



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

195 038

(11)

(B1)

(61).

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 12 04 77
(21) PV 2371 - 77

(51) Int. Cl.³

C. 07 D 237/02

(40) Zverejnené 28 04 79
(45) Vydané 01 2 82

(75)

Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., HUMENNÉ
OSWALD ANTON ing., KUNEŠOV
MIKEŠTÍK ANTONÍN ing., TÝN NAD BEČVOU
BOŽIVOJ TOMIS ing., HORNÍ DATYNĚ

(54)

Spôsob prípravy 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktanu

1

Predmetom vynálezu je spôsob nitrolýzy 1,5-endometylen 3,7-dinitrozo 1,3,5,7-tetrazacyklooktanu, pričom pomenky sú volené tak, že nitrolýza je vedená k 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktanu.

Pri doterajšej výrobe 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktanu sa vychádzalo z hexametylentetramínu a 1,5-endometylen 3,7-dinitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktanu priamou nitrolýzou alebo nitrolýzou za Bachmanových podmienok. Rôzne výskumy ukazujú, že nitrolýza hexametylentetramínu je značne komplikovaná. Komplikovateľnosť nitrolýzy hexametylentetramínu je vo vzniku celej rady medziproduktov a vedľajších produktov postupnou degradáciou, ktorá zahŕňa komplex reakcií nitrolyzačných, hydrolytických a neutralizačných, prebiehajúcich paralelne a konzekutívne s rôznym reakčným mechanizmom. Doterajšie názory na mechanizmus štepenia hexametylentetramínu môžeme rozdeliť na dve skupiny. Široko akceptované sú názory Wrighta a spolupracovníkov, podľa ktorých konečné produkty hexogén a oktogén vznikajú selektívnym štepením. Táto teória má prednosti v tom, že dobre vysvetľuje existenciu náktorých medziproduktov, vznikajúcich behom reakcie naproti Wrightovej teórii, Castorina v zhode s inými autormi, predpokladá úplnú degradáciu hexametylentetramínov alebo iných štruktúrne analogických metylenaminov metyleninitraminové jednotky, z ktorých výsledné polynitraminové molekuly, napríklad hexogén a oktogén vznikajú rekombináciou, alebo podľa pracovnej hypotézy, cyklopolymeráciou. Táto hypotéza nie je

195 038

experimentálne doložené i keď v jeho experimentálnych prácach sú predložené dôkazy o výmene značkových atómov východiskových látok a reakčných prostredí. Teória je v rozpore so skutočnosťou, že 8-členné cyklické zlúčeniny ťažko môžu vznikáť cyklopolymerezáciou a nevysvetľuje vznik niektorých medziproduktov, ktoré boli dokázané v priebehu reakcie.

Z výskumov je známe, že samotný urótropín poskytuje s kyselinou dusičnou ako dvojsýtna zmes hexametylentetramín mononitrát až dinitrát.

Dva razy protónovaný hexametylentetramín v prostredí kyseliny dusičnej, acetonhydridu a dusičnanu amónneho podlieha nitrolýze za vzniku medziproduktov 1-trimetylol-amino 3,5-dinitro 1,3,5-tetrazacyklohexanu a 1,5-endometylen 3,7-dinitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktanu. Voľbou podmienok môže nitrolýza viesť k cyklickým alebo lineárnym produktom.

Pre vznik oktogénu vyhovuje 1,5-endometylen 3,7-dinitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktan, ktorý môže byť nitrolyzovaný cez málo stabilné intermediáty 1-acetoxymetyl 3,5,7-trinitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktan a 1-hydro-3,5,7-trinitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktan na oktogén. Nitrolyzačné štiepenie môže viesť k diacetátu esteru 1,9-dihydroxy 2,4,6,8-tetranitro 2,4,6,8 tetrazanonanu pri nízkej koncentrácii amónnych solí.

