

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 206 382

(11) (B 1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 22 11 79

(21) PV 8034 - 79

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 111/00

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 15 10 83

(75)
Autor vynálezu ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE a DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

(54)
Spôsob výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazaocyklooktánu

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazaocyklooktánu nitračným štípením hexametyléntetramínu v prítomnosti močoviny a/alebo močovinoformaldehýdového kondenzátu. Použitie titulnej látky je vhodné pre výrobu termostabilnej výbušniny 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazaocyklooktánu (oktegénu).

Vynález sa týka výroby 1,5-*endometylén*-3,7-dinitro-1,3,5, -tetraazacyklooktánu nitrolýzou hexametyléntetramínu v slabo kyslom prostredí, pričom reakčné podmienky sú volené tak, že v podstatnej miere zvyšujú bezpečnosť a ekonomiku procesu.

Vyrábaný 1,5-*endometylén*-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán, známy tiež pod názvom N,N'-dinitropentametyléntetramín (kódové označenie DPT), je možné okrem nitrolýzy hexametyléntetramínu v slabokyslom prostredí získať Mannichovou kondenzáciou štruktúrne vhodných reaktans. V prípade Mannichovej kondenzácie sa vychádza z nitramidu alebo jeho dimetylolderivátu, z metyléndiamínu alebo amoniaku a formaldehydu. Dimetylolnitramín (tiež nazývaný dimetylenitramid) vzniká ako vedľajší produkt nitrolýzy hexametyléntetramínu na 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán (kódové označenie RDX); pomernou neutralizáciou odpadnej kyseliny dusičnej z tohto procesu amoniakom vzniká dinitropentametyléntetramín v maximálne 23,4 %-nom výťažku oproti teórii (Hale G.J.: J. Am. Chem. Soc. 1920, 47, 2756; Chute W. J. a kol.: Can. J. Res. 1949, 27B, 218). Dimetylolnitramín je tiež jedným z hlavných produktov pôsobenia kyseliny sírovej na dinitrát hexametyléntetramín, takže neutralizáciou korešpondujúcej reakčnej zmesi amoniakom je možné dinitropentametyléntetramín získať až v 35 %-nom výťažku oproti teórii (Chute W. J. a kol.: Can. J. Res. 1949, 27B, 218; Chute W. J. a kol.: Can. J. Res. 1949, 27B, 280). Pôsobením metyléndiamínu na dimetylolnitramín (získaný z nitramidu a formaldehydu) bol dinitropentametyléntetramín pripravený v 97 %-nom výťažku oproti teórii (Chute W. J. a kol.: Can. J. Res. 1949, 27B, 218). Dobré výsledky dáva aj kondenzácia metyléndinitramínu s formaldehydom a amoniakom (Lamberton A.H.: J. Chem. Soc. 1949, 1650).

Hoci nitrolýza hexametyléntetramínu z hľadiska vzniku rady medziproduktov a vedľajších produktov postupnou degradáciou, zahrňujúcou komplex reakcií nitrolyzačných, hydrolytických a neutralizačných, prebiehajúcich paralelne a konzekutívne s odlišným reakčným mechanizmom aj cez túto svoju komplikovanosť, patrí medzi najdôležitejšie a z technicko-ekonomického hľadiska najvýhodnejšie spôsoby výroby 1,5-*endometylén*-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu v miernekyslom prostredí. Z výskumov je známe, že pôsobením 4 mólov acetanhydridu na 1 mól dinitrátu hexametyléntetramínu, za laboratórnej teploty, po dobu niekoľkých dní, je možné dinitropentametyléntetramín získať až v 30,6 %-nom výťažku oproti teórii (Chute W. J. a kol.: Can. J. Res. 1949, 27B, 218; Chute W. J. a kol.: Can. J. Res. 1949, 27B, 280). Iný spôsob nitrolýzy spočíva v súčasnom proporcionálnom dávkovaní roztoku 1 mólu hexametyléntetramínu v 3,1 móloch kyseliny octovej a roztoku 2 mólov kyseliny dusičnej, minimálne 96 %-nej, v 2,6 móloch acetanhydridu do predložených a miešaných 0,73 mólov kyseliny octovej, pri reakčnej teplote 25 až 30 °C a dobe zmiešavania reaktans 60 minút, s nadväzujúcim 30 minútovým doreagovaním, pri teplote 25 až 30 °C; vedením tohto procesu pri vyšších teplotách výťažky produktu rapídne klesajú a pri dodržaní uvedených reakčných podmienok je možné získať 45 až 48 % dinitropentametyléntetramínu oproti teórii (Bachmann W.E. a kol.: J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 2769). Uvedený spôsob prípravy bol vylepše-

