.30	—
Basic salt	C	11.14	—	—	—	11.51	13.98	—	13.01
	H	0.62	—	—	—	0.57	0.70	—	0.28
	N	4.33	—	—	—	4.73	5.39	—	4.12
	O	19.80	—	—	—	21.16	24.52	—	21.34
	Pb	64.11	—	—	—	62.03	55.41	—	61.25

Table 4 Elementary analysis of LTNR

	Element	Theoretical value (%)	T-1 (%)	T-2 (%)
Normal salt	N	8.97	8.91	—
	Pb	44.25	44.12	—
Basic salt	N	6.07	—	5.88
	Pb	59.94	—	60.42

マグネシウムを使用したか、酢酸鉛の代りに硝酸鉛を用いたので pH が低くなって鉛塩化が十分に進行していない。

D-3 では、酸化マグネシウムを2倍の1当量とし、反応溶液の pH が D-2 の場合より高くなったので中性塩が生じ、赤外吸収スペクトルも D-1 のものと一致した。

D-5 によるものは D-4 の反応内容物を20%硝酸で処理したもので、赤外吸収スペクトルは D-4 のものと変わらないが、鉛量は減少している。

D-6 は D-3 と同様であるが、硝酸鉛を2当量として塩基性塩の生否を検したものである。しかし pH が低いため塩基性塩は生成していないようで、鉛量、赤外吸収スペクトルともに D-3 によるものとよく一致した。

D-7 では、塩基性塩の理論値と比較すると鉛量がやや低く、その他の元素についても差異がやや大きい。

(3) LTNR においては、T-1は中性塩、T-2は塩基性塩を目標としたもので、元素分析値はそれぞれの理論値によく一致している。

以上の結果より、LMNR の中性塩 (N-LMNR) には M-1、塩基性塩 (B-LMNR) には M-5、LDNR の中性塩 (N-LDNR) には D-1、塩基性塩 (B-LDNR) には D-4、LTNR の中性塩 (N-LTNR) には T-1、塩基性塩 (B-LTNR) には T-2 による合成薬がそれぞれ最もよく該当するものとして、それらの赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。

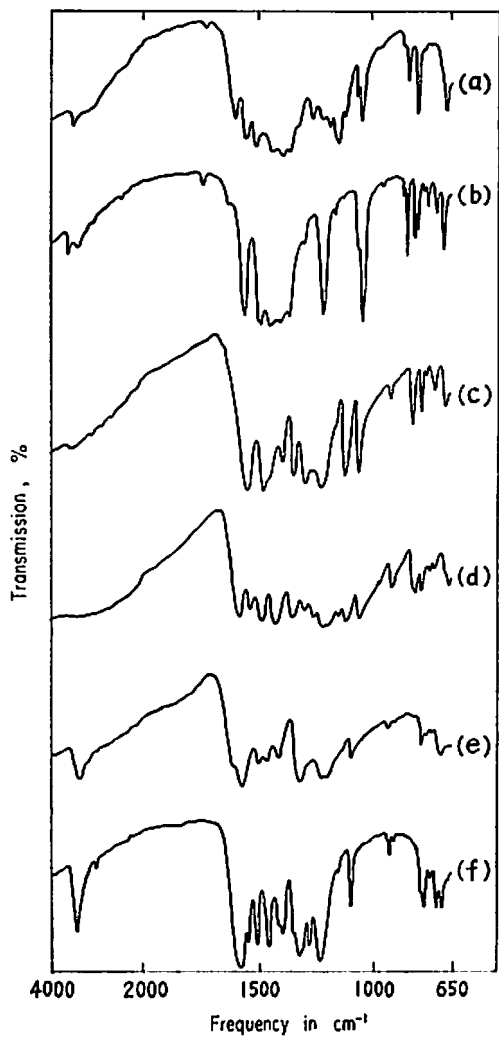


Fig. 2 Infrared spectra of (a) N-LMNR, (b) B-LMNR, (c) N-LDNR, (d) B-LDNR, (e) N-LTNR and (f) B-LTNR

