PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.07.2009**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **22.09.2010**

(Věstník č. 38/2010)

(21) Číslo dokumentu:

2009-503

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C07D 487/04 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Univerzita Pardubice, Pardubice, CZ

(72) Původce:

Klasovitý Dušan Ing., Myjava, SK

Zeman Svatopluk Prof. Ing. DrSc., Pardubice, CZ

(74) Zástupce:

RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, Praha 5, 15000

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy cis-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu

(57) Anotace:

Způsob přípravy cis-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu kondenzací soli kyseliny sulfamové, glyoxalu a formaldehydu a následnou nitrací vzniklého meziproduktu, přičemž se nejprve připraví sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin tak, že se do reakce uvede sůl kyseliny sulfamové s alkalickým kovem, nebo kovem alkalických zemin, glyoxal a formaldehyd v poměru 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, 0,2 až 0,40 mol glyoxalu a 0,40 až 0,60 mol formaldehydu ve vodném prostředí, obsahujícím 6 až 30 mol vody na 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, za teploty v rozmezí 25 až 95 °C, po dobu 3 až 16 hodin a při hodnotě pH reakčního prostředí v rozmezí 3 až 6, načež se vzniklá sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin po izolaci z reakční směsi, samotná nebo ve směsi s močovinou a/nebo lineárními močovino-formaldehydovými kondenzáty v množství do 2,5 % hmotn., podrobí nitračnímu štěpení nitrolyzační směsí s obsahem kyseliny dusičné v množství rozmezí 20 až 85 mol kyseliny dusičné na 1 mol soli kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové při teplotách v rozmezí -30 až +10 °C, načež se získaný produkt izoluje a případně přečistí.

CZ 2009 - 503 A3

PV 2009-503-

Způsob přípravy *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu

Oblast techniky

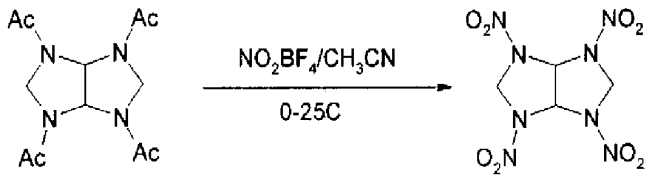
Vynález se týká způsobu přípravy polynitrosloučeniny *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol (bicyklo-HMX, BCHMX).

Dosavadní stav techniky

Cílová polynitrosloučenina, *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol (dále jen BCHMX), patří do skupiny polycyklických nitraminů a její použití se předpokládá především v trhavinových směsích a propelentech (Ling Qiu, Heming Xiao: Molecular dynamics study of binding energies, mechanical properties, and detonation performances of bicyclo-HMX-based PBXs; Journal of Hazardous Materials (2009), 164(1), 329-336). Bylo také publikováno použití jeho směsi s 2,4,6-trinitrotoluenem (TNT) pro výrobu jemných syntetických diamantů (Ultra Fine Diamonds, viz práci Kozyrev N. V., Sysolyatin S. V., Sakovich G. V.: Preparation of ultrafine diamonds from fused mixtures of TNT with polycyclic nitramines; Fyzika Goreniya i Vzryva (2006), 42(4), 131-134).

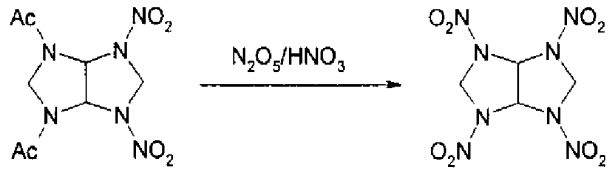
Zájem o BCHMX kulminoval v 80-tých letech minulého století, kdy bylo teoreticky predikováno, že výkon BCHMX by se měl rovnat nebo dokonce předčit 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (oktogen, HMX). Publikované studie té doby i doby současné se zabývají predikcí vlastností BCHMX a některých jeho směsí, ale také jeho tepelnou stabilitou a hořením.

Bylo realizováno mnoho pokusů syntetizovat BCHMX. Po mnohaletém úsilí byla publikována jeho první laboratorní příprava (Eck, Genevieve, Piteau, Marc: Preparation of 2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane; GB 2303849 (1997)).

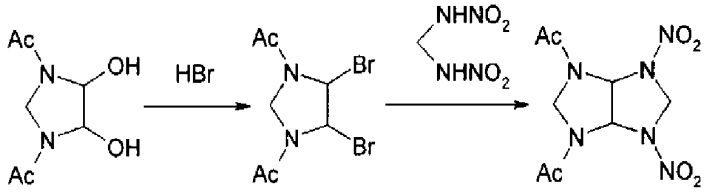


Vychází se v ní z tetraacetylderivátu oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu jako prekurzoru, který se nitruje po dobu 5 dní při teplotě 10 °C v acetonitrilu s použitím nitronium tetrafluoroborátu jako nitračního činidla a fluoridu draselného jako katalyzátoru; vzniká BCHMX ve 20%-ním výtěžku. Ten se ale musí izolovat z reakční směsi tak, že se směs po reakci podrobí hydrolýze a následně filtraci a zahuštění ve vakuu. Nevýhodou uvedeného postupu je vysoká cena použitého nitračního činidla, rozpouštědla i prekurzoru, který se sám připravuje z dalších surovin třístupňovou syntézou. Dalšími nevýhodami jsou dlouhá reakční doba, způsob izolace produktu a jeho nízký výtěžek. Udávaná čistota BCHMX je zde 96 %.