ný tak, že spolu s 0,74 mólmí kyseliny octovej je predpokladaný paraformaldehyd v množstve 0,417 mólov monomérneho formaldehydu a dávkovanie roztokov hexametylén tetramínu a kyseliny dusičnej trvá 15 minút, a 15 minútovým doreagovaním, čím vzniká dinitropentametyléntetramín až v 59 %-nom výťažku oproti teórii (Castorina T.C. a kol.: J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 1617). Zvýšením množstva predloženej kyseliny octovej až na 23,2 mólov, množstva predloženého paraformaldehydu na 0,79 mólov monomérneho formaldehydu a množstva acetanhydridu až na 4,35 mólov a dávkovaním kyseliny dusičnej do reakčnej zmesi vo forme roztoku 1,5 mólu dusičnanu amónneho v 2 móloch kyseliny dusičnej 99 %-nej, pri reakčnej teplote 44 °C, vzniká dinitropentametyléntetramín až v 65 % výťažku oproti teórii (Castorina T.C. a kol.: J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 1617).

Ako je zrejmé z uvedených publikovaných spôsobov nitrolýzy hexametyléntetramínu v mierne kyslom prostredí, prítomnosť paraformaldehydu a/alebo dusičnanu amónneho v reakčnej zmesi môže priaznivo ovplyvniť výťažky 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (bibliografia, Orlova E. Ju a kol.: Oktogen-termostojkoe vzryv-šatoe veščestvo, Izdat. Nedra, Moskva, 1975/ uvádza, že vzniku cyklických a lineárnych nitramínov predchádza v reakčnej zmesi fragmentácia východiskovej substancie, pričom vhodnou voľbou reakčných podmienok, ako aj štruktúrne vhodných aditív, je možné ovplyvniť kombináciu fragmentov smerom k prevažnému vzniku cyklických nitramínov.

Doterajšie názory o mechanizme pôsobenia amónnych a/alebo amóniových solí v priebehu nitrolýzy za Beckmannových podmienok sú rôzne. Stručne sa môže povedať, že nedávajú uspokojujúcu odpoveď na otázku o skutočnom mechanizme ich pôsobnosti. Ako už bolo povedané, prítomnosťou dusičnanu amónneho vznikajú prevažne cyklické polynitramíny, v neprítomnosti lineárne zlúčeniny. Jeho účinok môže byť v kinetickom účinku, iontovom efekte: dusičnan amónny disociuje na ióny a posunie iontovú rovnováhu kyseliny dusičnej doľava, čo má za následok zníženie koncentrácie nitroniových kationtov ako nitračného činidla. Prítomnosť nitrátových aniontov znižuje aciditu prostredia a tým ovplyvňuje reakčný mechanizmus. V prípade transtonizačnej rovnováhy sa jedná o priamu výmenu dusíka medzi amónnou a/alebo neúplne substituovanou amóniovou soľou a daným reakčným intermediátom.

V prípade aditív obsahujúcich formaldehydové jednotky, ako napr. v prípade paraformaldehydu, je možné predpokladať jeho degradáciu na nižšie fragmenty, ktoré v ďalšom podporujú cyklopolymerizáciu.

Podľa najnovších poznatkov za štruktúrne vhodné aditíva podporujúce tvorbu cyklických nitramínov je možné považovať aj močovinu a močovinoformaldehydové kondenzáty. Močovina bola aplikovaná pri nitrolýze 1,5-diacetyl-3,7-endometylén-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu kyselinou dusičnou, v prostredí kyseliny sírovej na 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán, kde jej prítomnosť znižuje exotermičnosť reakcie, ako aj reakčnú dobu a zvyšuje výťažnosť procesu /USA patentový spis č. 3 926 953/.

