



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

218703

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 12 02 81

(21) (PV 1012-81)

(40) Zverejnené 25 06 82

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³

C 07 D 251/06

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIE-
VIDZA

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

Vynález sa týka výroby 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu nitrolýzou 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu kyselínou dusičnou obsahujúcou oxid dusičný, pričom podmienky reakcie sa upravujú prídavkom dusičnanu amónneho, čo má za následok zvýšenie výťažnosti a bezpečnosti procesu.

Vynález je možné výhodne využívať pri výrobe titulnej substancie vychádzajúcej z 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Vynález sa týka 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; pričom podmienky reakcie sú volené tak, že priaznivo ovplyvňujú ekonomiku procesu.

Bežný spôsob výroby 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, nazývaného tiež oktogén, označovaného tiež kódom HMX, spočíva v nitrolýze hexametyléntetramínu a/alebo 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (bibliografia E. Ju. Orlova: Oktogen – termostojkoe vzryvčatoe veščestvo, Izdat. Nedra, Moskva, 1978). V poslednom desaťročí sa však pozornosť čoraz väčšou mierou upriamuje na procesy, ktorými sa oktogén získava cez 1,5-dialkanoyl-3,7-endometylén-1,3,5,7-tetraazacyklooktány; ich príprava je popísaná napr. v V. I. Siele, M. Warman a E. E. Gilbert: J. Heterocycl. Chem. 1974 **11**, 237; USA pat. 3 850 923 a 3 849 414.

Veľmi atraktívnym spôsobom výroby sa javí metóda syntézy oktogénu, vychádzajúca z 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu ako medziproduktu (USA pat. 3 939 148). Tento medziprodukt rezultuje z hexametyléntetramínu vo výťažkoch 91 až 98 % oproti teórii (USA 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 % hmot. oxidu dusičného, v závislosti od reakčných podmienok a v nemalej miere aj od zdroja oxidu dusičného, poskytuje oktogén v 41 až 98 % oproti teórii (USA pat. 3 939 148). Nevýhodou tohto známeho postupu nitrolýzy 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu je fakt, že pre zabezpečenie vysokej výťažnosti oktogénu je nutné aplikovať čerstvo destilovanú kyselinu dusičnú bezvodú vo veľkom prebytku oproti teórii (USA pat. 3 939 148). Tak napr. pre získanie 1 hmot. dielu oktogénu 100%-nej čistoty a vo výťažku 98 % oproti teórii je potreba 34,5 hmot. dielu čerstvo destilovanej bezvodéj kyseliny dusičnej a 11,50 hmot. dielu oxidu fosforečného. Hlavnou vedľajšou reakciou nitrolýzy 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu je štiepenie 1,3,5-tetraazacyklooktánového skeletu. Okrem reakčných podmienok v obecnom zmysle slova je priebeh tejto nežiadúcej reakcie závislý i na druhu zdroja oxidu dusičného (kombinácia kyseliny dusičnej a oxidu fosforečného alebo oxidu sírového alebo anhydridu kyseliny trifluóroctovej alebo roztok oxidu dusičného v kyseline dusičnej alebo v nitrometáne, USA pat. 3 939 148).

Nežiadúci zánik 1,3,5,7-tetraazacyklooktánového skeletu je možné potlačiť prídavkom komponentu, schopného jednak vystupovať v acidolytických rovnováhach na strane produktov, jednak

vykazujúceho voči oxidom dusíka vyššiu afinitu než nitrolyzovaná substancia.

Podľa tohto 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 uskutočňuje sa tak, že proces nitrolýzy prebieha za prítomnosti dusičnanu amónneho do reakčného systému pridávaného v množstve 0,05 až 20,0 % hmot., s výhodou 5 až 15 % 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 a bezvodá kyselina dusičná s umožnením dosiahnutia výťažnosti oktogénu vysokej čistoty okolo 89 % oproti teórii pri zníženom množstve nitračnej zmesi.

Vedľa uvedeného ekonomického účinku je výhodou tohto vynálezu potenciálna možnosť zvýšenia bezpečnosti procesu, nakoľko dusičnan amónny zvyšuje stabilitu nitrolizačných zmesí (čs. pat. 97 100; V. Kadeřábek a J. Denkstein: Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, **25**, 1070; čs. autorské osvedčenie..... = PV 7398-79).

