

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 101422

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.02.76 (P. 187577)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1979

Int. Cl². C07C 79/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Rudolf Kuboszek, Krzysztof Słoń, Mieczysław Mąkosza,
Wiktor Załachowski, Róża Przybylik

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania sześciinitrodwubenzylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sześciinitrodwubenzylu, będącego symetrycznym 2,2'-4,4'-6,6'-sześciinitrodwubenzylem (HNDB), znajdującego zastosowanie jako termostabilny materiał wybuchowy.

Przydatność sześciinitrodwubenzylu jako materiału wybuchowego zależy od jego termostabilności, która z kolei zależy od stopnia jego czystości. Z tego też względu niezmiernie ważnym zagadnieniem jest prowadzenie procesu wytwarzania sześciinitrodwubenzylu w taki sposób, aby uzyskać produkt końcowy o wysokiej czystości.

Spośród znanych sposobów wytwarzania sześciinitrodwubenzylu praktyczne zastosowanie ma sposób podany w A.H. Blatt, A.W. Rytina, J.Am. Chem. Soc., 72, 403 (1950) lub w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3505413, polegający na reakcji 2,4,6-trójnitrotoluenu (TNT) z wodnym roztworem podchlorynu sodowego w homofazowym układzie reakcyjnym, otrzymywanym za pomocą dużego nadmiaru mieszaniny czterowodorofuranu i metanolu. Sposób ten, pomimo uzyskiwania stosunkowo wysokiej wydajności produktu surowego, do około 70% wydajności teoretycznej, wykazuje wiele wad. Wymaga on stosowania dużych ilości drogiego, niebezpiecznego i trudnego do regeneracji z układu poreakcyjnego czterowodorofuranu. Poza tym surowy sześciinitrodwubenzyl jest silnie zanieczyszczony ubocznymi produktami zesmolenia, powstającymi pod wpływem alkalicznego środowiska reakcji, w związku z czym wymaga dodatkowej operacji oczyszczania przez wielokrotną krystalizację. Stąd też wydajność oczyszczonego produktu, który spełnia warunki termostabilności, jest znacznie obniżona.

Okazało się, że można uzyskać sześciinitrodwubenzyl o wysokiej czystości, a więc dobrych właściwościach termostabilnych i jednocześnie z dużą wydajnością, jeżeli reakcję pomiędzy 2,4,6-trójnitrotoluenem i podchlorynem prowadzi się w układzie dwufazowym: rozpuszczalnik organiczny – woda, wobec katalizatora wprowadzonego w fazie organicznej.

Według wynalazku roztwór wodny podchlorynu wprowadza się do roztworu 2,4,6-trójnitrotoluenu w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą, zawierającego katalizator. Reakcję prowadzi się w temperaturze od -5°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

Jako rozpuszczalniki nie mieszające się z wodą stosuje się chlorowcowane pochodne węglowodorów alifatycznych, korzystnie chlorek metylenu, chlorek etylenu, chloroform oraz benzen i jego homologi.

Jako źródło anionów podchlorynowych stosuje się według wynalazku roztwory wodne podchlorynów metali alkalicznych i ziem alkalicznych, zwłaszcza podchlorynu sodowego, potasowego i wapniowego lub innego związku, zawierającego w swej cząsteczce anion podchlorynowy.

Jako katalizatory reakcji stosuje się według wynalazku związki zdolne do międzyfazowego przenoszenia jonów („phase transfer catalysis”) takie, jak czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe lub eter koronowy. Stosowane katalizatory pośredniczą w przenoszeniu anionów podchlorynowych z fazy wodnej do fazy organicznej. Pożądaną reakcję, prowadzącą do otrzymania sześciinitrodwubenzylu, osiąga się przez zwolnione dozowanie wodnego roztworu podchlorynu i/lub wprowadzenie do układu reakcyjnego dodatku alkoholu. W wyniku układu dwufazowego, w którym 2,4,6-trójnitrotoluen styka się z jonami wodorotlenowymi tylko na granicy faz, otrzymuje się sposobem według wynalazku czysty sześciinitrodwubenzyl, nie wymagający oczyszczania przez krystalizację i gotowania z węglem aktywnym. Wydajność reakcji jest rzędu 65–75% wydajności teoretycznej, a termostabilność do 210°C. Proces może być prowadzony w sposób periodyczny lub ciągły.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają jego zakresu.