Močovinoformaldehdyové kondenzáty v nitrolýzačnej zmesi zvyšujú bezpečnosť a výťažnosť procesu nitračného štiepenia hexametyléntetramínu na 1,3,5-trinitro-1,3,5-triaza-cyklohexán.

Podľa tohoto vynálezu spôsob výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením hexametyléntetramínu v kyslom prostredí spočíva v tom, že nitračné štiepenie sa uskutočňuje v prítomnosti močoviny a/alebo močovinoformaldehdyových kondenzátov v množstve 0,001 až 20 % hmot., s výhodou 0,35 až 15,15 % hmot. na navážku hexametyléntetramínu.

Výhodou vedenia procesu nitrolýzy v zmysle tohoto vynálezu je možnosť v prítomnosti močoviny viesť nitrolýzu pri vyššej teplote a predovšetkým zvýšenie výťažnosti 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Výhodnými aditívami sa javia vo vode a v organických rozpúšťadlách nerozpustné močovinoformaldehdyové kondenzáty vznikajúce reakciou močoviny s formaldehydom v kyslom prostredí /napr. USA patentové spisy č. 3 981 845 a 4 081 741/.

Súčasne s týmito aditívami môže byť predložený alebo vo forme roztoku v kyseline dusičnej dávkaný dusičnan amónny. Prítomnosť močovinoformaldehdyového kondenzátu v nitrolýzačnej zmesi výrazne zvyšuje výťažnosť oproti procesu, vedenému bez aditíva (t.j. aj bez paraformaldehydu). V zrovnaní s paraformaldehydom je pozitívne ovplyvnenie výťažnosti 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu močovinoformaldehdyovými kondenzátmi vyššie. Produkt z reakcie s použitím močovinoformaldehdyového kondenzátu obsahuje určité množstvo tohto aditíva. Tote znečistenie dinitropentametylén-tetramínu nie je na záväzu v prípade jeho aplikácie pri výrobe 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Močovina, v porovnaní s paraformaldehydom je účinnejšia z hľadiska pozitívneho ovplyvnenia výťažkov 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, nakoľko sa rovnaký účinok dosahuje nižším prídavkom močoviny, ako je tomu u paraformaldehydu. Navyše je možné v prítomnosti močoviny nitrolýzu viesť už pri spomínanej vyššej teplote.

Uvedený vyšší účinok nebol v literatúre doposiaľ popísaný a je možné si ho vysvetliť, že prítomné aditíva degradujú v kyslom prostredí na fragmenty, ktoré jednak obmedzujú esterifikáciu N-metylovaných postranných reťazcov, vznikajúcich v priebehu nitrolytických štiepení a podporou cyklopolymerizačnej rekombinácie.

Vyšší účinok dokumentujú nasledujúce príklady prevedenia.

Príklad 1

Pripravila sa dva roztoky:

14 hmot. dielov hexametyléntetramínu (9,99 mól) sa rozpustí v 23 objem. dieloch kyseliny octovej 96,8 %-nej (50,86 mól);

8,8 objem. dielov kyseliny dusičnej 99,05 %-nej (20,87 mól) za ochladenia pod teplotu 15 °C a za intenzívneho miešania sa rozpustí v 25 objem. dieloch acetanhydridu (34,05 mól).