Jinou možností syntézy BCHMX je nitrační štěpení diacetyl-dinitroderivátu oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu (Spear J., Dagley J.: Synthesis of organic energetic compounds, in: Marinkas J. (Ed.), Organic energetic compounds, Nova Sci. Publishers, NY, 1996, pp. 47-164). Ten je nitrován nitrační směsí o snížené aciditě (např. kyselina dusičná-oxid dusičný nebo kyselina dusičná-oxid fosforečný):



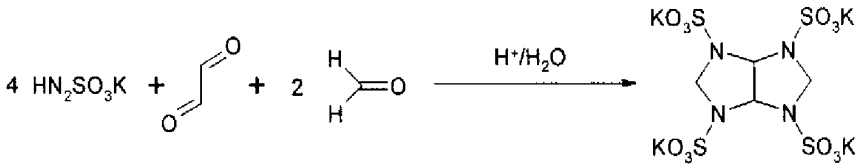
I když toto nitrační štěpení je snadno proveditelné a díky stabilizačnímu působení dvou již přítomných nitroskupin se reakce může provádět i za mírně zvýšených teplot, vedle nízkého výtěžku je hlavním problémem příprava výchozí sloučeniny:

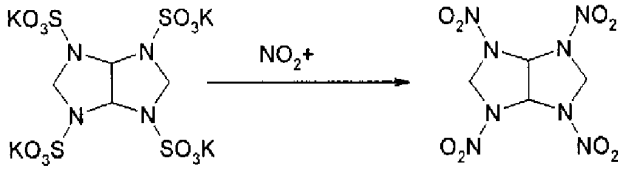


Při přípravě tohoto prekurzoru je nutno použít methylendinitraminu (MEDINA), který je velmi drahý a sám je nepříliš stabilní výbušinou. Je hygroskopický a tvoří soli, mající vlastnosti třaskavin; toto a nízká stabilita znemožňuje skladování a manipulaci s ním v průmyslovém měřítku z bezpečnostního hlediska.

V poslední době byla publikovaná neucelená informace o přípravě cyklických nitraminů s draselnou solí sulfamové kyseliny jako jednou ze základních surovin a bylo zde

předloženo i schéma syntézy BCHMX, jakož i nového prekurzoru pro jeho výrobu, to je tetradraselné soli kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové (K-TACOS) (Sysolyatin S. V., Sakovich G. V., Chernikova Yu. T., Surmachev V. N., Lobanova A. A.: Synthesis of polycyclic nitramines by nitration of condensation products of glyoxal and formaldehyde with sulfamic acid salts, in: 37th Annual. conference of ICT, Karlsruhe, 2006, pp. 141/1-141/12). Zmíněná tetradraselná sůl (K-TACOS) se má připravit kondenzací draselné soli kyseliny sulfamové, glyoxalu a formaldehydu v určitém poměru. K-TACOS by měl být podle uvedeného schéma nitrovatelný kyselinou dusičnou na BCHMX:





K uvedenému reakčnímu schematu však v literatuře chybějí jakékoliv podrobnější informace o praktickém způsobu jeho realizace, a to jak pro přípravu solí kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové (M-TACOS), tak i BCHMX. Zmíněno je pouze to, že nitrolýza K-TACOS koncentrovanou dusičnou kyselinou probíhá při -35 až -30 °C s 60 % výtěžkem. Pro průmyslové využití jsou tyto teploty ovšem poměrně nevhodné, neboť zajistit chlazení reakční směsi na takto nízké teploty není snadné a zvyšuje to technologickou i finanční náročnost výroby.

Cílem předkládaného řešení je na základě uvedených schémat nalézt podmínky pro praktickou syntézu BCHMX a jeho meziproduktu, soli kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové (M-TACOS), a to s výhodou tak, aby bylo možno syntézu provádět za vhodnějších podmínek, zejména za vyšších teplot, a také nalézt kritická místa reakcí, jakož i nejvhodnější způsob čištění BCHMX.

Podstata vynálezu

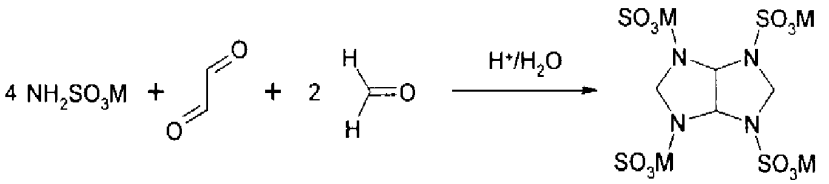
Předmětem vynálezu je způsob přípravy *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu (BCHMX), jehož podstata spočívá v tom, že

1) se připraví meziprodukt, sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin (M-TACOS) tak, že se do reakce uvede sůl kyseliny sulfamové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin, glyoxal a formaldehyd v poměru 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, 0,20 až 0,40 molu glyoxalu a 0,40 až 0,60 molu formaldehydu, s výhodou v poměru 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, 0,25 až 0,32 molu glyoxalu a 0,48 až 0,53 molu formaldehydu, které reagují ve vodném prostředí, obsahujícím 6 až 50 mol vody na 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, s výhodou 9,7 až 41,3 mol vody na 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, za teploty v rozmezí 25 až 95 °C, s výhodou za teploty v rozmezí 35 až 85 °C, po dobu 3 až 16 hodin a při hodnotě pH reakčního prostředí v rozmezí 3 až 6, načež se sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin (M-TACOS) z reakční směsi izoluje,

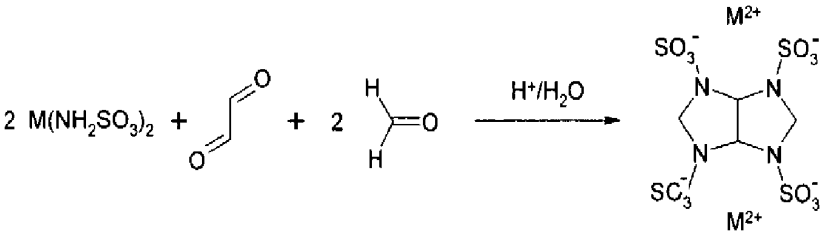
2) poté se sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin (M-TACOS), samotná nebo ve směsi s močovinou a/nebo lineárními močovino-formaldehydovými kondenzáty v množství do 2,5 % hmotn., podrobí nitračnímu štěpení nitrolyzační směsí s obsahem kyseliny dusičné v množství v rozmezí 20 až 85 mol kyseliny dusičné, s výhodou v rozmezí 34 až 79,91 mol kyseliny dusičné, na 1 mol soli kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové při teplotách v rozmezí -30 až +10 °C, načež se získaný produkt BCHMX izoluje a případně přečistí.

Alkalický kov nebo kov alkalických zemin je s výhodou vybrán ze skupiny zahrnující draslík a baryum.

