



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227913

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 251/06

(22) Prihlášené 23 01 81
(21) (PV 480-81)

(40) Zverejnené 25 06 82

(45) Vydané 15 05 86

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

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

Vynález sa týka spôsobu 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, rieši výrobu titulnej zlúčeniny tak, že proces nitrolýzy sa uskutočňuje v prítomnosti močoviny do nitrolýzačného systému pridanej v množstve 0,05 až 10,0 % hmot., počítané na hmotnosť do reakcie vstupujúceho 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 zmesou kyseliny dusičnej a oxidu dusičného, pričom podmienky reakcie sú volené tak, že priaznivo ovplyvňujú ekonomiku procesu.

1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán, nazývaný tiež oktogén a označovaný kódom HMX, sa bežne vyrába nitrolýzou hexametyléntetramínu, s výhodou v prostredí kyseliny octovej a acetanhydridu, alebo nitrolýzou 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (Orlova E. Ju. a kol.: Oktogen - termostojkoje vzryvčatoje veščestvo, Izdat. Nedra. Moskva, 1978).

V posledných rokoch sa však v literatúre objavili údaje o procesoch výroby oktogénu, vychádzajúce tiež z hexametyléntetramínu, ktorý je však najprv prevedený na 1,5-dialkanoyl-3,7-endometylén-1,3,5,7-tetraazacyklooktán (Siele V. I., Warman M., Gilbert E. E.: J. Heterocycl. Chem. 1974, 11, 237; USA pat. č. 3 850 923) a ten je potom ďalej nitrolýzovaný na oktogén. Postupy založené na tejto báze vykazujú vyššiu výťažnosť čistejšieho 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu než klasická nitrolýza hexametyléntetramínu.

Veľmi atraktívnou pre prax sa javí metóda syntézy oktogénu, vychádzajúca z 1,5-diacetyl-3,7-endometylén-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (USA pat. č. 3 849 414 a č. 3 850 923), ktorý je nitrolýzou v prostredí kyseliny sírovej vo veľmi vysokých výťažkoch prevedený na 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktán, označovaný kódom DADN (USA pat. číslo 3 926 953) a ten je potom nitrolýzovaný nitračnými zmesami, obsahujúcimi až 50 % hmot. oxidu dusičného, na oktogén (USA pat. č. 3 939 148).

Výťažky 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, počítané na vstupujúci hexametyléntetramín, sa udávajú 91 až 98 %-né oproti teórii (USA pat. č. 3 850 923 a č. 3 926 953) a výťažnosť nitrolýzy uvedenej látky na oktogén je v závislosti od reakčných podmienok 41 až 98 %-ná oproti teórii (USA patent č. 3 939 148).

Nevýhodou známeho postupu nitrolýzy 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu je fakt, že pre zabezpečenie vysokej výťažnosti oktogénu je potrebný veľký prebytok čerstvo destilovanej bezvodkej kyseliny dusičnej oproti teórii (USA pat. č. 3 939 148), tak napr. pre dosiahnutie 98 %-nej výťažnosti čistého oktogénu je na 1 hmot. diel DADN do reakcie brané 33,7 hmot. dielov bezvodkej kyseliny dusičnej a 11,23 hmot. dielov oxidu fosforečného.

Pri reakcii nitračného štiepenia 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu zmesami obsahujúcimi oxid dusičný v závislosti na reakčných podmienkach, no v nemalej miere aj na zdroji tohto oxidu (kombinácia kyseliny dusičnej a oxidu fosforečného alebo oxidu sírového alebo anhydridu kyseliny trifluóroctovej alebo roztok oxidu dusičného v nitrometáne alebo v kyseline dusičnej (USA pat. č. 3 939 148) dochádza k štiepeniu aj 1,3,5,7-tetraazacyklooktánového skeletu.