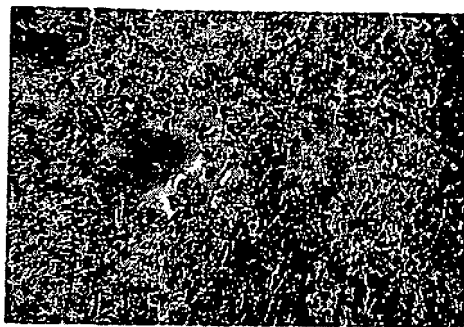


Photo. 5 B-LMNR



Photo. 6 N-LDNR

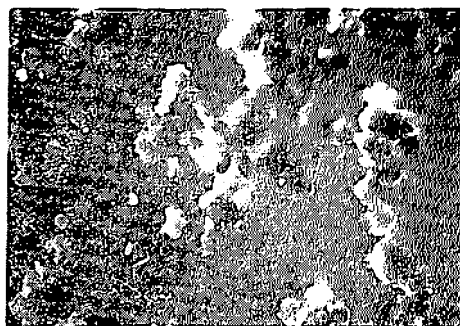


Photo. 7 B-LDNR

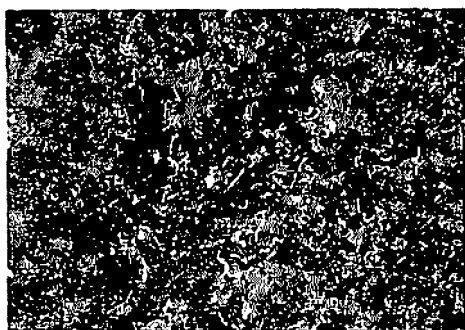


Photo. 4 N-LMNR



Photo. 8 N-LTNR



Photo. 9 B-LTNR

また、上記の6種類の代表的な合成薬の結晶はPhoto. 4~9に示す通りで、N-LMNRは褐色微粉状、B-LMNRは灰褐色針状、N-LDNRは暗赤色球状、B-LDNRは黄赤色小球状、N-LTNRは黄色六角形、B-LTNRは黄色針状である。

### 3. 考 察

#### 3.1 レゾルシンのニトロ化について

既述のようにレゾルシン分子の2, 4, 6位は活性化されているが、その度合は4, 6位の方が2位よりも強いので、通常は4, 6位がスルホン化される。2位のスルホン化には発煙硫酸を使用し、反応温度を200°Cとしなくてはならない。スルホン化の目的は、2-MNRの場合にはニトロ基を2位に入れることが主であり、2,4,6-TNRにおいては、レゾルシンを直接に硝酸や硫酸混酸でニトロ化すると反応が激しすぎるが、スルホン化の過程を経るニトロ化では反応が平滑に進むため、また不飽和のスルホン酸基が分子を安定化し、硝酸の酸化作用を防ぎ、ニトロ化を促進させるためである。なお、モノニトロ化の反応温度を10~15°Cとしたのは、スルホン酸基の離脱防止のためである。

2,4-DNRの合成では、2,4-ジニトロソレゾルシンを経る方法が2,4,6-TNRを副生する恐れのない点では2-MNRをニトロ化する方法よりもよいと思われるが酸化過程が進行しがたく、また、この段階での収率も理論値の約30%であるので、最終的には後者の方法が優れていると認められる。2-MNRのニトロ化でよいは、酸化作用を防ぐためには硝酸濃度を高くするのが、92%以上にするとトリニトロ化が起るようになる。反応温度を0°Cとするのもトリニトロ化抑制のためである。ただし、この段階でトリニトロ化を完全に阻止することは困難であるが、温水で再結晶を繰り返すことによつてトリニトロ化物を除去することができる。

次に2,4,6-TNRは2,4-DNRを希硝酸でニトロ化

すれば容易に得られるが、2,4-DNRを得るには前述の過程を経る必要があり、かつその収率も低いので、レゾルシンより直接に2,4,6-TNRとする、いわゆる常法が得策である。トリニトロ化はジニトロ化のようにニトロ化制御の必要がなく、合成は容易である。しかし、トリニトロ化も完全に進めることは、なかなか困難で、2,4,6-TNRの理論窒素量は17.14%であるが、合成品は16.9~17.0%程度のもとなつた。市販品も16.8%程度のもが多い。反対に2,4-DNRの合成では6位へのニトロ化がいくらか起り、窒素量の分析値が理論値の14.00%を少し超えている。2,4-DNRの合成条件が不当であると製品の窒素量が非常に高くなることもあり、次の鉛塩化の段階で危険性が増大することになるので、この合成には注意を要する。

#### 3.2 鉛塩化について

鉛塩の合成においては、反応溶液のpH、添加物の量、反応温度などを因子として中性塩と塩基性塩とが共存し、互に一方が不純物として混入することは理想的条件以外では避けられない現象である。鉛塩化に当つては、レゾルシンのニトロ化物の溶解ならびに反応促進のため、炭酸ナトリウム、酸化マグネシウム、水酸化ナトリウム等を用い、水に可溶のナトリウム塩やマグネシウム塩を中間体としてつくるが、この場合に副生する水酸イオンの量が中性塩化または塩基性塩化のいずれに進むかを左右する第一因子である。ここで炭酸ナトリウム、酸化マグネシウムおよび水酸化ナトリウムを使用水量を一定にしてレゾルシンのニトロ化物に対し、それぞれ1当量使用した場合の一般傾向は次のように考えられる。