První krok předkládaného technického řešení, tedy příprava solí kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové (M-TACOS), může být znázorněna následujícím reakčním schématem. Izolace M-TACOS pak spočívá buď ve vysrážení ethanolem nebo se produkt vyloučí z reakční směsi samovolně během reakce po doreagování výchozích látek.



kde: M= alkalický kov



kde: M= kov alkalických zemin

Vzájemná reakce glyoxalu, formaldehydu a sulfamátu jako kysele katalyzovaná nukleofilní adice probíhá, vzhledem k povaze reaktantů, v protickém polárním rozpouštědle, nejlépe v prostředí vodném. Konkrétně sulfamát draselný a sulfamát barnatý jsou ve vodě při laboratorní teplotě málo rozpustné, jejich rozpustnost však se zvyšující se teplotou rychle roste. Glyoxal a formaldehyd jsou do reakce brány ve formě svých vodných roztoků. Vzhledem k rozpustnosti M-TACOS ve vodě je množství vody v reakční směsi předurčujícím faktorem jeho výtěžku a čistoty; existuje kritické množství vody v reakční směsi, jehož překročením se produkt z reakční směsi nevyloučí a nedá se v čistém stavu izolovat.

Reakční teplota nemá vliv na výtěžek M-TACOS, ale výrazně ovlivňuje reakční dobu. Kyselost reakční směsi je důležitá pro čistotu této soli: při příliš nízkém pH produkt hydrolyzuje, při vysokém pH se mimo M-TACOS tvoří i příslušná sůl kyseliny 1,3,5-triazinan-1,3,5-trisulfonové, sůl kyseliny 2,3,5,6-tetrahydroxypiperazin-1,4-disulfonové a i jiné sloučeniny.

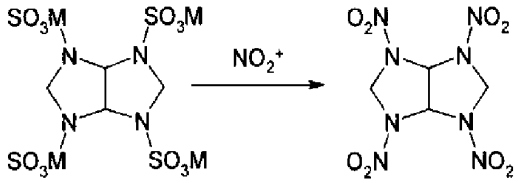
Součástí předloženého řešení je postup přípravy M-TACOS, v kterém se nechá reagovat předložený vodný roztok sulfamátu alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, ohřátý na teplotu v rozmezí 25 až 95 °C, s výhodou na teplotu v rozmezí 35 až 85 °C, výhodněji v rozmezí 35 až 60 °C, nejvýhodněji na 35 až 55 °C, se směsí aldehydů. Roztok má počáteční pH v intervalu 5,5 až 6,0 (korigováno na danou teplotu). Hodnota pH reakční směsi během reakce klesá, takže je vhodná její průběžná úprava např. přídavkem pevného hydrogenuhličitanu draselného tak, aby neklesla pod hodnotu 3,0. Směs aldehydů se připraví smícháním vodných roztoků glyoxalu (s výhodou 40 %-ní) a formaldehydu (s výhodou 37 %-ní) v určitém poměru. Poměr sufamátu a aldehydů není stechiometrický. S výhodou se

použije mírného nadbytku aldehydové směsi vůči sulfamátu. Je to proto, že reakce je vratná a mírný přebytek aldehydů posouvá rovnováhu ve směru vzniku žádaného produktu a tak zvyšuje jeho výtěžek. Pro aldehydovou směs se také s výhodou nepoužije teoretický molární poměr glyoxalu a formaldehydu. Důvodem je vyšší reaktivita formaldehydu oproti glyoxalu. Stechiometrická směs aldehydů by se chovala jako směs s podbytkem glyoxalu oproti stechiometrii a formaldehyd by potom přednostně zreagoval na sůl kyseliny 1,3,5-triazinan-1,3,5-trisulfonové příslušného alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, znečisťující M-TACOS a v produktu nitrace by se potom vedle BCHMX vyskytoval i 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan (RDX). Například v případě syntézy K-TACOS (draselná sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové) je optimální molární poměr sulfamát draselný:glyoxal:formaldehyd 3,125:1:1,656 a optimální doba dávkování aldehydové směsi do míchaného roztoku sulfamátu draselného je jedna hodina. Po dodávkování se reakční směs míchá při teplotě okolo 55 °C po dobu 5 hodin. Po této době se již výtěžek produktu pohybuje okolo 70 % teorie. Po 9 hodinách míchání při uvedené teplotě je reakce prakticky ukončena a výtěžek produktu přesahuje 85 % teorie. Pokud se použije reakčních teplot pod 30 °C, reakční doba k dosažení porovnatelného výtěžku se prodlužuje na 2 ÷ 3 dny. Po ochlazení reakční směsi na laboratorní teplotu se bílá sraženina produktu odsaje na fritě a promyje studenou vodou a acetonem, vysuší se při teplotách nepřesahujících 60 °C. Použití matečného louhu po filtraci produktu v nové reakci se nedoporučuje, protože jeho chemické složení je proměnlivé a vzniká K-TACOS nízké čistoty.

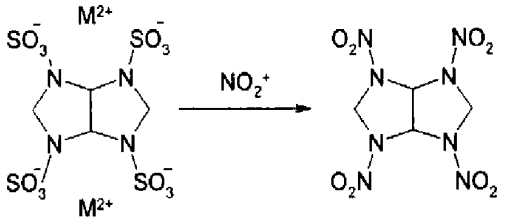
Upravený způsob přípravy M-TACOS spočívá v použití roztoku sulfamátu alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin ve vodě o nižší než kritické koncentraci, potřebné ke srážení produktu během reakce. Při použití roztoku o počáteční koncentraci nižší než 2,46 mol dm^{-3} sulfamátu se produkt nevylučuje a zůstává v roztoku. V tomto případě se směs podchladí na -10 °C a za intenzivního míchání se do ní přidá stejné objemové množství 96 %-ního ethanolu (aceton se nedoporučuje, protože často vytváří „olejovité produkty" a M-TACOS se nedá ze směsi izolovat). Potom se vyloučená sraženina odfiltruje, promyje malým množstvím vody a ethanolu a vysuší se. Takto získaný produkt však obsahuje velké množství nečistot (mimo jiné i nezreagovaný sulfamát), které se z M-TACOS jen obtížně odstraňují. Kontaminovaný M-TACOS potom dává nepoměrně nižší výtěžky BCHMX. Z těchto důvodů je vhodnější použití metody syntézy M-TACOS s výchozí nadkritickou koncentrací soli sulfamové kyseliny.

Výhodou přípravy M-TACOS jako meziproduktu syntézy BCHMX podle předloženého vynálezu je především nízká cena a snadná dostupnost výchozích surovin a dále absence organických rozpouštědel v procesu výroby. Nespornou výhodou je také snadná izolace M-TACOS a jeho relativně vysoká chemická stabilita po dobrém promytí a usušení a také snadná manipulovatelnost (nespéká se, není hygroskopický). V neposlední řadě je výhodná i vysoká výtěžnost procesu a tedy nízká konečná cena tohoto prekurzoru.