Doterajšie názory o mechanizme pôsobenia amónnych solí v priebehu nitrolýzy za Bachmannových podmienok sú rôzne a nedávajú uspokojujúcu odpoveď na otázku o skutočnom mechanizme ich pôsobnosti. Z výskumov je známe, že v prítomnosti dusičnanu amónneho vznikajú vo väčšej miere cyklické polynitramíny v neprítomnosti lineárne zlúčeniny. Jeho účinok sa vysvetľuje kinetickým, iontovým efektom, ktorý vychádza z disociácie dusičnanu amónneho na ióny za posunutia rovnováhy kyseliny dusičnej doľava za zníženia koncentrácie nitroniových kationtov ako nitračného činidla. Prítomnosť nitrátových aniontov ovplyvňuje reakčný mechanizmus znížením kyslosti. Sú známe štúdie o tranzamináčnej rovnováhe dusičnanu amónneho v tomto prípade ide o priamu výmenu dusíka medzi dusičnanom amónnym a danou zlúčeninou. Literárne je známa rovnováha medzi 1-acetoxymetyl 3,5,7-trinitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktanom amónnym iónom a 1-hydro 3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktanom. Podľa Wrighta a spolupracovníkov, amonné soli obmedzujú esterifikáciu N-metylovaných bočných reťazcov, ktoré vznikajú v priebehu nitrolytických štiepení. Pri tomto obmedzení esterifikačnej reaktivity nie je doložené, akým spôsobom k tomu dochádza.

Castorina predpokladá v súlade s inými autormi totálnu degradáciu. Ani táto hypotéza nie je experimentálne doložená i keď v jeho experimentálnych prácach sú predložené dôkazy a podklady o výmene dusíka medzi atómami dusíka v nitrolyzovanom médiu a nitrolyzovanými látkami a reakčnými intermediátmi.

Podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje spôsob prípravy 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktanu nitrolýzou 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetrazacyklooktánu v acetonhydride nitračnými činidlami, za prítomnosti amónnych a/lebo amónniových solí, pri teplote 10 až 80 °C tak, že do nitrolyzačnej sústavy sa pridáva dusičnan amónny a/lebo metylamóniumnitrát v molárnom pomere 2:1 alebo dusičnan amónny alebo dimetyl-amóniumnitrát v molárnom pomere 1:1, v celkovom množstve 15 až 70 % hmot., počítané na

Výsledky zvýšenia tvorby oktogénu za prítomnosti N-alkyl substituovaných amonnych solí pri nitrolýze 1,5-endometylen-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetrazacyklooktánu sa môžu vysvetliť, že vzniklý v prvej fáze nitrolýzy 1-acetoxymetyl-3-nitrozo-5,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktán, ktorý je náchylný k dekompozícií sa stabilizuje transaminačnou reakciou s amónnou solou za vzniku intermediátu, u ktorého kyslík v acetoxymetyl skupine je nahradený dusíkom. Táto skutočnosť je možné doložiť tým, že tetraalkyl substituované amónne soli nie sú schopné výmeny a ich prítomnosť neprispieva k tvorbe oktogénu. Pri nitrolýze 1,5-endometylen-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetrazacyklooktánu obsah oktogénu za prítomnosti amóniumnitrátov, metylamóniumnitrátu, dimetylamóniumnitrátu, trimetylamóniumnitrátu a tetrametylamóniumnitrátu rastie v smere tetrametylamóniumnitrát → trimetylamóniumnitrát → dimetylamóniumnitrát → metylamóniumnitrát. V tomto procese dôležitú rolu hrá rozpustnosť v anhydride kyseliny octovej, ktorá je u dimetylamóniumnitrátu ďaleko vyššia ako u metylamóniumnitrátu. Medzi výhody postupu podľa vynálezu je potrebné predovšetkým zaradiť tú skutočnosť, že východiskový 1,5-endometylen 3,7-dinitrozo 1,3,5,7-tetrazacyklooktán sa získava nitrozáciou urotropínu vo vodnom prostredí, pričom je možné využiť zriedených kyselín z druhého stupňa na rozdiel od 1,5-endometylen 3,7-dinitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktánu, ktorý sa získava z bezvodého prostredia za použitia vysokopercetnej kyseliny dusičnej, čo je značne ekonomicky nákladné na vstupujúce suroviny a energiu potrebnú na regeneráciu odpadov.