Do miešaného reaktora s plášťovým ochladením sa predloží 10 objem. dielov 96,8 %-nej kyseliny octovej (22,11 mól) a napečne s proporcionálnym dávkovaním here uvedených roztokov hexametyléntetramínu a kyseliny dusičnej. Doba dávkovania je 30 minút a teplota reakčnej zmesi pri tom sa udržiava v rozmedzí 25 až 30 °C. Po dodávkovaní roztokov sa realizuje 30 minútové doreagovanie pri teplote 25 až 27 °C. Reakčná zmes sa potom zriedi 60 ml vody 70 °C teplej a po 5 minútovom miešaní sa vylúči produkt izolovaný filtráciou. Po premytí dvakrát a' 10 objem. dielmi vody, jedenkrát 30 objem. dielmi cca 5 %-ného vodného amoniaku a dvakrát a' 10 objem. dielmi vody sa produkt suší. Rezultuje 5,7 hmot. dielov 1,5-ndometylén-3,7-dinitre-1,3,5,7-tetraazacykloektánu, čo je 26,15 % oproti teórii. Teplota topenia produktu je 200 až 204 °C a po rekryštalizácii z dimetylsulfoxidu (roztok riedený v objemovom pomere 1:1 metanolom) sa teplota topenia zvýši na 211 až 213 °C za rozkladu.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, len hexametyléntetramín obsahuje 2,28 % hmot. močovinoformaldehýdového kondenzátu (molárny pomer formaldehydu k močovine 1,04), doba proporcionálneho dávkovania roztokov hexametyléntetramínu a kyseliny dusičnej je 32 minút a teplota reakcie, vrátane doreagovania, 28 až 31 °C. Rezultuje 5,8 hmot. dielov produktu s obsahom 0,24 hmot. dielov močovinoformaldehýdového kondenzátu, t.j. 26,11 %-ný výťažok čistého produktu oproti teórii. Teplota topenia produktu je 196 až 200 °C, rekryštalizovaného ako v príklade 1, 210 až 213 °C.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1, len roztok hexametyléntetramínu sa pripraví rozpustením 13 hmot. dielov substancie (92,7 mól) v 21,5 objem. dieloch kyseliny octovej 96,8 %-nej (47,54 mól) a s 10 objem. dielmi kyseliny octovej 96,8 %-nej sa predloží 1 hmot. diel močovinoformaldehýdového kondenzátu (východiskový molárny pomer formaldehydu k močovine 1,04). Proporcionálne dávkovanie roztokov hexametyléntetramínu a kyseliny dusičnej trvá 33 minút, pri teplote 33 až 35 °C. Z reakcie rezultuje 10,7 hmot. dielov surového produktu s obsahom 0,75 hmot. dielov močovinoformaldehýdového kondenzátu, čo je 49,18 % oproti teórii na čistý 1,5-ndometylén-3,7-dinitre-1,3,5,7-tetraazacykloektán. Teplota topenia produktu je 204 až 206 °C a po rekryštalizácii ako v príklade 1, 210 až 213 °C za rozkladu.

Príklad 4

Reakcia sa vedie ako v príklade 1, len s 10 objem. dielmi kyseliny octovej 96,8 %-nej sa predloží 0,5 hmot. dielov močovinoformaldehového kondenzátu (východiskový mol. pomer formaldehydu k močovine 1,04) a dávkovanie roztokov hexametyléntetramínu a kyseliny dusičnej trvá 11 minút pri teplote 30 až 32 °C. Rezultuje 7,3 hmot. dielov surového produktu s obsahom 0,4 hmot. dielov močovinoformaldehového kondenzátu, čo je 31,61 % oproti teórii, počítané na čistý produkt. Teplota tepenia produktu je 201 až 206 °C a po rekryštalizácii ako v príklade 1, 210 až 213 °C na rozkladu.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1, avšak množstvo predkladanej kyseliny octovej sa do reakcie neberie, ale sa predloží roztok hexametyléntetramínu (celé množstvo) a k nemu sa pridajú 2 hmot. diely močovinoformaldehového kondenzátu (východiskový mol. pomer formaldehydu k močovine 1,04). Do tohto roztoku sa pri teplote 46 až 48 °C, po dobu 14 minút dávkuje roztok kyseliny dusičnej a potom sa realizuje 15 minútové doreagovanie pri teplote 44 až 45 °C. Rezultuje 3,9 hmot. dielov surového produktu, s obsahom 1,6 hmot. dielov močovinoformaldehového kondenzátu, čo je 10,55 % oproti teórii, počítané na čistý produkt.

Príklad 6

Nitrolýza sa vedie ako v príklade 1, len sa predloží 5 objem. dielov kyseliny octovej 96,8 %-nej (11,05 mól), v ktorej sa rozptýli 1,3 hmot. dielov paraformaldehydu. Proporcionálny nátok roztokov hexametyléntetramínu a kyseliny dusičnej sa realizuje 13 minút, pri teplote smesi 33 až 35 °C, s nasledujúcim 15 minútovým doreagovaním, pri teplote 33,5 až 34,5 °C. Rezultuje 9,6 hmot. dielov produktu, čo je 44,06 % oproti teórii. Teplota tepenia produktu je 201 až 205 °C a po rekryštalizácii ako v príklade 1, 211 až 213 °C.