Meziprodukt M-TACOS se ve druhém kroku způsobu přípravy podle předloženého vynálezu nitračně štěpí nitrolyzační směsí s obsahem kyseliny dusičné podle následujícího reakčního schématu.



kde: M= alkalický kov



kde: M= kov alkalických zemin

Nitrolyzační směs s obsahem kyseliny dusičné může být vybrána ze skupiny zahrnující kyselinu dusičnou o minimální koncentraci 92 % hmotn., s výhodou o minimální koncentraci 97,5 % hmotn. a obsahu do 0,50 % hmotn. analytické kyseliny dusité v ní a směsi této kyseliny dusičné s látkou vybranou ze skupiny zahrnující oxid fosforečný, oxid dusičný, kyselinu sírovou, oxid sírový a inertní rozpouštědlo, jako je například dichlormethan.

Pokud se jako nitrolyzační směs, tj. zdroj nitračního činidla použije směs kyseliny dusičné a oxidu fosforečného, je s výhodou nitrační štěpení prováděno za teploty v rozmezí -10 až +10 °C.

Pokud se jako nitrolyzační směs, tj. zdroj nitračního činidla použije směs kyseliny dusičné a oxidu fosforečného za přítomnosti inertního rozpouštědla, jako je např. dichlormethan, je s výhodou nitrační štěpení prováděno za teploty v rozmezí 0 až +10 °C a produkt, po oddělení inertního rozpouštědla ze směsi, se s výhodou izoluje smícháním reakční směsi s ledovou tříští a odfiltrováním sraženiny surového produktu, z něhož je *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol přečištěn s výhodou acetonem.

Pokud se jako nitrolyzační směs, tj. zdroj nitračního činidla použije směs kyseliny dusičné s oleem koncentrace od 20 do 65 %, je s výhodou nitrační štěpení prováděno za teploty v rozmezí -30 až 0 °C.

Nitrolýza solí TACOS (M-TACOS) na konečný produkt BCHMX je proveditelná za podmínky, že nebude při reakci rozštěpen bicyklický skelet molekuly. To je dosažitelné tehdy, když bude reakce alespoň na počátku vedena v nitrolyzním prostředí o snížené kyselosti za teplot do max. 10 °C, nebo v nitrolyzním prostředí se zvýšenou aciditou za teplot max. -20 °C. Koncentrace použité kyseliny dusičné se má pohybovat nad 92 % a použít se má přibližně v 20 až 85 násobném molárním přebytku oproti teorii, nejlépe však v 34 až 80 násobném molárním přebytku. Je možné použít i směsi kyseliny dusičné s oxidem dusičným, oxidem fosforečným a oxidem sírovým s kyselinou sírovou.

Předsušený a jemně rozemletý M-TACOS se použije buď čistý, nebo s příměsí do 2,5 % hmota. práškové močoviny nebo lineárního močovino-formaldehydového kondenzátu (příprava dle Zeman S., Lipka R., Ambrož F., Fridrich F., Fedák J., Dimun M.: Způsob výroby močovino-formaldehydových kondenzátů, CS Pat. 227 901 (1983) a také DD Pat. 230 247 A3 (1985)); jmenované příměsi slouží jako akceptory oxidů dusíku, zdroje amino-skupin a v případě močovino-formaldehydového kondenzátu i zdroj methylenaminického uskupení (vše působí proti štěpení azacyklických systémů v nitračním prostředí a zvyšuje tak výtěžnosti nitrolýzy – viz na př. Zeman S., Fedák J., Dimun M.: 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyklohexan, CS 227905 (1986)). Prášková směs se potom dávkuje do nitrolyzační směsi tak, aby bylo zabezpečeno její dokonalé a rychlé suspendování v nitrolyzační směsi (nitrační kyselině). V závislosti na typu použité nitrační směsi, jejím poměru k vnášenému substrátu a na reakční teplotě potom může docházet k vylučování BCHMX během reakce.

Po doreagování se produkt BCHMX se s výhodou izoluje tak, že se zreagovaná reakční směs smíchá s ledovou tříští, takto získaná suspenze se zfiltruje, filtrační koláč se promyje vodou do neutrální reakce a vysuší, s výhodou při teplotě okolo 60 °C. Čištění produktu se obvykle děje rekrystalizací, nejlépe tak, že se surový produkt po izolaci z reakční

směsi rozpustí v organickém rozpouštědle při teplotě 45 až 55 °C za vzniku nasyceného roztoku, ze kterého se přídavkem ethanolu a/nebo vody vysráží produkt. S výhodou se roztok v organickém rozpouštědle před srážením zneutralizuje přídavkem hydrogenuhličitanu alkalického kovu do neutrální reakce roztoku.

Rekrystalizace surového BCHMX se může provádět z kterehokoliv vhodného rozpouštědla (aceton, dimethylsulfoxid, acetonitril, ethylacetát, atd. - rozpustnost BCHMX v organických rozpouštědlech viz Klasovitý D., Zeman S., Růžička A., Jungová M., Roháč M.: *cis*-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX), its properties and initiation reactivity, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 954-961). Pro odstranění zbytkové kyseliny z produktu je nejvhodnější použití acetonu. Surový BCHMX se v něm rozpustí (na 10 g BCHMX 60 ml acetonu) a potom se za míchání přidá tolik hydrogenuhličitanu alkalického kovu, až roztok vykazuje neutrální až mírně zásaditou reakci. Směsí se míchá dalších 10 minut a potom se za míchání nalije do 5-ti násobného množství studené vody a produkt se oddělí filtrací na fritě, promyje ethanolem nebo diethyletherem a vysuší se. Lze také postupovat tak, že se do horkého míchaného roztoku BCHMX v acetonu přidá zhruba ekvivalentní objem ethanolu a potom se přidává voda až do trvalého většího zákalu, směs se za míchání nechá vychladnout a potom se produkt oddělí filtrací. Podle způsobu provedení reakce lze dosáhnout výtěžků BCHMX od 15 do 68 % oproti teorii, počítáno na rekrystalovaný produkt a prekurzor M-TACOS.

