

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109 577

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.06.78 (P. 207588)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl².

CO7C 79/35

CO6B 25/04

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Państwa Rzeczpospolitej Litwy

Twórcy wynalazku: Rudolf Kuboszek, Maciej Modzelewski, Krzysztof Słoń, Róża Przybylik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,

Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania wielonitrowych eterów fenyłowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielonitrowych eterów fenyłowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę trójnitrofenylową, n ma wartość 1 lub 2, a m ma wartość 0,1 lub 2. Związki te są dobrymi materiałami wybuchowymi i wykazują dobrą termostabilność.

Znanym sposobem wielonitrowe etery fenyłowe o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku wytwarza się w dwuetapowym procesie, przez reakcję chlorku pikrylu z pirydyną lub innymi trzeciorzędowymi aminami, takimi jak izochinolina lub β - i γ -pikolina, otrzymując odpowiednio czwartorzędowe sole pikryloamoniowe, które następnie poddaje się reakcji z odpowiednimi fenolami dwu- i trójwodorotlenowymi. Sposób ten jednak wymaga stosowania dużych ilości łatwopalnych rozpuszczalników, takich jak benzen lub aceton oraz dużych ilości silnie toksycznych amin, np. pirydyny. Ponadto, niektóre z eterów można otrzymać z dobrą wydajnością jedynie przez stapianie, co powoduje silne zanieczyszczenie produktu, z którego mimo dodatkowych operacji, nie udaje się otrzymać materiałów wybuchowych o wysokiej termostabilności. Te względy zadecydowały, że otrzymane etery nie znalazły praktycznego zastosowania.

Inny znany sposób wytwarzania wielonitrowych pochodnych eterów fenyłowych opisany w publikacji T. Urbańskiego „Chemia i technologia materiałów wybuchowych”, MON, Warszawa 1954, tom I str. 289,290 polega na reakcji chlorku pikrylu lub 2, 4-dwunitrochlorobenzenu z fenolanami lub nitrofenolanami sodu i do-nitrowaniu otrzymanych eterów. Sposobem tym otrzymuje się tylko niektóre pięcionitrowe pochodne eterów dwufenyłowych, ze względu na silnie alkaliczne środowisko reakcji. Jednakże sposób ten nie prowadzi do otrzymania pochodnych eterów trójfenyłowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku.

Produkty uzyskiwane w powyższym sposobie są silnie zanieczyszczone i charakteryzują się niską termostabilnością. Poza tym wydajność reakcji jest niewielka.

Nieoczekiwanie okazało się, że wielonitrowe etery fenyłowe można wytworzyć w procesie jednoetapowym, z wysoką wydajnością.

Sposób według wynalazku polega na reakcji chlorku pikrylu z odpowiednim fenolem dwu- lub trójwodorotlenowym. Reakcję prowadzi się w środowisku wodnym, zawierającym środki wiążące wydzielany w reakcji

chlorowodor, takie jak węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, w obecności katalizatora. Jako katalizator stosuje się trzeciorzędowe aminy, fosfiny, czwartorzędowe sole amoniowe lub czwartorzędowe sole fosfoniowe. Proces prowadzi się w zakresie temperatur od pokojowej do temperatury wrzenia. Otrzymane w wyniku reakcji etery fenyłowe o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym m ma wartość zero, ewentualnie nitruje się znanymi sposobami otrzymując wielonitrowe etery fenyłowe o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym m ma wartość 1 lub 2.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się wielonitrowe etery fenyłowe o wysokiej czystości i dobrej termostabilności, bez konieczności stosowania uciążliwych metod oczyszczania.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład I. 50 g (0,2 mola) chlorku pikrylu, 11 g (0,1 mola) hydrochinonu wprowadza się do 250 cm³ wody i po wymieszaniu dodaje się 1 cm³ pirydyny i roztwór 34 g NaHCO₃ w 250 cm³ wody. Całość ogrzewa się do wrzenia przez 30 minut. Powstały osad odsącza się na gorąco, przemycwa gorącą i zimną wodą i suszy. Otrzymuje się 49 g 1,4-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-benzenu o temperaturze topnienia 343-345°C. Wydajność reakcji wynosi 92%. Otrzymany związek nitrowano mieszaniną 140 cm³ dymiącego kwasu azotowego i 140 cm³ stężonego kwasu siarkowego w 80°C przez 2 godziny otrzymując 54 g 1,4-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-2,5-dwunitrobenzen o temperaturze topnienia powyżej 355°C. Wydajność nitrowania wynosiła 95%.

Przykład II. 50 g (0,2 mola) chlorku pikrylu, 8,5 g (0,067 mola) floroglucyny wprowadza się do 250 cm³ wody, dodaje podczas mieszania 1 cm³ pirydyny i następnie roztwór 50 g CH₃COONa.3H₂O w 250 cm³ wody. Całość ogrzewa się do wrzenia przez 120 minut, odsącza na gorąco powstały osad, który przemycwa się gorącą i zimną wodą oraz suszy otrzymując 40 g 1,3,5-trój(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-benzenu o temperaturze topnienia 250-252°C. Wydajność reakcji wynosi 79%.