Príklad 7

Nitrolýza sa realizuje ako v príklade 6, len paraformaldehyd sa nahradí 1,3 hmot. dielom močovinoformaldehového kondenzátu (východiskový mol. pomer formaldehydu k močovine 1,04). Rezultuje 11,5 hmot. dielov produktu s obsahom 1,5 hmot. dielov močovinoformaldehového kondenzátu, t.j. 46,36 % oproti teórii na čistý produkt. Teplota tepenia produktu je 198 až 203 °C a po rekryštalizácii ako v príklade 1, 210 až 212 °C na rozkladu.

Príklad 8

Reakcia sa vedie ako v príkladoch 6 a 7, len namiesto paraformaldehydu, resp. močovinoformaldehydového kondenzátu sa aplikuje močovina v množstve 1 hmot. diel a predloží 10 objem. dielov kyseliny octovej 96,8 %-nej. Proporcionálne dávkovanie roztokov hexametyléntetramínu a kyseliny dusičnej sa realizuje 11 minút, pri teplote reakčnej zmesi 35 až 38 °C, s 20 minútovým doreagovaním, pri teplote 40 až 43 °C. Rezultuje 9,6 hmot. dielov produktu, čo je 44,06 % oproti teórii. Teplota topenia produktu je 205 až 209 °C za rozkladu a po jeho rekryštalizácii ako v príklade 1, 210 až 212 °C za rozkladu.

Príklad 9

Nitrolýza sa vedie ako v príklade 1, len spolu s 10 objem. dielmi kyseliny octovej 96,8 %-nej sa predloží 1 hmot. diel močovinoformaldehydového kondenzátu (výhodiskový mol. pomer formaldehydu k močovine 0,99) a 3 hmot. diely dusičnanu amónneho a aplikuje sa roztok 8,5 objem. dielov kyseliny dusičnej 99,05 %-nej (20,16 mól v 28 objem. dieloch acetanhydridu (38,13 mól). Prvých 5 minút proporcionálneho dávkovania sa pri teplote 35 až 38 °C pripustí približne polovina roztokov hexametyléntetramínu a kyseliny dusičnej a zvyšok sa dávkuje ďalších 5 minút pri teplote 40 až 42 °C. Doreagovanie sa realizuje 25 minút, pri teplote 45 až 46 °C. Rezultuje 9,2 hmot. dielov produktu s obsahom 0,7 hmot. dielov močovinoformaldehydového kondenzátu, t.j. 39,01 % oproti teórii, počítané na čistý produkt.

Príklad 10

Do predloženej zmesi pozostávajúcej zo 65 objem. dielov kyseliny octovej 96,8 %-nej (143,73 mól), 1,5 objem. dielu acetanhydridu (2,04 mól) a 2,5 hmot. dielov močovinoformaldehydového kondenzátu (výhodiskový mol. pomer formaldehydu k močovine 0,99) sa proporcionálne dávkuje 35 objem. dielov acetanhydridu (47,67 mól) roztok 14 hmot. dielov hexametyléntetramínu (9,99 mól) v 23 objem. dieloch 96,8 %-nej kyseliny octovej (50,86 mól) a roztok 12,2 hmot. dielov dusičnanu amónneho (14,35 mól) v 8,5 objem. dieloch 99,05 %-nej kyseliny dusičnej (20,16 mól). Teplota zmesi pri dávkovaní sa udržiava na 43 až 45 °C a deba dávkovania činí 15 minút. Po 15 minútovom doreagovaní pri 44 až 46 °C sa reakčná zmes ochladí na 12 °C a vylúčený pevný podiel odfiltruje. Rezultuje 9,7 hmot. dielov surového produktu s obsahom 1,2 hmot. dielov močovinoformaldehydového kondenzátu, čo je 39,01 % oproti teórii, počítané na čistý produkt.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením hexametyléntetramínu v kyslom prostredí, vyznačujúci sa tým, že nitračné štiepenie sa uskutočňuje v prítomnosti močoviny a/alebo močovineformaldehydových kondenzátov v množstve 0,001 až 20 % hmot., s výhodou 0,35 až 15,15% hmot. na navážku hexametyléntetramínu.