

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214947
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 07 D 235/02

[22] Prihlášené 25 11 80
[21] (PV 8118-80)

[40] Zverejnené 31 07 81

[45] Vydané 30 10 84

[75]

Autor vynálezu

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

[54] **Spôsob výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu.**

Vynález sa týka výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej, pričom podmienky nitrácie sú volené v prítomnosti dusičnanu amónneho, čo má za následok zvýšenie výťažnosti a bezpečnosť procesu. Vynález je možné bez problémov využívať pri výrobe titulnej substancie.

Vynález sa týka výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej, pričom podmienky sú volené tak, že priaznivo ovplyvňujú výťažok a bezpečnosť procesu.

Z literatúry je známe, že dinitroderiváty tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu, tzv. dinitroglykolurily, označované kódom DINGU, je možné získať nitráciou v prostredí kyseliny dusičnej a) alebo kyselinou dusičnou v prostredí acetanhydridu. Z prvého uvedeného variantu rezultuje vždy zmes 1,4-, 1,6- a 1,3-dinitroderivátov (Encyclopedia of Explosives and Related Items. Vol. 6, PATR 2700, Picatinny Arsenal, Dover, 1974, str. 6117 až 6118).

Patent NSR č. 2 462 330 tiež uvažuje s možnosťou vystupovania nitroderivátov glykolurilu vo formách rôznych izomérov a konformérov. V uvedenom patente je spomenutá klasická dinitrácia glykolurilu kyselinou dusičnou na dinitroglykoluril s odvolaním na postup DOS 24 35 651.

Vzhľadom na to, že 1,3-dinitroglykoluril je nestabilný a rozkladá sa napr. varom vo vode, je možné sa ho pri izolácii stabilných foriem ľahko zbaviť.

Výťažok dinitroglykolurilu je vedľa obecnej závislosti na reakčných podmienkach daný stabilitou glykolurilu, teda 2, 4, 6, 8-tetraazabicyklo [3.3.0] oktánového skeletu v reakčnom prostredí kyseliny dusičnej, najmä o koncentrácii pod 100 % hmot. pri prípadnom vysokom obsahu analytickej kyseliny dusitej, je pri nitrácii glykolurilu dominujúcou vedľajšou reakciou acidolýza a) alebo oxidačné štiepenie východzej substance. Ako už bolo ukázané, je možné tieto nežiadúce chemické deje potlačiť prídavkom močoviny do reakčnej zmesi.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej sa uskutočňuje tak, že proces nitrácie prebieha v prítomnosti dusičnanu amónneho, pridávaného do nitráčného systému naraz alebo postupne v množstve 0,05 až 40 % hmot. s výhodou v množstve 0,8 až 18,2 % hmot. na hmotnosť do reakcie braného tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je skutočnosť, že prítomnosť dusičnanu amónneho v reakčnej zmesi priaznivo ovplyvňuje selektivitu a výťažnosť procesu v celom výhodnom rozsahu.

Pri nitrácii v kyseline dusičnej 97,15 %-nej bolo za daných podmienok experimentu najdené, že najoptimálnejšie množstvo dusičnanu amónneho v reakčnej zmesi je 6 až 9 % hmot. navážky glykolurilu. Pri nitrácii glykolurilu v bezvodej kyseline dusičnej s ob-

sahom 1,55 % hmot. analytickej kyseliny dusitej toto množstvo dusičnanu amónneho je zhruba 8 až 14 % hmot. navážky glykolurilu a pre kyselinu dusičnú bezvodú s obsahom pod 0,1 % hmot. analytickej kyseliny dusitej je optimálny prídavok uvedeného dusičnanu 4 až 6 % hmot. navážky glykolurilu. Pritom pre kyselinu dusičnú s najvyšším obsahom analytickej kyseliny dusitej je výrazne pozitívne účinný aj 40 %-ný prídavok dusičnanu amónneho, počítané na hmotnosť glykolurilu, zatiaľ čo u kyseliny dusičnej s obsahom analytickej kyseliny dusitej pod 0,2 % hmot. toto množstvo už pôsobí výrazne negatívne na výťažnosť procesu.

Vedľa uvedeného ekonomického účinku je výhodou tohto vynálezu aj zvýšenie stability reakčnej zmesi a teda bezpečnosti procesu. Stabilizujúci vplyv dusičnanu amónneho pri nitráčnych štiepeniach v prostredí kyseliny dusičnej (čs. patentový spis č. 97 100) je dobre známy a takisto dobre interpretovaný (V. Kadeřábek a J. Denkstein: Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 1070).

O stabilizujúcom vplyve dusičnanu amónneho a teda aj o oprávnenosti záverov z oblasti mechanizmu jeho pôsobenia na zvýšenie stálosti nitráčnych zmesí (V. Kadeřábek a J. Denkstein: Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 1070) jasne svedčia aj výsledky nitrácie glykolurilu v bezvodej kyseline dusičnej s vysokým obsahom analytickej kyseliny dusitej uvedené v príkladovej časti tohto vynálezu.

Z vyššie uvedeného vyplýva, že tak ako močovina, môže dusičnan amónny pri syntéze cyklických nitramínov nitráciou v prostredí kyseliny dusičnej prednostne vstupovať do reakcie s oxidmi dusíka a súčasne vystupovať v acido-hydrolytických rovnováhach na strane produktov, čo má vplyv na zvýšenie výťažnosti a bezpečnosti procesu nitrácií. Použitie dusičnanu amónneho je možné v nitráčnom systéme spolu s močovinou.

