



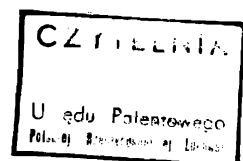
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.02.76 (P. 187578)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl² C07C 79/10

Twórcy wynalazku: Mieczysław Mąkosza, Rudolf Kuboszek, Krzysztof Słoń

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania sześciinitrostilbenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sześciinitrostilbenu, będącego symetrycznym 2,2'-4,4'-6,6'-sześciinitrostilbenem (HNS), znajdującego zastosowanie jako materiał wybuchowy o wysokiej termostabilności.

Wśród dotychczasowych sposobów wytwarzania sześciinitrostilbenu na uwagę zasługuje sposób podany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 505 413, polegający na reakcji chlorku lub bromku trójnitrobenzylu (TNBX) z rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego w homofazowym układzie reakcyjnym. Homofazowy układ reakcyjny uzyskuje się przez zastosowanie około 25-krotnego nadmiaru rozpuszczalnika, jakim jest mieszanina czterohydrofuranu z metanolem w stosunku objętościowym, jak 2:1. Sposób ten wymaga jednak stosowania dużych ilości drogiego, niebezpiecznego i trudnego do regeneracji z układu poreakcyjnego czterohydrofuranu. Otrzymany zaś, z wydajnością nie przekraczającą 50% wydajności teoretycznej, surowy produkt jest silnie zanieczyszczony ubocznymi produktami zesmolenia, powstającym w alkalicznym środowisku reakcji i wymaga dodatkowych operacji oczyszczania. Stąd też wydajność oczyszczonego produktu, który spełnia warunki wymaganej termostabilności, jest bardzo niska.

Wad tych nie wykazuje sposób według wynalazku.

Sposób wytwarzania sześciinitrostilbenu według

2

wynalazku polega na reakcji chlorku lub bromku 2,4,6-trójnitrobenzylu z zasadą nieorganiczną w układzie dwufazowym rozpuszczalnik organiczny-woda w obecności katalizatora zdolnego do międzyfazowego przenoszenia jonów i ewentualnie wobec środka powierzchniowo-czynnego. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Chlorek lub bromek 2,4,6-trójnitrobenzylu wprowadza się do układu reakcyjnego w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą, natomiast zasadę nieorganiczną w postaci jej wodnego roztworu.

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

Jako katalizatory reakcji zdolne do międzyfazowego przenoszenia jonów („phase transfer catalysis”) stosuje się czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe lub etery koronowe.

Jako zasadę nieorganiczną stosuje się wodorotlenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych, korzystnie wodorotlenek sodowy, potasowy i wapniowy oraz wodorotlenek amonowy.

Obecność środka powierzchniowo-czynnego nie jest konieczna. Dodaje się go w celu poprawienia mieszalności układu reakcyjnego i rozwinięcia powierzchni.

W sposobie według wynalazku w warunkach dwufazowego układu reakcyjnego udział reakcji ubocznych, prowadzących do zesmolenia związków wielonitrowych jest nieznaczny, gdyż stykają się one z zasadą jedynie na granicy faz. Wytworzony sposobem według wynalazku produkt nie wymaga więc dodatkowych operacji oczyszczania. Otrzymuje się od razu czysty sześciinitrostilben o wysokiej termostabilności z wydajnością dochodzącą do 90% wydajności teoretycznej. Sposobem według wynalazku można prowadzić proces zarówno w sposób periodyczny, jak i ciągle.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do trójszyjnej kolby zaopatrzonej w mieszadło, wkrapłacz i termometr wprowadza się roztwór 26,1 g (0,1 mola) chlorku trójnitrobenzylu i 2,6 g chlorku trójetylobenzylamoniowego z 0,05 g Rokafenolu 8 w 75 ml chlorku metylenu. Następnie do intensywnie mieszanego roztworu chlorku trójnitrobenzylu dodaje się 15 ml stężonego wodnego roztworu amoniaku. Po upływie 15 minut powstały osad filtruje się, przemywa wodą i chlorkiem metylenu. Otrzymuje się 20,1 g surowego sześciinitrostilbenu, co odpowiada 89% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia 316°C, termostabilność do 250°C. Po jednorazowej krystalizacji z dwumetyloformamidu otrzymuje się 18,1 g sześciinitrostilbenu o temperaturze topnienia 320°C i termostabilności do 270°C.

Przykład II. Reakcję prowadzi się tak, jak opisano w przykładzie I, stosując zamiast chlorku trójbenzylamoniowego 4,1 g chlorku heksadecylotróbutylofosfoniowego i zamiast chlorku metylenu stosuje się benzen. Otrzymuje się produkt o takich samych własnościach i z taką samą wydajnością, jak w przykładzie I.

Przykład III. Reakcję prowadzi się tak jak opisano w przykładzie I, stosując zamiast chlorku trójbenzylamoniowego 0,5 g eteru 18-crown-6. Otrzymuje się 21,0 g surowego sześciinitrostilbenu, o takich samych własnościach jak w przykładzie I. Wydajność reakcji wynosi 93% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sześciinitrostilbenu przez reakcję chlorku lub bromku 2,4,6-trójnitrobenzylu w rozpuszczalniku organicznym z wodnym roztworem zasady nieorganicznej, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym składającym się z rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą, korzystnie chlorowcowanej pochodnej węglowodoru alifatycznego lub benzenu i z wody, w obecności katalizatora zdolnego, do międzyfazowego przenoszenia jonów; takiego, jak czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe lub etery koronowe, w temperaturze od 0°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.