Nitrační štěpení M-TACOS probíhá snadno, protože sulfoskupina, vázaná na aza-atom organického skeletu, je lehce nahraditelná nitroskupinou. Reakce proto probíhá rychleji ve srovnání s obdobnými acetyl-deriváty, které byly použity v dříve publikovaných postupech syntézy BCHMX. Další výhodou tohoto štěpení je jeho relativně vysoká bezpečnost, kdy v případě nedostatečného míchání směsi nebo lokálního přehřátí nedochází k zahoření reakční směsi (jako je tomu na př. u nitrace W-saltz na RDX), ale jenom k jejímu pěnění a pomalému vývinu nitrozních a jiných plynů. Ekologičnost procesu je další výhodou, protože stabilním vedlejším produktem výroby po regeneraci kyselin je hlavně hydrogensíran alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin (popř. fosforečnany alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin při použití systému kyselina dusičná-oxid fosforečný).

Předkládané technické řešení uvádí vhodné reakční podmínky (formy eduktů, jejich vzájemný reakční poměr, koncentrace, teplota, reakční doba, hodnoty pH směsí, atd.) jak pro kondenzaci surovin na sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové

(M-TACOS), tak pro její nitrační štěpení (nitraci) na vlastní finální produkt BCHMX, včetně jeho čištění, vedoucí k vyšším výtěžkům a umožňující provedení reakcí za podmínek příznivějších pro průmyslovou výrobu BCHMX, zejména za vyšších teplot, než je tomu ve stavu techniky, případně s kyselinou dusičnou o nižších koncentracích než je v daném oboru obvyklé.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1: Příprava meziproduktu K-TACOS (draselná sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové)

Do předloženého roztoku 20,0 g sulfamátu draselného (0,152 mol) v 60 ml vody (3,33 mol), zahřátého na 35 °C, se děličkou po dobu jedné hodiny dávkuje směs 6,6 g 40 % vodného roztoku glyoxalu (0,046 mol glyoxalu a 0,22 mol vody) a 6,0 g 37 % vodného roztoku formaldehydu (0,074 mol formaldehydu a 0,21 mol vody), přičemž pH je hydrogenuhličitanem draselným udržováno v rozmezí 4,6÷5,3. Po dodávkování je reakční směs míchána po dobu 4 hodin při teplotě 35 °C. K-TACOS se z reakční směsi podchlazené na -10 °C vysráží přídavkem 100 ml acetonu nebo tímtéž množstvím 96 % ethanolu. Po zfiltrování směsi, promytí K-TACOS 30 ml ledové vody a 50 ml acetonu. Vysušením se získá 17,3 g surového K-TACOS (79,6 % teorie, počítáno na sulfamát draselný). Produkt obsahuje nečistoty, je nažloutlé barvy. Při nitrolýze poskytuje nižší výtěžky BCHMX, silně znečištěného RDX.

Příklad 2: Příprava meziproduktu K-TACOS

Připraví se nasycený roztok 135,1 g sulfamátu draselného (1 mol) v 120 ml vody (6,660 mol) a zahřeje se na teplotu 55 °C. Při dané teplotě se upraví počáteční pH roztoku na hodnotu 5,5-6,0 pomocí práškového hydrogenuhličitanu draselného. Potom se po dobu jedné hodiny do roztoku dávkuje aldehydová směs, obsahující 47,5 g 40 % vodného roztoku glyoxalu (0,32 mol glyoxalu a 1,582 mol vody) a 43,5 g 37 % vodného roztoku formaldehydu (0,53 mol formaldehydu a 1,521 mol vody). Ke konci dávkování se z roztoku začne vylučovat bílá sraženina K-TACOS. Reakční směs se potom míchá 7-9 hodin při teplotě okolo 50 °C. Pokud se použije pro doreagování nižší teploty, potom je nutné adekvátně prodloužit dobu

doreagování. Po celou dobu reakce je nutné zabránit případnému poklesu hodnoty pH směsi pod 3,0, což se dosahuje přídavkem práškového hydrogenuhličitanu alkalického kovu. Po ukončení reakce se obsah reakční nádoby ochladí na laboratorní teplotu a sraženina se odfiltruje, promyje 100 ml ledové vody, 200 ml acetonu a vysuší při teplotě pod 50 °C. Výtěžek K-TACOS je 123 g, tedy 84,2 % teorie (počítáno na výchozí sulfamát draselný). Pomocí diferenční termické analýzy na přístroji DTA 550 Ex firmy OZM Research (Hrochův Týnec, ČR) pro termickou analýzu výbušin, pracujícím s navážkami 50 mg vzorku a rychlostí lineárního vzestupu teploty 5 °C min^{-1} byl u tohoto produktu nalezen počátek endo-změny při 90,8 °C a počátek exotermického rozkladu při 134,6 °C.

Příklad 3: Příprava meziproduktu K-TACOS

Postupuje se jako v příkladu 2, jen počáteční teplota sulfamátu draselného je 80 °C, směs aldehydů se k němu dávkuje 30 minut a reakční směs se po dodávkování míchá 3 až 5 hodin při teplotě 80 až 85 °C. Izolací a vysušením vzniklého produktu se získá 18 g surového K-TACOS (82,8 % teorie, počítáno na sulfamát draselný). Pomocí diferenční termické analýzy jako v příkladu 2 (rychlost lineárního vzestupu teploty 5 °C min^{-1}) byl u tohoto produktu nalezen počátek endo-změny při 91,2 °C a počátek exotermického rozkladu při 135,1 °C.

Příklad 4: Příprava meziproduktu Ba-TACOS

Připraví se nasycený roztok 90,0 g sulfamátu barnatého (0,273 mol) v 200 ml vody (11,10 mol) a zahřeje se na teplotu 60 °C. Za horka se odfiltrují nerozpuštěné nečistoty (např. uhličitan barnatý). Při dané teplotě se upraví počáteční pH roztoku na hodnotu 5,5÷6,0 pomocí práškového oktahydrátu hydroxidu barnatého. Potom se po dobu deseti minut do roztoku dávkuje aldehydová směs, obsahující 20,0 g 40 % vodného roztoku glyoxalu (0,135 mol glyoxalu a 0,666 mol vody) a 21,7 g 37 % vodného roztoku formaldehydu (0,264 mol formaldehydu a 0,758 mol vody). Po 30 minutách od konce dávkování se z roztoku začne vylučovat bílá sraženina Ba-TACOS. Reakční směs se potom míchá 16 hodin při laboratorní teplotě a pH nad 3,0. Po ukončení reakce se obsah reakční nádoby podrobí filtraci a sraženina vzniklého produktu se promyje 100 ml horké vody, 200 ml acetonu a vysuší při teplotě pod 50 °C. Výtěžek Ba-TACOS je 35,3 g, tedy 36,7 % teorie (počítáno na výchozí sulfamát barnatý). Pomocí diferenční termické analýzy jako v příkladu 2 byl u tohoto produktu nalezen

počátek exotermického rozkladu při 124,8 °C (žádná endo-změna zaznamenána nebyla). Pro teoretický obsah 6,81 % C, 0,85 % H a 7,94 % N bylo analýzou v Ba-TACOS nalezeno 7,04 % C, 0,94 % H a 7,61 % N.

