



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.02.76 (P. 187579)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C07C 79/10

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

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania sześciinitrostitlenu

1

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

Pośród znanych sposobów wytwarzania sześciinitrostitlenu praktyczne znaczenie ma sposób podany na przykład w K.G. Shipp, L.A. Kaplan: J. Org. Chem., 31, 857 (1966) lub w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 505 413 polegający na reakcji 2,4,6-trójnitoluenu (TNT) z podchlorynem sodowym w układzie homofazowym. W sposobie tym homofazowy układ reakcyjny uzyskuje się przez zastosowanie dużego nadmiaru rozpuszczalnika, którym jest mieszanina czterowodorofuranu i metanolu. Otrzymany tym sposobem sześciinitrostitlen zawiera jednak zawsze znaczne ilości sześciinitrodwubenzylu i innych produktów ubocznych obniżających termostabilność HNS. Produkt końcowy wymaga dodatkowego oczyszczania przez wielokrotną krystalizację z dwumetyloformamidu, nitrobenzenu lub jak podano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 699 176, z acetonitrylu, co wiąże się z dużym obniżeniem końcowej wydajności czystego sześciinitrostitlenu. Sposób ten wymaga operowania dużym nadmiarem rozpuszczalników, których regeneracja z mieszaniny reakcyjnej, ze względu na zawartość w niej dużych ilości różnych związków wielonitro-

2

wych, jest trudna, niebezpieczna i bardzo kosztowna.

Okazało się, że można uzyskać sześciinitrostitlen o wysokiej czystości i dobrych właściwościach termodynamicznych, jeżeli reakcję pomiędzy 2,4,6-trójnitoluenu i podchlorynem prowadzi się w układzie dwufazowym: rozpuszczalnik organiczny nie mieszający się z wodą — woda, wobec katalizatora zdolnego do międzyfazowego przenoszenia jonów wprowadzonego w fazie wodnej.

Sposobem według wynalazku roztwór 2,4,6-trójnitoluenu w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą wprowadza się do wodnego roztworu podchlorynu 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 lub chloroform.

Jako związki podchlorynowe będące dawcami anionu podchlorynowego stosuje się podchloryn metali alkalicznych, zwłaszcza podchloryn sodowy lub podchloryn potasowy oraz podchloryn metali ziem alkalicznych, korzystnie podchloryn wapniowy.

Jako katalizatory stosuje się według wynalazku związki zdolne do międzyfazowego przenoszenia jonów ("phase transfer catalysis"), zwłaszcza czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe oraz etery koronowe. Stosowane katalizatory spełniają

rolę nośnika anionów podchlorynowych z fazy wodnej do fazy organicznej poprzez utworzenie w warunkach reakcji pary jonowej z czwartorzędowym kationem katalizatora lub kompleksu eteru koronowego i kationu metalu.

Dwufazowy układ reakcyjny powoduje, że 2,4,6-trójnitrotoluen styka się z jonami wodorotlenowymi, występującymi w wodnym roztworze podchlorynu tylko na granicy faz, dzięki czemu zmniejsza się do minimum udział reakcji ubocznych. Uzyskany sposobem według wynalazku surowy produkt jest czystym sześciornitrostilbenem, nie wymagającym dodatkowego oczyszczania i wykazującym bardzo dobre własności termostabilne. Sposobem według wynalazku można prowadzić reakcję również w sposób ciągły.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do trójszyjnej kolby, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadza się 100 ml 14% wodnego roztworu podchlorynu sodowego, zawierającego 5 g chlorku trójetylbenzylamoniowego. Do mieszanego roztworu podchlorynu w temperaturze pokojowej dozuje się szybko roztwór 22,7 g (0,1 mola) 2,4,6-trójnitrotoluenu w 100 ml chlorku metylenu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 41°C i roztwór zaczyna wrzeć. Po upływie 20 minut powstały osad filtruje się, przemywa wodą i chlorkiem metylenu. Otrzymuje się 9,2 g surowego sześciornitrostilbenu, co stanowi 41% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wynosi 312°C, a termostabilność do 240°C. Po jednorazowej krystalizacji z dwumetyloformamidu otrzymuje się 7,8 g sześciornitrostilbenu o temperaturze

topnienia 320°C i termostabilności do 260°C. Wydajność w przeliczeniu na krystalizowany produkt wynosi 35%.

Przykład II. Reakcję prowadzi się tak, jak opisano w przykładzie I, stosując zamiast chlorku trójetylbenzylamoniowego 4,1 g chlorku heksadecylotrójbutylofosfoniowego. 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 trójetylbenzylamoniowego 0,5 g eteru 18-crown-6. Otrzymuje się 8,5 g surowego sześciornitrostilbenu o takich samych własnościach, jak w przykładzie I. Wydajność reakcji wynosi 38% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sześciornitrostilbenu przez reakcję 2,4,6-trójnitrotoluenu w rozpuszczalniku organicznym z wodnym roztworem podchlorynu, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym, przy czym roztwór 2,4,6-trójnitrotoluenu w rozpuszczalniku organicznym nie mieszanym się z wodą, korzystnie w chlorku metylenu, chlorku etylenu lub chloroformie, wprowadza się do wodnego roztworu podchlorynu sodu, potasu lub wapnia, zawierającego katalizator zdolny do międzyfazowego przenoszenia jonów taki, jak czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe lub etery koronowe, w temperaturze od -5°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.