Príklad 1

Do nitračnej banky objemu 1 00 ml opatrenej miešadlom chladením a ohrevom sa predloží 46,2 ml acetanhydridu /0,394 mol/. Po zohriatí acetanhydridu na 60 °C sa v ňom rozpustí 5,9 g metylamónium nitrátu /0,0625 mol/. V priebehu 15 minút za stáleho miešania s predstihom dávkuje 10 g 1,5-endometylen 3,7-dinitrozo 1,3,5,7-tetrazacyklooktánu /0,0537 mol/ a 10 g dusičnanu amónneho /0,125 mol/ v 13,4 ml 99,6 % kyseliny dusičnej /0,319 mol/ sa pripúšťa tak, aby teplota nitrolýzačného systému bola na 65 °C. Ďalej sa reakčná zmes nechá stať 15 minút, potom sa filtruje za získania surového produktu. Na 10 g surového produktu sa pridá roztok 0,15 g bonaxu v 50 ml vody. Za bodu varu pridáme 5 N-ný hydroxid sodný cca 7 ml roztoku tak, aby pH bolo v rozmedzí 8,7-9,7. Neutralizovaný roztok sa odfiltruje. Izolovaný 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktán má bod topenia 279,5-280,5 °C rekryštalizáciou nitrometanu alebo acetónu sa dosiahne bod topenia až 281 - 282 °C.

Príklad 2

Do nitračnej banky objemu 1 000 ml opatrenej miešadlom chladením a ohrevom sa predloží 46,2 ml acetanhydridu /0,394 mol/. Po zohriatí acetanhydridu na 60 °C sa v ňom rozpustí 8,0 g dimetylamóniumnitrátu /0,074 mol/. V priebehu 15 minút za stáleho miešania s predstihom dávkuje 10 g 1,5-endometylen 3,7-dinitrozo 1,3,5,7-tetrazacyklooktánu /0,0537 mol/ a 5,9 g dusičnanu amónneho /0,074 mol/ v 13,4 ml 99,6 % kyseliny dusičnej /0,319 mol/ sa pripúšťa tak, aby teplota nitrolýzačného systému bola na 65 °C. Ďalej sa reakčná zmes

195 038

Surový 1,3,5,7-tetranitro 1,3,5,7-tetrazacyklooktan sa čistí a rekryštalizuje ako v príklade 1.

Príklad 3

Do nitračnej banky objemu 1 000 ml opatrenej miešadlom chladením a ohrevom sa predloží 46,2 ml acetanhydridu /0,394 mol/. Po zohriatí acetanhydridu na 60 °C sa dávkuje 10 g 1,5-endometylen 3,7-dinitrozo 1,3,5,7-tetrazacyklooktanu /0,0537 mol/ bez prídavku amónnych solí do reakčného systému. Za kontinuálneho dávkovania 13,4 ml 99,6 % kyseliny dusičnej /0,319 mol/. Reakcia sa stala hneď v prvej fáze nekontrolovateľnou a jej produktom boli nitrozné plyny a formaldehyd. V nitrolyzačnej zmesi bol chromatograficky identifikovaný 1,9-diacetoxy 2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetrazanonan.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktánu nitrolýzou 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetrazacyklooktánu v acetanhydride nitračnými činidlami, za prítomnosti amónnych a/lebo amóniových solí, pri teplote 10 až 80 °C, vyznačujúci sa tým, že do nitrolyzačnej sústavy sa pridáva dusičnan amónny a/lebo metylamónium-nitrát v molárnom pomere 2:1 alebo dusičnan amónny a/lebo dimetylamóniumnitrát v molárnom pomere 1:1, v celkovom množstve 15 až 70 % hmot., počítané na použitý 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetrazacyklooktán.

Vytiskly Moravské tiskařské závody,
provoz 12, Leninova 15, Olomouc

Cena: 2,40 Kčs