Příklad 5: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS samotnou kyselinou dusičnou

Do kádinky, opatřené výkonným mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se předloží 40 ml (0,933 mol) kyseliny dusičné a ta se ochladí na teplotu -20 °C. K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 97,5 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). Potom se do kyseliny za dobrého míchání a pokračujícího chlazení na -20 °C pomalu dávkuje práškový K-TACOS (10,0 g, 0,017 mol). Dávkování trvá 5 minut. Po dodávkování se obsah kádinky míchá dalších 5 minut a takto vzniklá suspenze BCHMX v kyselině dusičné se nalije na ledovou tříšť. Vyloučený kyselý produkt se odfiltruje, promyje vodou do neutrality, převrství diethyletherem a ten se odsaje. Po vysušení při 50+55 °C a rekrystalizaci z acetonu rezultuje BCHMX v 24 % teorie (počítáno na K-TACOS).

Příklad 6: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS samotnou kyselinou dusičnou

Do kádinky, opatřené výkonným mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se předloží 40 ml (0,933 mol) kyseliny dusičné a ta se za míchání ochladí na -30 °C. K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 97,5 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). Do této kyseliny se při -30 °C dávkuje po dobu 20 minut prášková směs 10,0 g K-TACOS (0,017 mol) a 0,1 g močoviny (0,0016 mol). Po dodávkování se obsah kádinky v podobě nažloutlého čirého roztoku ihned nalije na ledovou tříšť. Produkt se odsaje, promyje vodou do neutrality a převrství diethyletherem. Po vysušení při 50-60 °C a rekrystalizaci z acetonu rezultuje 48 % teorie BCHMX (počítáno na K-TACOS).

Příklad 7: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS samotnou kyselinou dusičnou

Do kádinky, opatřené výkonným mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se předloží 40 ml (0,933 mol) kyseliny dusičné a ta se za míchání ochladí na -30

°C. K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 97,5 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). Do této kyseliny se při -30 °C dávkuje po dobu 10 minut 10,0 g práškového K-TACOS (0,017 mol). Po dodávkování se obsah kádinky míchá 10 minut, při čemž se teplota nechá volně vystoupit na -10 °C. Směs začíná trochu pěnit. Potom se suspenze v kádince nalije na ledovou tříšť, produkt se odfiltruje, promyje vodou do neutrality a převrství diethyletherem. Po odsátí a vysušení se výtěžek BCHMX pohybuje okolo 48 % teorie (počítáno na K-TACOS).

Příklad 8: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS samotnou kyselinou dusičnou

Do reaktoru s pracovním obsahem 10 ml, opatřeného míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se kontinuálně přivádí kyselina dusičná rychlostí 0,05 ml s^{-1} (1,166 mmol s^{-1}) a vnáší se práškový K-TACOS rychlostí 0,02 g s^{-1} (0,034 mmol s^{-1}). K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 97,5 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). V reaktoru se za intenzivního míchání udržuje teplota -30 až -35 °C. Zádrž v něm je 3 minuty. Z tohoto reaktoru obsah kontinuálně přepadá do druhého míchaného reaktoru s pracovním objemem 50 ml, který není chlazen a teplota v něm nepřestoupí -10°C. Z druhého reaktoru reakční směs kontinuálně natéká do míchané ledové tříště, kde dochází k vylučování surového BCHMX. Z celkových 45 minut reakce je pro výtěžnost sledovaných posledních 20 minut, z nichž výtěžek BCHMX po jeho krystalizaci z acetonu činí 68 % teorie (počítáno na K-TACOS).

Příklad 9: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS samotnou kyselinou dusičnou

Do kádinky, opatřené výkonným mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se předloží 35 ml (0,828 mol) kyseliny dusičné a ta se za míchání ochladí na -30 °C. K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 92,0 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). Do této kyseliny se při -30 °C dávkuje po dobu 5 minut 10,0 g práškového K-TACOS (0,017 mol). Po dodávkování se obsah kádinky míchá 5 minut při teplotě -25 °C až -30 °C. Potom se čirá reakční směs v kádince nalije na ledovou tříšť, produkt se odfiltruje, promyje vodou do neutrality, převrství diethyletherem a odsaje. Po odsátí a vysušení se výtěžek BCHMX pohybuje okolo 12,4 % teorie (počítáno na K-TACOS).

Příklad 10: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS směsí kyselina dusičná-oxid fosforečný

Do kádinky, opatřené mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se vloží směs, připravená rozpuštěním 11 g oxidu fosforečného (0,077 mol) v 55 ml (1,319 mol) kyseliny dusičné, která se ochladí na 0 °C. Byla použita kyselina dusičná, čerstvě koncentrovaná destilací za přítomnosti kyseliny sírové, mající koncentraci 99,5 % a obsah analytické kyseliny dusičné pod 0,03 % hmot. U tohoto typu nitrolýzy K-TACOS je rozhodující viskozita reakční směsi, mající vliv na rychlost suspendování prekurzoru v ní. Při nedostatečném poměru nitrační směsi ku K-TACOS se při vylučování BCHMX z reakční směsi stává tato příliš viskózní, lokálně se přehřívá za rozkladu produktu. V tomto případě jde o nízko-aciditní nitrační směs, která umožňuje toleranci relativně vysokých reakčních teplot. Potom se do kádinky s nitrolyzní směsí za míchání vnáší 10 minut 20 g (0,034 mol) práškového K-TACOS. Po dobu dávkování dochází k vylučování BCHMX ze směsi, která houstne a míchá se ještě 5 minut. Potom se nalije na ledovou tříšť a sraženina produktu se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce, převrství diethyletherem a opět odsaje. Po vysušení se získá 15 % teorie BCHMX (počítáno na K-TACOS).