Túto nežiaducu reakciu i v prípade syntézy iných cyklických nitramínov je možné potlačiť komponentom schopným jednak vystupovať v acidolytických rovnováhach na strane produktov týchto reakcií a jednak vykazuje voči oxidom dusíka vyššiu afinitu než nitrolýzovaná substancia. Ako vyplýva z nedávnych poznatkov (USA pat. č. 3 926 953, čs. autorské osved. č. 206 382, č. 227 906, č. 213 509 je takým komponentom napr. močovina.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob 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 uskutočňuje tak, že proces nitrolýzy prebieha v prítomnosti močoviny do nitrolýzačného systému pridanej v množstve 0,05 až 10,0 % hmot., s výhodou v množstve 0,5 až 5,0 % hmot., počítané na hmotnosť do reakcie braného 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Výhodou tohto vynálezu okrem už spomínaného ekonomického účinku je potenciálna možnosť zvýšenia stability reakčnej zmesi, a teda aj bezpečnosti procesu, nakoľko stabilizujúci vplyv močoviny a jej derivátov v reakciách nitrolytických je dobre známy (čs. pat. č. 97 100; Kaderáček V., Denkstein J.: Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 1070; čs. autorské osved. č. 227 903 a iné.

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

Pr í k l a d 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 bezvodej) sa za stáleho miešania ochladí na teplotu -10°C . Do vychladenej kyseliny sa vnáša 120 hmot. dielov oxidu fosforečného tak, aby teplota výslednej zmesi nepresiahla 25°C . Po vnesení oxidu fosforečného sa zmes vyhrieva na teplotu 33 až 36°C pri tejto teplote za neustáleho miešania sa pridá 20 hmot. dielov 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Potom je rezultujúca reakčná zmes v priebehu 4 až 6 minút vyhriatá na teplotu 58 až 62°C a v tomto teplotnom rozmedzí je udržiavaná 15 minút. Po tejto dobe je zmes bez predchodzieho vychladenia naliata do 500 obj. dielov studenej vody. Takto vzniklá suspenzia sa privedie do varu a v ňom udržiava tak dlho, pokiaľ neprestanú unikať oxidy dusíka (cca 20 až 30 minút).

Po vychladení suspenzie na teplotu 18 až 25°C je produkt izolovaný filtráciou a na filtri premytý vodou do neutrálnej reakcie filtrátu. Po vysušení pri 90 až 95°C je u takto získaného oktogénu stanovená teplota topenia. Tento základný postup sa niekoľkokrát zopakuje s tým, že súčasne s dávkovaným 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánom je pridávané do predloženej kyseliny dusičnej aj určité množstvo močoviny. Výsledky reprezentuje tabuľka.

Zo závislosti na množstve do reakčného systému pridanej močoviny je patrné, že optimálny prídavok močoviny je 1,7 až 2,5 % hmot., počítané na navážku 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu. Ďalej je z tejto závislosti zrejmé, že za daných experimentálnych podmienok je možné dosiahnuť až 85,26 % oproti teorii výťažku čistého oktogénu pri spotrebe 15,35 hmot. dielov kyseliny dusičnej ako bezvodej, 6 hmot., dielov oxidu fosforečného a 0,02 hmot. dielov močoviny na 1 hmot. diel do reakcie braného 1,5-diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

T a b u l k a:

Množstvo močoviny brané do reakcie		Výťažky oktogénu		Teplota topenia oktogénu
hmot. d.	hmot. % na naváž- ku DADN	hmot. d.	% oproti teórii	(°C)
0,0	0,0	12,0	58,80	280,0 až 281,5
0,1	0,5	14,5	71,05	282,0 až 282,5
0,2	1,0	16,3	79,87	282,5 až 283,0
0,4	2,0	17,4	85,26	282,5 až 283,0
0,5	2,5	17,2	84,28	282,5 až 283,0
1,0	5,0	15,5	75,95	282,0 až 282,5

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob 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, vyznačujúci sa tým, že proces nitrolýzy sa uskutečňuje v prítomnosti močoviny do nitrolýzačného systému pridanej v množstve 0,05 až 10,0 % hmot., s výhodou v množstve 0,5 až 5,0 % hmot., počítané na hmotnosť do reakcie braného 1,5-diacetyl-3,7-dinitro 1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.