

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

238442
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 257/02

(22) Prihlášené 27 12 83
(21) (PV 10 010-83)

(40) Zverejnené 14 03 85

(45) Vydané 15 05 87

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
KABÁTOVÁ VIERA ing., ŽILINA, ZEMANOVÁ EVA ing., MICHALOVCE,
TRUHLÍK ŠTEFAN RNDr., BELKO DUŠAN ing., ŽILINA

(54) Spôsob výroby 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu

1

2

Vynález pojednáva o výrobe 1,3,5,7-tetra-
nitro 1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, zvaného
oktogén, nitračným štiepením 1,5-diacetyl-
-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, o-
značovaného DADN, kyselinou dusičnou s
obsahom oxidu dusičného, pri čom je do re-
akčného systému pridávaný dikyandiamid v
množstve 0,05 až 11 % hmot., počítané na
východiskové množstvo DADN. Postup je po-
užiteľný vo výrobe oktogénu, no má význam
predovšetkým pre vývoj nových postupov vý-
roby tejto substancie.

Vynález sa týka spôsobu výroby 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrolýzou 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu kyselinou dusičnou, obsahujúcou oxid dusičný, za prítomnosti dikyanidu v reakčnej zmesi.

Bežný spôsob výroby 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, nazývaného tiež oktogén a označovaného kódom HMX, spočíva v nitrolýze hexametyléntetramínu a/alebo 1,5-metano-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu [bibliografiu viď v E. Ju. Orlova: Oktogen — termostojkoe vzryvčatoe veščestvo: Izdat. Nedra, Moskva, 1987]. V poslednom desaťročí sa však čoraz väčšou mierou pozornosť upriamuje na procesy, ktorými sa oktogén získava cez 1,5-dialkanoyl-3,7-metano-1,3,5,7-tetraazacyklooktány; ich príprava je popísaná na príklad v prácach: V. I. Siele, M. Warmann a E. E. Gilbert: J. Heterocycl. Chem. 1974, **11**, 237; U. S. pat. 3 850 923 a 3 849 414.

Veľmi atraktívnou sa javí metóda syntézy oktogénu, vychádzajúca z 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu ako medzi-produktu (U. S. pat. 3 939 148). Tento medzi-produkt rezultuje z hexametyléntetramínu cez 1,5-diacetyl-3,7-metano-1,3,5,7-tetraazacyklooktán vo výťažkoch 91 až 98 % oproti teórii (U. S. pat. 3 850 923 a 3 926 953); jeho kódové označenie je DADN. Nitrolýza 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu kyselinou dusičnou, obsahujúcou až 50 percent hmot. oxidu dusičného, v závislosti od reakčných podmienok a v malej miere od zdroja oxidu dusičného, poskytuje oktogén v 41 až 98 % výťažku oproti teórii (U. S. pat. 3 939 148). Nevýhodou tohto známeho postupu nitrolýzy DADN je fakt, že pre zabezpečenie vysokej výťažnosti oktogénu je nutné aplikovať čerstvo destilovanú kyselinu dusičnú bezvodú vo veľkom prebytku oproti teórii (U. S. pat. 3 939 148). Tak na príklad pre získanie 1 hmot. dielu oktogénu 100%-nej čistoty a vo výťažku 98 % oproti teórii je potreba 34,5 hmot. dielu čerstvo destilovanej kyseliny dusičnej a 11,5 hmot. dielu oxidu fosforečného.

Hlavnou vedľajšou reakciou nitrolýzy 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu je štiepenie 1,3,5,7-tetraazacyklooktánového skeletu. Okrem reakčných podmienok v obecnom zmysle slova je priebeh tejto nežiadúcej reakcie závislý i na druhu zdroja oxidu dusičitého (kombinácia kyseliny dusičnej a oxidu fosforečného, alebo oxidu sírového, alebo anhydridu kyseliny trifluóroctovej alebo roztok oxidu dusičitého v kyseline dusičnej — viď U. S. pat. 3 939 148).