Przykład III. 50 g (0,2 mola) chlorku pikrylu, 8,5 g (0,067 mola) pirogallolu wprowadza się do 250 cm³ wody, dodaje podczas mieszania 1 cm³ pirydyny, a następnie roztwór 30 g CH₃COONa.3H₂O w 250 cm³ wody. Całość ogrzewa się do wrzenia przez 120 minut, odsącza się osad na gorąco, przemycwa gorącą i zimną wodą i suszy otrzymując 26,5 g 2,6-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-fenolu o temperaturze topnienia 250-253°C. Wydajność reakcji wynosi 73%. Otrzymany produkt nitrowano mieszaniną 80 cm³ dymiącego kwasu azotowego i 80 cm³ stężonego kwasu siarkowego w 80°C przez 2 godziny otrzymując 28 g 2,6-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-3,5-dwunitrofenolu o temperaturze topnienia 289-291°C. Wydajność reakcji nitrowania wynosiła 98%.

Przykład IV. Do roztworu 50 g (0,2 mola) chlorku pikrylu, 11 g (0,1 mola) pirokatechiny i 1 g (0,0044 mola) chlorku trójetylobenzyloamoniowego w 200 cm³ chlorku metylenu dodaje się roztwór 50 g NaHCO₃ w 500 cm³ wody. Całość ogrzewa się w temperaturze 40°C przez 80 minut mieszając energicznie. Powstały osad odsącza się na gorąco, przemycwa gorącą i zimną wodą i suszy. Otrzymuje się 47 g 1,2-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-benzenu o temperaturze topnienia 242-243°C. Wydajność reakcji wynosi 89%. Produkt po znitrowaniu mieszaniną 140 cm³ dymiącego kwasu azotowego i 140 cm³ stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 80°C przez 2 godziny daje 52 g 1,2-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-4,5-dwunitrobenzenu o temperaturze topnienia 308-310°C. Wydajność nitrowania wynosiła 95%.

Przykład V. Do 500 cm³ wody w temperaturze 60°C wprowadza się kolejno podczas mieszania 11 g (0,1 mola) rezorcyny, 50 g (0,2 mola) chlorku pikrylu, 1 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego, 50 g (0,6 mola) NaHCO₃. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60°C przez 50 minut, a następnie w 80°C przez 10 minut. Powstały osad odsącza się na gorąco, przemycwa gorącą i zimną wodą oraz metanolem i suszy. Otrzymuje się 51 g 1,5-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-benzenu o temperaturze topnienia 189-190°C. Wydajność reakcji wynosi 96%. Produkt nitruje się 140 cm³ dymiącego kwasu azotowego i 140 cm³ stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 80°C przez 2 godziny otrzymując 56 g 1,3-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-2,5-dwunitrobenzenu o temperaturze topnienia 279-281°C. Wydajność nitrowania wynosi 95%.

Przykład VI. Do 500 cm³ wody o temperaturze 60°C podczas mieszania wprowadza się kolejno 11 g (0,1 mola) hydrochinonu, 50 g (0,2 mola) chlorku pikrylu, 1 g trójfenylofosfiny i 50 g NaHCO₃. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60°C przez 50 minut, a następnie w 80°C przez 10 minut. Wydzielony osad odsącza się na gorąco, przemycwa gorącą i zimną wodą i suszy otrzymując 42 g 1,4-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-benzenu w temperaturze topnienia 342-344°C. Wydajność reakcji 79%.

Przykład VII. Do 500 cm³ wody ogrzanej do 60°C wprowadza się kolejno podczas mieszania 11 g (0,1 mola) hydrochinonu, 50 g (0,2 mola) chlorku pikrylu, 1 g (0,0044 mola) chlorku trójetylobenzyloamoniowego i 50 g (0,6 mola) NaHCO₃. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60°C przez 50 minut i następnie przez 10 minut w temperaturze 80°C. Powstały osad odsącza się, przemycwa gorącą i zimną wodą oraz metanolem i suszy. Otrzymuje się 51 g 1,4-bis(2',4',6'-trójnitrofenoksy)-benzenu o temperaturze topnienia 343-344°C. Wydajność reakcji wynosi 97%.

Przykład VIII. Reakcję prowadzono według przykładu VII stosując zamiast chlorku trójetylobenzyl-
oamoniowego 0,9 g (0,002 mola) chlorku heksadecylotrójbutylofosfoniowego. Produkt otrzymano z wydajnością
taką, jak w przykładzie VII.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wielonitrowych eterów fenylowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę trójnitrofenylową, n ma wartość 1 lub 2 a m ma wartość 0,1 lub 2, z chlorku pikrylu i fenolu dwu- lub trójwodorotlenowego, z n a m i e n n y t y m, że chlorek pikrylu poddaje się reakcji z fenolem dwu- lub trójwodorotlenowym w środowisku zawierającym środki wiążące wydzielany w reakcji chlorowodór, takie jak węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych oraz katalizator, a następnie otrzymany eter ewentualnie nitruje się.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się trzeciorzędowe aminy, fosfiny, czwartorzędowe sole amoniowe lub czwartorzędowe sole fosfoniowe.