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

Príklad 1

210 obj. dielov kyseliny dusičnej 97,15%-nej s obsahom pod 0,2 % hmot. analytickej kyseliny dusitej (t. j. 307 hmot. dielov kyseliny dusičnej ako bezvodéj) sa za stáleho miešania ochladí na -10°C . Do vychladeného systému sa postupne vnáša 120 hmot. dielov oxidu fosforečného tak, aby teplota rezultujúcej zmesi neprestúpila 40°C . Potom sa jednorázovo do tejto nitračnej zmesi za miešania a bez chladenia vnesie 30 hmot. dielov 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu a teplota zmesi sa prihriatie v priebehu 4 až 7 minút upraví na 58 až 62°C ; v tomto teplotnom rozmedzí sa reakčná zmes udržiava po dobu 20 minút. Po tejto dobe, bez predchádzajúceho ochladenia, sa reakčná zmes naleje do 500 obj. dielov miešanej studenej vody a vzniknutá suspenzia sa privedie do varu a udržiava sa v ňom tak dlho, pokiaľ sa nezastaví vývin oxidov dusíka. Po ochladení suspenzie na 18 až 25°C sa oktogén izoluje filtráciou, na filtri sa premýva vodou do neutrálnej reakcie filtrátu a suší sa pri teplote 90 až 95°C . U suchého produktu sa stanoví teplota topenia. Tento základný postup sa niekoľkokrát opakuje s tým, že spolu s 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánom je vždy vnesené určité množstvo dusičnanu amónneho; výsledky prezentuje nasledujúca tabuľka číslo 1:

Tabuľka 1

Množstvo dusičnanu amónneho		Výťažok HMX		Teplota topenia HMX v °C
hmot. diely	hmot. % na návažok DADN	hmot. diely	% oproti teórii	
0,00	0,00	22,00	71,86	282,0—283,0
0,02	0,10	22,05	72,01	282,0—283,0
0,50	1,66	22,81	74,50	282,0—283,0
1,00	3,33	23,50	76,80	282,5—283,0
2,00	6,66	24,59	80,36	282,5—283,0
3,00	10,00	25,00	cca 81,67 ⁺	283,5—285,0
6,00	20,00	21,22	cca 69,25 ⁺	285,0—285,5

Poznámka: ⁺ na základe tenkovrstvej chromatografie (Silufol UV 254) v sústave acetón — cyklohexán je v produkte dokázaný východzí 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán.

Zo závislosti výťažnosti na množstve vnášaného dusičnanu amónneho do reakčného systému je zjavné, že najvyššia výťažnosť, t. j. 81,7 % oproti teórii surového oktogénu sa dosiahne prídavkom 10,5 % hmot. dusičnanu amónneho na návažok 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu. Vzhľadom na to, že za daných podmienok reakcie prídavky nad 10 % hmot. dusičnanu amónneho na návažok DADN dávajú oktogén s obsahom východzej substance (odhadom pod 5 % hmot.), je pre posúdenie spotreby surovín v rámci tohto príkladu uvažovaná výťažnosť 81 % oktogénu oproti teórii, dosahovaná prídavkom 7,8 % hmot. dusičnanu amónneho, počítané na návažok DADN: za uvedených podmienok je pre získanie 1 hmot. diela čistého oktogénu treba 12,71 hmot.

diela 97,15%-nej kyseliny dusičnej (t. j. 12,35 hmot. diela kyseliny dusičnej bezvodej), 4,84 hmot. diela oxidu fosforečného a 0,094 hmot. diela dusičnanu amónneho.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, avšak s tým rozdielom, že je použitá navážka 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu v množstve 20 hmot. dielov a doba reakcie v teplotnom rozmedzí 53 až 58 °C je 30 minút. Dusičnan amónny sa do nitračnej zmesi vnáša pred vlastným dávkovaním 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Výsledky prezentuje nasledujúca tabuľka 2.

Tabuľka 2

Množstvo dusičnanu amónneho		Výťažok HMX		Teplota topenia HMX v °C
hmot. diely	hmot. % na návažok DADN	hmot. diely	% oproti teórii	
0,00	0,00	17,00	83,30	280,0—283,0
0,25	1,25	17,25	84,52	282,0—283,0
0,50	2,50	17,50	85,75	282,5—238,0
1,00	5,00	18,01	88,20	282,5—283,0
1,50	7,50	18,30	89,67	283,0—283,5
2,00	10,00	17,95	cca 87,95 ⁺	284,0—284,5
3,40	17,00	16,50	cca 80,85 ⁺	284,0—285,0

Poznámka: ⁺ na základe tenkovrstvovej chromatografie (Silufol UV 254) v sústave acetón — cyklohexán je v produkte dokázaný východzí 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (DADN) a stopy 1-acetyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (SEX) v celkovom množstve pod 5 % hmot.

Spotreba surovín pre maximálnu výťažnosť, t. j. pre 89,67 % oktogénu oproti teórii, na 1 hmot. diel čistého oktogénu je 17,23 hmot. dielov kyseliny dusičnej 97,15%-nej (t. j. 16,74 hmot. dielov kyseliny dusičnej ako bezvodej), 6,55 hmot. dielov oxidu fosforečného a 0,082 hmot. dielov dusičnanu amónneho.

Zo závislosti výťažnosti na množstve dusičnanu amónneho v reakčnom systéme je zrejmé, že výťažnosti bez prídavku dusičnanu amónneho je ekvivalentná výťažnosť s prídavkom 15 % hmot. dusičnanu amónneho, spočítané na východzí 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán.

PREDMET VYNÁLEZU

218703

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 dusičnanu amónneho do reakčného systému pridávaného v množstve 0,05 až 20,0 % hmot., s výhodou 5 až 15 % hmot., počítané na hmotnosť do reakcie braného 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.