Příklad 11: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS směsí kyselina dusičná-oxid fosforečný

Do kádinky, opatřené mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se vloží směs, připravená rozpuštěním 30 g (0,21 mol) oxidu fosforečného v 80 ml (1,937 mol) kyseliny dusičné, která se ochladí na -5 °C. Byla použita kyselina dusičná, čerstvě koncentrovaná destilaci za přítomnosti kyseliny sírové, mající koncentraci 99,5 % a obsah analytické kyseliny dusičné pod 0,03 % hmot. Za míchaní se do kádinky dávkuje 15 minut 20 g (0,034 mol) práškového K-TACOS, obsahujícího 0,2 g (ca 0,0027 mol) lineárního močovino-formaldehydového kondenzátu. Vznikající suspenze BCHMX se míchá ještě 30 minut při teplotách do 5 °C, potom se nalije na ledovou tříšť, vyloučený produkt se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce, převrství diethyletherem a opět odsaje. Po vysušení rezultuje 55 % teorie BCHMX (počítáno na K-TACOS).

Příklad 12: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS směsí kyselina dusičná-oxid fosforečný-dichlormethan

Do kádinky, opatřené mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se vloží 50 ml (1,199 mol) kyseliny dusičné, obsahující 10 g (0,070 mol) oxidu fosforečného. Byla použita kyselina dusičná, čerstvě koncentrovaná destilací za přítomnosti kyseliny sírové, mající koncentraci 99,5 % a obsah analytické kyseliny dusičné pod 0,03 % hmot. Po ochlazení směsi na 0 °C se do ní vnese 50 ml dichlormethanu a 10 minut se za intenzivního míchání dávkuje prášková směs 20 g (0,034 mol) K-TACOS a 0,2 g (ca 0,0027 mol) lineárního močovino-formaldehydového kondenzátu. Důvodem použití inertního rozpouštědla (dichlormethanu) v nitrační směsi je snížení viskozity reakční směsi a zlepšení odvodu tepla u exotermické nitrolýzy K-TACOS. Potom se směs míchá dalších 5 minut při 10 °C. Po zastavení míchání se dichlormethanová vrstva ze směsi oddělí a zbylá suspenze se nalije na ledovou tříšť. Vyloučená sraženina BCHMX se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a nakonec diethyletherem. Po vysušení rezultuje BCHMX ve výtěžku 30 % oproti teorii, počítáno na K-TACOS.

Příklad 13: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS směsí kyselina dusičná-oxid fosforečný-dichlormethan

Do kádinky, opatřené mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se vloží 100 ml (2,398 mol) kyseliny dusičné, obsahující 20 g (0,140 mol) oxidu fosforečného. Byla použita kyselina dusičná, čerstvě koncentrovaná destilací za přítomnosti kyseliny sírové, mající koncentraci 99,5 % a obsah analytické kyseliny dusičné pod 0,03 % hmot. Po ochlazení směsi na 0 °C se do ní vnese 50 ml dichlormethanu a 30 minut se za intenzivního míchání dávkuje prášková směs 20 g (0,034 mol) K-TACOS a 0,2 g (ca 0,0027 mol) lineárního močovino-formaldehydového kondenzátu. Potom se směs míchá dalších 20 minut při 10 °C. Po zastavení míchání se dichlormethanová vrstva ze směsi oddělí a čirá reakční směs se nalije na ledovou tříšť. Vyloučená sraženina BCHMX se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a nakonec diethyletherem. Po vysušení rezultuje BCHMX ve výtěžku 52,4 % oproti teorii, počítáno na K-TACOS.

Příklad 14: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS směsí kyselina dusičná-oxid fosforečný-dichlormethan

Do kádinky, opatřené mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se vloží 70 ml (1,678 mol) kyseliny dusičné, obsahující 30 g (0,210 mol) oxidu fosforečného. Byla použita kyselina dusičná, čerstvě koncentrovaná destilací za přítomnosti kyseliny sírové, mající koncentraci 99,5 % a obsah analytické kyseliny dusičné pod 0,03 % hmot. Po ochlazení směsi na 0 °C se do ní vnese 100 ml dichlormethanu a 5 minut se za intenzivního míchání dávkuje prášková směs 20 g (0,034 mol) K-TACOS a 0,2 g (ca 0,0027 mol) lineárního močovino-formaldehydového kondenzátu. Potom se směs míchá dalších 35 minut při 0 °C. Po zastavení míchání se dichlormethanová vrstva ze směsi oddělí a zbylá suspenze se nalije na ledovou tříšť. Vyloučená sraženina BCHMX tvoří s vodou a zbytkovým dichlormethanem lepivou hmotu. Ta se po odsátí kapalných podílů rozpustí v minimálním množství acetonu a acetonový roztok se potom nalije do vody. Vyloučený BCHMX se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a nakonec diethyletherem. Po vysušení rezultuje BCHMX ve výtěžku 60 % oproti teorii, počítáno na K-TACOS.

Příklad 15: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS směsí kyselina dusičná-kyselina sírová-oxid sírový

Do kádinky, opatřené mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se vloží směs 40 ml (0,959 mol) kyseliny dusičné a 10 ml 65 %-ního olea. K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 97,5 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). Jde o nitrační směsi o zvýšené aciditě a proto se nelze při nitrolýze K-TACOS vyhnout nízkým reakčním teplotám. Po ochlazení směsi na -30 °C se do ní za intenzivního míchání 10 minut dávkuje 7,0 g (0,012 mol) práškového K-TACOS. Potom se směs míchá dalších 30 minut při -30 °C, po kterézto době se nechá teplota reakční směsi pozvolně vystoupat na 0 °C (trvá to asi hodinu). Vzniklá suspenze se potom nalije na ledovou tříšť, vyloučený BCHMX se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a nakonec diethyletherem. Po vysušení rezultuje BCHMX ve výtěžku 28,6 % oproti teorii, počítáno na K-TACOS.

Příklad 16: Příprava BCHMX nitrolýzou K-TACOS směsí kyselina dusičná-kyselina sírová-oxid sírový

Do kádinky, opatřené mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se vloží směs 440 ml (10,657 mol) kyseliny dusičné a 110 ml 65 %-ního olea. K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 97,5 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). Po jejím ochlazení na -30 °C se do ní za intenzivního míchání 5 minut dávkuje 110 g (0,187 mol) práškového K-TACOS. Potom se směs míchá dalších 15 minut při -30 °C. Vzniklá suspenze se potom nalije na ledovou tříšť, vyloučený BCHMX se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a nakonec diethyletherem. Po vysušení rezultuje BCHMX ve výtěžku 50 % oproti teorii, počítáno na K-TACOS.

