



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223661
(11) (B1)

(22) Prihlásené 20 11 80
(21) (PV 7913-80)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 487/04
C 07 D 233/02
C 07 D 233/72

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-
-2,5(1H, 3H)-diónu

1

2

Vynález sa týka výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej, pričom podmienky nitrácie sú volené v prítomnosti močoviny, čo má za následok zvýšenie výťažnosti a bezpečnosti procesu. Vynález je možné bez problémov využívať pri výrobe titulnej substancie.

Vynález sa týka výroby 1,4-dinitroderivátu tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5-(1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5-(1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej, pričom podmienky sú volené tak, že priaznivo ovplyvňujú výťažok a bezpečnosť procesu.

Dinitroderiváty tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5-(1H, 3H)-diónu známe tiež pod názvom dinitroglykolurily označované kódom DINGU, je možné získať nitráciou v prostredí kyseliny dusičnej a/alebo kyselinou dusičnou v prostredí acetanhydridu. Z prvého uvedeného variantu sa uvádza vznik zmesi 1,4-; 1,6-; a 1,3-dinitroderivátov (Encyclopedia of Explosives and Related Items. Vol. 6, PATR 2700, Picatinny Arsenal, Dover, 1974, str. G 117 až 118). 1,3-dinitroglykoluril je nestabilný a ľahko sa rozkladá vo vriacej vode, čo umožňuje vhodnú voľbu spôsobu izolácie produktu z nitrácie glykolurilu v prostredí kyseliny dusičnej s možnosťou získania zmesi izomérov s vysoko prevládajúcim obsahom 1,4-dinitroglykolurilu a prakticky neobsahujúcu 1,3-dinitroglykoluril.

Výťažok dinitroglykolurilov je vedľa všeobecnej závislosti na reakčných podmienkach daný stabilitou glykolurilu, teda 2,4,6,8-tetraazabicyklo-[3.3.0] oktánového skeletu v reakčnom prostredí. V prostredí dymivej kyseliny dusičnej je dominujúcou vedľajšou reakciou acidolýza glykolurilu, ktorú je možné do určitej miery potlačiť prídavkom substancie schopnej v acidolytických rovnovážnych reakciách vystupovať na strane produktov reakcie.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5-(1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5-(1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej sa uskutočňuje tak, že proces nitrácie prebieha v prítomnosti močoviny prídávanej do nitračného systému naraz alebo postupne v množstve 0,05 až 15 % hmot., s výhodou v množstve 0,4 až 11,0 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť do reakcie braného tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5-(1H, 3H)-diónu.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je tá skutočnosť, že prítomnosť močoviny v reakčnej zmesi priaznivo ovplyvňuje selektivitu a výťažnosť procesu v celom výhodnom rozsahu. Optimálny obsah močoviny prida-

ný ku kyseline dusičnej pred nitráciou je 1,1 až 1,7 % hmot. na navážku glykolurilu. Pozitívny, avšak menej výrazný vplyv na výťažky dinitroglykolurilu má aj močovina vnášaná do reakčného systému ako aditívum aplikovaného glykolurilu.

Vedľa uvedeného ekonomického efektu je výhodou tohto vynálezu aj zvýšenie stability reakčnej zmesi a teda bezpečnosti procesu v dôsledku prítomnosti močoviny. Stabilizujúci vplyv močoviny pri nitrolýzach v prostredí kyseliny dusičnej (čs. pat. číslo 97 100, čs. autorské osvedčenie č. 227 903), alebo esterifikáciách alifatických alkoholov kyselinou dusičnou alebo zmesou kyseliny dusičnej s kyselinou sírovou (čs. autorské osvedčenie č. 168 189) je dobre známy, a tak isto dobre interpretovaný v prácach V. Kadeřábek a J. Denkstein: Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 1070; alebo tiež čs. autorské osvedčenie č. 227 903.

Nový a vyšší účinok dosahovaný v zmysle tohto vynálezu nebol v literatúre doposiaľ popísaný a je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi.

Pr í k l a d 1

50 hmot. dielov glykolurilu (90 min sušeného pri teplote 80 až 85 °C) sa za stáleho miešania po dobu 4 až 5 minút vnáša do 500 obj. dielov kyseliny dusičnej 99,15%-nej. Pri vnášaní glykolurilu je teplota reakčnej zmesi vonkajším chladením udržiavaná na 24 až 27 °C. Potom nasleduje zvýšenie teploty reakčnej zmesi vonkajším ohrevom v priebehu 6 až 7 minút na 50 až 53 °C a v tomto teplotnom rozmedzí sa udržiava po dobu 45 minút. Po tejto dobe je nitračná zmes tenkým prúdom opatrne vedená do 1000 obj. dielov variacej vody. Vzniknutá suspenzia je 10 minút refluxovaná a po vychladnutí na 15 až 20 °C je produkt izolovaný filtráciou, na filtri premytý vodou do neutrálnej reakcie odchádzajúceho filtrátu, a potom sušený v tenkej vrstve 4 hodiny pri teplote 80 až 85 °C.

Tento základný postup bol ešte päťkrát reprodukován s tým, že pred vlastným vnášaním glykolurilu je v predloženej kyseline dusičnej rozpustené vždy určité množstvo močoviny. Výsledky prezentuje nasledujúca tabuľka:

Množstvo močoviny v predloženej kyseline dusičnej

hmot. diely	hmot. % na návažok glykolurilu
0,0	0,0
0,2	0,4
0,7	1,4
1,4	2,8
3,5	7,0
5,5	11,0

Výťažky 1,4-dinitro-glykolurilu

hmot. diely	% oproti teórii
67,0	82,04
68,7	84,12
69,2	84,73
68,7	84,12
68,1	83,38
67,5	82,65

Príklad 2

Nitrácia glykolurilu sa robí ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že použitý glykoluril v množstve 50 hmot. dielov je pred

vnášaním do kyseliny dusičnej zmiešaný s 1 hmot. dielom močoviny rovnakej kvality ako v príklade 1. Vzniká 67,9 hmot. dielov dinitroglykolurilu, čo predstavuje 83,14 % oproti teórii.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5-(1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej, vyznačujúci sa tým, že proces nitrácie sa uskutočňuje v prostredí močoviny, pridá-

vanej do nitračného systému naraz alebo postupne v množstve 0,05 až 15,0 % hmot., s výhodou v množstve 0,4 až 11,0 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť do reakcie braného tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H, 3H)-diónu.