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

Príklad 1

50 hmot. dielov glykolurilu (90 min sušeného pri 80 až 85 °C) sa za stáleho miešania po dobu 5 až 7 minút vnáša do 500 obj. dielov kyseliny dusičnej 97,15 %-nej s obsahom pod 0,2 % hmot. analytickej kyseliny dusitej. Pri vnášaní glykolurilu je teplota vonkajším chladením udržiavaná na 24 až 27 °C. Potom nasleduje zvýšenie teploty reakčnej zmesi vonkajším ohrevom v priebehu 6 až 7 minút na 48 až 51 °C a tomto teplotnom rozmedzí sa udržiava po dobu 45 minút. Po tejto dobe je nitráčná zmes tenkým prúdom opatrne vedená do 2000 obj. dielov variacej vody. Rezultujúca suspenzia je 10 minút mierne refluxovaná a po vychladení na 18 až 22 °C

je produkt izolovaný filtráciou, na filtri premytý vodou do neutrálnej reakcie a v tenkej vrstve sušený 4 hod. pri 80 až 85 °C.

Tento základný postup bol ešte päťkrát opakovaný s tým, že pred vlastným vnášaním glykolurilu je v predloženej 97,15 %-nej kyseline dusičnej rozpustené vždy určité množstvo dusičnanu amónneho (90 min sušeného pri 85 až 90 °C). Výsledky prezentuje tabuľka č. 1.

Tab. č. 1

Množstvo dusičnanu amónneho v predloženej kyseline dusičnej 97,15 %-nej		Výťažky 1,4-dinitro-glykolurilu	
hmot. diely	hmot. % na navážku glykolurilu	hmot. diely	% oproti teórii
0,00	0,00	57,00	69,80
0,40	0,80	60,00	73,47
3,20	6,40	66,00	80,81
6,00	12,00	65,50	80,20
10,00	20,00	63,50	77,75
20,00	40,00	55,00	67,35

Zo závislosti výťažnosti na množstve dusičnanu amónneho je zrejmé, že prídavkom tejto látky v množstve 35,8 % hmot. na navážku glykolurilu vzniká DINGU vo výťažku rovnakom, ako v reakcii bez prídavku dusičnanu amónneho. Optimálne množstvo dusičnanu amónneho je 6 až 9 % hmot. navážky glykolurilu.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že je aplikovaná kyselina dusičná bezvodá s obsahom 1,55 % hmot. analytickej kyseliny dusitej. Výsledky prezentuje tabuľka č. 2.

Tab. č. 2

Množstvo dusičnanu amónneho v predloženej kyseline dusičnej 97,15 %-nej		Výťažky 1,4-dinitro-glykolurilu	
hmot. diely	hmot. % na navážku glykolurilu	hmot. diely	% oproti teórii
0,00	0,00	56,80	69,60
0,40	0,80	61,90	75,86
2,00	4,00	66,00	80,90
5,00	10,00	66,60	81,62
10,00	20,00	65,90	80,76
20,00	40,00	63,00	77,20

Zo závislosti výťažnosti na obsahu dusičnanu amónneho v reakčnej zmesi vyplýva, že najoptimálnejšie množstvo dusičnanu amónneho je 8 až 14 % hmot. navážky glykolurilu.

Výťažnosti nitrácie bez prídavku uvedeného prídavku je ekvivalentná výťažnosť procesu s prídavkom okolo 65 % hmot. dusičnanu amónneho na navážku glykolurilu (extrapolovaná hodnota).

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2, len s tým rozdielom, že do kyseliny dusičnej dávokovaný glykoluril (50 hmot. dielov) obsahuje 10 hmot. dielov dusičnanu amónneho o jemnom zrne. Reakciou vzniká 64,6 hmot. dielov produktu, čo je 79,17 % oproti teórii.

Príklad 4

Postupuje sa tak, ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že je aplikovaná kyselina dusičná s obsahom pod 0,1 % hmot. analytickej kyseliny dusitej. Výsledky prezentuje tabuľka č. 3.

Tab. č. 3

Množstvo dusičnanu amónneho v predloženej kyseline dusičnej 97,15 %-nej		Výťažky 1,4-dinitro-glykolurilu	
hmot. diely	hmot. % na navážku glykolurilu	hmot. diely	% oproti teórii
0,00	0,00	69,60	85,29
0,40	0,80	70,80	86,76
2,00	4,00	72,30	88,60
5,00	10,00	71,90	88,11
10,00	20,00	68,90	84,43

Zo závislosti výťažnosti na obsahu dusičnanu amónneho v reakčnej zmesi vyplýva, že najoptimálnejšie množstvo dusičnanu amónneho je približne 4 až 6 % hmot. navážky glykolurilu, a že výťažnosti ekvivalentnej nitrácie bez prídavku menovaného aditíva sa dosiahne prídavkom 18,2 % hmot. dusičnanu amónneho na navážku glykolurilu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu nitráciou tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu v prostredí kyseliny dusičnej, vyznačujúci sa tým, že proces nitrácie sa uskutočňuje v prítomnosti dusičnanu

amónneho, pridávaného do nitračného systému naraz alebo postupne v množstve 0,05 až 40 % hmot., s výhodou v množstve 0,8 až 18,2 % hmot. na hmotnosť do reakcie braného tetrahydroimidazo [4,5 - d] -imidazol-2,5 (1H, 3H)-diónu.