Příklad 17: Příprava BCHMX nitrolýzou Ba-TACOS samotnou kyselinou dusičnou

Do kádinky, opatřené výkonným mechanickým míchadlem, externím chlazením a teploměrem, se předloží 30 ml (0,699 mol) kyseliny dusičné a ta se ochladí na teplotu -30 °C. K reakci byla použita kyselina dusičná o koncentraci 97,5 %, obsahující 0,5 % analytické kyseliny dusité (tedy značné množství oxidů dusíku). Potom se do kyseliny za dobrého míchání a pokračujícího chlazení na -30 °C pomalu dávkuje práškový Ba-TACOS (10,0 g, 0,014 mol). Dávkování trvá 5 minut. Po dodávkování se obsah kádinky míchá dalších 16 hodin při -20°C a pak vzniklá suspenze v kyselině dusičné se nalije na ledovou tříšť.

Vyloučená sraženina obsahující produkt a hydrogensíran barnatý se odfiltruje, promyje vodou do neutrality a vysuší. BCHMX se pak extrahuje 100 ml acetonu a nerozpustný hydrogensíran barnatý se odfiltruje. Pak se BCHMX vysráží z acetonového roztoku vodou, odsaje na fritě, převrství diethyletherem a opět odsaje. Po vysušení při 50÷55 °C rezultuje 1,8g BCHMX (43,2 % teorie, počítáno na Ba-TACOS).

Příklad 18: Čištění surového BCHMX

Pokud je pro výrobu BCHMX použita nitrolýza K-TACOS pouze kyselinou dusičnou, mohou být vedlejšími produkty, obsaženými v surovém BCHMX, hnědé pryskyřičnaté sloučeniny, vůní připomínající estery kyseliny dusičné. Tyto pryskyřice jsou dobře rozpustné v ethylalkoholu, v němž se BCHMX nerozpouští. Ekonomicky nejdostupnějším rozpouštědlem pro čištění a rekrystalizaci BCXHMX je aceton, anti-rozpouštědlem ethanol a voda.

100 g surového produktu béžové barvy z nitrace podle příkladu 6 bylo rozpuštěno ve 400 ml acetonu za horka, roztok byl zředěn 300 ml ethylalkoholu a za míchání bylo k němu přidáno 300 ml deionizované vody. Po hodině míchání takto vzniklé suspenze byla realizovaná její filtrace, bílý produkt na filtru byl promyt 30 ml ethylalkoholu a sušen. Počátek tepelného rozkladu tohoto BCHMX byl při 226 °C (pomocí diferenční termické analýzy jako v příkladu 2), surového produktu potom při 214 °C.

Příklad 19: Čištění surového BCHMX

Surový BCHMX se rozpustí v acetonu (na 10 g BCHMX 60 ml acetonu) a potom se za míchání přidá tolik hydrogenuhličitanu alkalického kovu, až roztok vykazuje neutrální až mírně zásaditou reakci. Směsí se míchá dalších 10 minut a potom se za míchání nalije do 5-ti násobného množství studené vody, produkt se oddělí filtrací, filtrační koláč se promyje ethanolem nebo diethyletherem a vysuší se.

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný k přípravě výbušiny *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu (bicyklo-HMX, BCHMX) a meziproduktů této přípravy, solí alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové (M-TACOS).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy *cis*-1,3,4,6-tetranitrooktahydroimidazo-[4,5-d]imidazolu, vyznačený tím, že

1) se připraví sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4.6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin tak, že se do reakce uvede sůl kyseliny sulfamové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin, glyoxal a formaldehyd v poměru 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, 0,20 až 0,40 molu glyoxalu a 0,40 až 0,60 molu formaldehydu, s výhodou v poměru 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, 0,25 až 0,32 molu glyoxalu a 0,48 až 0,53 molu formaldehydu, které reagují ve vodném prostředí, obsahujícím 6 až 50 mol vody na 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, s výhodou 9,7 až 41,3 mol vody na 1 mol aniontu kyseliny sulfamové, za teploty v rozmezí 25 až 95 °C, s výhodou za teploty v rozmezí 35 až 85 °C, po dobu 3 až 16 hodin a při hodnotě pH reakčního prostředí v rozmezí 3 až 6, načež se vzniklá sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin z reakční směsi izoluje,

2) poté se sůl kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové s alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin, samotná nebo ve směsi s močovinou a/nebo lineárními močovino-formaldehydovými kondenzáty v množství do 2,5 % hmotn., podrobí nitračnímu štěpení nitrolyzační směsí s obsahem kyseliny dusičné v množství v rozmezí 20 až 85 mol kyseliny dusičné, s výhodou v rozmezí 34 až 79,91 mol kyseliny dusičné, na 1 mol soli kyseliny oktahydroimidazo-[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonové při teplotách v rozmezí -30 až +10 °C, načež se získaný produkt izoluje a případně přečistí.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že alkalický kov nebo kov alkalických zemin je vybrán ze skupiny zahrnující draslík a baryum.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačený tím, že nitrolyzační směs s obsahem kyseliny dusičné vybrána ze skupiny zahrnující kyselinu dusičnou o minimální koncentraci 92 % hmotn., s výhodou o minimální koncentraci 97, 5 % hmotn., a obsahu do 0,50 % hmotn. analytické kyseliny dusité, směsi této kyseliny dusičné s látkou vybranou ze skupiny zahrnující oxid fosforečný, oxid dusičný, kyselinu sírovou, oxid sírový a inertní rozpouštědlo, jímž je s výhodou dichlormethan.

4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, vyznačený tím, že produkt se izoluje tak, že se zreagovaná reakční směs smíchá s ledovou tříští, takto získaná suspenze se zfiltruje, filtrační koláč se promyje vodou do neutrální reakce a vysuší.

5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, vyznačený tím, že čištění produktu se provádí tak, že se surový produkt po izolaci z reakční směsi rozpustí v organickém rozpouštědle, s výhodou vybraném ze skupiny zahrnující aceton, dimethylsulfoxid, acetonitril a ethylacetát, při teplotě 45 až 55 °C za vzniku nasyceného roztoku, ze kterého se přídavkem ethanolu a/nebo vody vysráží produkt, přičemž se s výhodou roztok v organickém rozpouštědle před srážením zneutralizuje přídavkem hydrogenuhličitanu alkalického kovu do neutrální reakce roztoku.