P r z y k ł a d I. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadza się roztwór 22,7 g (0,1 mola) 2,4,6-trójnitrotolenu, 1,0 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego i 0,1 g Rokafenolu S w 100 ml chlorku metylenu i 100 ml alkoholu metylowego. Następnie całość ogrzewa się do wrzenia. Do mieszanego roztworu trójnitrotolenu dodaje się z wkraplacza w ciągu 15 minut 100 ml 6% wodnego roztworu podchlorynu sodowego. Po skończonym dozowaniu podchlorynu usuwa się łącznie grzejną i miesza roztwór reakcyjny jeszcze przez 10 minut. Powstały osad filtruje się, przemywa wodą i metanolem. Otrzymuje się 17,6 g surowego sześciinitrodwubenzylu. Wydajność reakcji wynosi 77% wydajności teoretycznej, a temperatura topnienia produktu 216°C. Po jednorazowej krystalizacji z acetonu otrzymuje się 16 g sześciinitrodwubenzylu o temperaturze topnienia 220°C. Wydajność w przeliczeniu na krystalizowany produkt wynosi 71% wydajności teoretycznej, a termostabilność do 210°C. Reakcję można również prowadzić bez udziału Rokafenolu S lub innego środka powierzchniowo czynnego.

P r z y k ł a d II. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadza się roztwór 22,7 g (0,1 mola) 2,4,6-trójnitrotolenu, 4 g chlorku trójpropylobenzyloamoniowego w 100 ml chlorku metylenu. Do mieszanego roztworu trójnitrotolenu dozuje się 100 ml 10% wodnego roztworu podchlorynu sodowego. Temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 41°C i rozpuszczalnik zaczyna wrzeć. Po upływie 20 minut powstały osad filtruje się, przemywa wodą i metanolem. Otrzymuje się 14,8 g surowego sześciinitrodwubenzylu. Wydajność reakcji wynosi 65% wydajności teoretycznej, temperatura topnienia produktu 220°C, a termostabilność do 210°C.

P r z y k ł a d III. Reakcję prowadzi się tak, jak opisano w przykładzie II, stosując zamiast chlorku trójpropylobenzyloamoniowego 4,1 g chlorku leksadicylotrójbutylofosfoniowego. Otrzymuje się 15,5 g sześciinitrodwubenzylu o temperaturze topnienia 220°C i termostabilności do 210°C. Wydajność reakcji wynosi 68% wydajności teoretycznej.

P r z y k ł a d IV. Reakcję prowadzi się, jak opisano w przykładzie II, stosując zamiast chlorku trójpropylobenzyloamoniowego 0,5 g eteru 18 crown-6. Otrzymuje się 16,0 g sześciinitrodwubenzylu o temperaturze topnienia 220°C i termostabilności do 210°C. Wydajność reakcji wynosi 70% wydajności teoretycznej.

P r z y k ł a d V. Reakcję prowadzi się tak, jak opisano w przykładzie II, stosując zamiast chlorku metylenu benzen. Otrzymuje się 14,8 g surowego sześciinitrodwubenzylu o temperaturze topnienia 220°C i termostabilności do 210°C. Wydajność reakcji wynosi 65% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sześciinitrodwubenzylu przez reakcję 2,4,6-trójnitrotolenu w rozpuszczalniku organicznym z wodnym roztworem podchlorynu, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym, przy czym wodny roztwór podchlorynu sodu, potasu lub wapnia wprowadza się przez powolne dozowanie do roztworu 2,4,6-trójnitrotolenu w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą, korzystnie chlorku metylenu, chlorku etylenu lub benzenie, zawierającego katalizator zdolny do międzyfazowego przenoszenia jonów taki, jak czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe lub eter koronowy, w temperaturze od –5°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.