Podľa najnovších poznatkov je výťažnosť a bezpečnosť procesu nitračného štiepenia a/alebo nitrácie amínov, ich N-derivátov a amidov, na cyklické nitramíny priaznivo ovplyvnené prítomnosťou niektorých aditív (viď na príklad čs. autorské osvedčenia č. 206 382, 213 509, 214 311, 218 703 a ďalšie), ktoré tu figurujú v podstate ako katalyzátory tretej generácie. V zmysle tohto vynálezu je výroba 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu uskutočňovaná nitračným štiepením 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu kyselinou dusičnou, obsahujúcou oxid dusičný, za prítomnosti dikyanidu, pridávaného do reakčného systému v množstve 0,05 až 11,0 % hmot., počítané na hmotnosť do reakcie braného 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je tá skutočnosť, že sa nevyžaduje čerstvo destilovaná kyselina dusičná, pričom je dosiahnuté zvýšenie výťažnosti.

Vyšší účinok, dosahovaný v zmysle tohto vynálezu, nebol v literatúre doposiaľ popísaný; dokumentujú ho nasledujúce príklady, ktoré však v žiadnom prípade nevylučujú variabilitu spôsobu výroby podľa tohto vynálezu.

Príklad 1

K 200 objem. dielom kyseliny dusičnej 98,1 percentnej s obsahom pod 0,3 % hmot. analytickej kyseliny dusitej, predloženým v nitračnom aparáte, je za miešania a chladenia pod teplotou 40 °C vnesených 100 hmot. dielov oxidu fosforečného. Do rezultujúceho roztoku je jednorázovo vnesených 20 hmot. dielov 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (DADN) a teplota reakčnej zmesi je opatrne zvýšená na 54 až 57 °C, na ktorých je udržiavaná 30 minút (všetky predošlé operácie realizované za dobrého miešania). Potom je obsah nitračného aparátu naliaty do 1500 objem. dielov 20 až 22 °C teplej vody a rezultujúca zmes je filtrovaná.

Produkt na filtri je premývaný vodou až do neutrálnej reakcie filtrátu a potom je 3 hod. sušený pri 90 až 95 °C. Takto získaný technický oktogén je možné veľmi malých množstiev vedľajších produktov zbaviť jeho zohrievaním v suspenzii v 70%-nej kyseline dusičnej.

Uvedený základný postup je opakovaný vždy s aplikáciou východiskového DADN, modifikovaného určitým množstvom dikyandiamidu. Výsledky prezentuje tabelárny prehľad:

5		6		
Množstvo dikyandiamidu DADN hmot. diely	hmot. % na návažok DADN	Výťažok oktogénu hmot. diely	% oproti teórii	Nekorigovaná teplota topenia oktogénu [°C]
0,00	0,0	15,0	73,58	278—281
0,10	0,5	15,6	76,60	277,5—280
0,40	2,0	16,5	80,88	276—279
1,00	5,0	17,0	83,33	275—278
2,00	10,0	15,5	75,98	274—277

Príklad 2

K 110 objem. dielom kyseliny dusičnej rovnakej kvality, ako v príklade 1 je za rovnakých podmienok, ako v príklade 1, nadávkovaných 60 hmot. dielov oxidu fosforečného, a potom do rezultujúceho roztoku 10 hmot. dielov DADN. Po 30-minútovom miešaní pri teplote 59 až 61 °C je reakčná zmes naliatá do 1000 objem. dielov vody cca 20 °C teplej. Rezultujúca suspenzia je spracovaná, ako v príklade 1. Rezultuje 8,4 hmot. dielov oktogénu o teplote topenia 279 až 280 °C za roz-

kladu; uvedený výťažok predstavuje 82,35 % oproti teórii.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2, len aplikovaný východiskový DADN obsahuje 0,8 hmot. diela dikyandiamidu. Z reakce rezultuje 8,5 hmot. diela oktogénu o teplote topenia 280 až 281 °C za rozkladu; uvedený výťažok predstavuje 83,33 % oproti teórii (t. j. pri aplikácii 8 % hmot. dikyandiamidu na návažok DADN).

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitračným štiepením 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu kyselinou dusičnou, obsahujúcou oxid dusičný, vyznačujúci sa tým, že proces nitrolýzy sa uskutočňuje v prítomnosti dikyan-

diamidu do reakčného systému pridávaného v množstve 0,05 až 11,0 % hmot., s výhodou v množstve 0,5 až 10 % hmot. počítané na hmotnosť do reakcie braného 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.