炭酸ナトリウムは水溶性が大きく塩基性を示す。硝酸鉛等の使用量により中性塩および塩基性塩のいずれをも合成しうる。

酸化マグネシウムは一部溶解して弱塩基性を示す。硝酸鉛等の使用量のいかんにかかわらず中性塩のみが生成する。

水酸化ナトリウムは強塩基性であるため、硝酸鉛等の使用量に関係なく大部分が塩基性塩となる。

これらの傾向は、使用水量の変化、水酸化ナトリウムまたは酢酸水溶液による反応液のpHの調整などに支配されるが、中性塩化には酸化マグネシウム、塩基性塩化には水酸化ナトリウムを使用するのが、目的と反対の鉛塩を副生することが少なくて良好である。炭酸ナトリウムを使用すると、炭酸ガスの発生、それに伴うpHの変動、炭酸鉛の生成等の副反応が起り、また反対の鉛塩の副生が多くなるという欠点がある。

なお、水酸イオンが反応溶液中に必要以上に存在すると、生成物中に水酸化鉛が不純物として混入する割



合が多くなり、鉛量の分析値が理論値より多くなる傾向があるので、塩基性塩の合成においても必要以上に pH を高くすることは不適當である。

#### 4. 結 言

本研究においては、レゾルシンの 2-MNR, 2,4-DNR および 2,4,6-TNR へのニトロ化と、合成したこれらニトロ化合物からの中性および塩基性鉛塩の生成反応における各種の反応条件について一連の実験的検討を行なった。レゾルシンのニトロ化では、とくに主眼をおいたのは 2,4-DNR の合成で、これについては、2,4-ジニトロレゾルシンの酸化による方法よりも 2-MNR のニトロ化による方法が優れていること、またトリニトロ化が起りやすい点に注意を要することなどが認められた。

中性塩または塩基性塩への鉛塩化は、LMNR や LDNR の場合にも、LTNR の合成に関する若干の報告にみられると同様に、主として反応溶液の pH に支配される。また、鉛塩化過程においては、水酸化鉛、塩基性炭酸鉛、酸化鉛等が副生し、これらが製品中に不純物として残存することが考えられるので、分析値にあらわれた鉛量のすべてが必ずしも目的物の鉛量であるとはいえない。したがって、鉛塩の解析においても、鉛の定量のみでは不十分で、その他の元素の定量分析が肝要である。

おわりに、本研究にあたり多大の御協力を頂いた昭和化成株式会社 戸塚工場の小川利次工場長をはじめ

め、研究係、検査係の諸氏に厚く御礼申し上げる。

#### 文 献

- 1) 石綿義弘, 工火協誌, 30, 62 (1969)
- 2) 水島容二郎, 工火協誌, 30, 89 (1969)
- 3) D. T. Jones, F. T. Moore and I. C. I., B. P. 312,952 (1928), F. P. 668, 709 (1929)
- 4) 同上, B. P. 328, 277 (1929)
- 5) W. O. Littleburg and I. C. I., B. P. 373,255 (1932); F. P. 731, 555 (1932)
- 6) C. E. Sosson and I. C. I., B. P. 428, 872 (1935); F. P. 781, 646 (1935)
- 7) E. Jones and I. C. I., B. P. 430, 750 (1935); F. P. 796, 833 (1936)
- 8) L. Rubenstein and I. C. I., B. P. 616, 454~6 (1949); U. S. P. 2,493,549~550 (1950)
- 9) 木下四郎, 中原正二, 工火協誌, 17, 202 (1956); 18, 135 (1957)
- 10) 岡崎一正, 工火協誌, 23, 177 (1962)
- 11) 石綿義弘, 工火協誌, 31, 17 (1970)
- 12) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" Vol. 1, pp. 536, 538 (1964)
- 13) W. R. Orndorff and M. L. Nickols, J. Am. Chem. Soc., 45, 1536 (1923)
- 14) Borche and Feske, Ber., 61, 698 (1928)
- 15) R. A. Zingaro, J. Am. Chem. Soc., 76, 816 (1954)

## Lead Salts of Mono-, Di- and Tri-nitroresorcinol

### (I) Preparation

by A. Nonaka and K. Okazaki

Although the preparative methods of normal lead trinitroresorcinate (lead styphnate) have been well established, the information relating to the preparation and properties of lead mononitroresorcinate and lead dinitroresorcinate is not sufficient.

This paper presents the results of experimental investigation which was undertaken to find out the favourable conditions for preparing the normal and basic lead salts of 2-mononitroresorcinol, 2,4-dinitroresorcinol and 2,4,6-trinitroresorcinol.

All compounds prepared in the experiments were identified by means of elementary analysis and infrared spectra as shown in Table 1, 2, 3 and 4 and Fig. 1 and 2.

An information obtained from a consideration of the chemistry involved in their preparation was as follows: In all cases, when the normal lead salt is desired, it is preferable to use magnesium oxide for producing the intermediate soluble salt, and as for the preparation of basic lead salt, the use of sodium hydroxide will be more suitable rather than sodium carbonate.

(Defense Academy, Yokosuka, Japan)