

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.VI.1967 (P 120 850)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.X.1969

Kl. 12q, 15/01

MKP C 07 c

81/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Hanna Proskurnicka, Tadeusz Zdrojek, Barbara Głazowska

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nitrotetrazenofenoli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nitrotetrazenofenoli i ich soli.

Substancje te nie były dotychczas wytwarzane. Sposobem według wynalazku związki te otrzymuje się przez reakcję związku z grupy nitrodwiazofenoli z wodzianem hydrazyny. Reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika polarnego lub niepolarnego korzystnie w środowisku wodnym, alkoholowym lub w roztworze wodnym alkoholu etylowego, zwłaszcza o stężeniu około 75%. Reagenty stosuje się w ilościach stechiometrycznych, albo korzystniej stosuje się nadmiar wodzianu hydrazyny w stosunku do nitrodwiazofenolu.

Ze względu na wybuchowość par wodzianu hydrazyny związek ten należy stosować w postaci wodnego roztworu o stężeniu około 40%. Reakcję prowadzi się w temperaturze 10—30°C, przy czym najlepszą wydajność osiąga się w temperaturze 10—20°C. Wydajność reakcji liczona w stosunku do nitrodwiazofenolu wynosi zależnie od środowiska i temperatury 50—75%. Jako nitrodwiazofenole korzystnie stosuje się dwunitrodwiazofenol i dwunitrodwiazorezorcynę. Otrzymany nitrotetrazenofenol przeprowadza się następnie ewentualnie w sól przez wprowadzanie go do wodnego roztworu wodorotlenku metalu lub rozpuszczalnej soli metalu np. azotanu. Korzystnie wytwarza się sole z metalami grupy Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa i IVb układu okresowego pierwiastków.

2

Ze względu na właściwości nitrotetrazenofenoli wynikające z ich składu chemicznego i budowy strukturalnej — związki te mają duże możliwości zastosowania w technice materiałów wybuchowych, a zwłaszcza przy wyrobie mas zapalczych.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadza się 50 części objętościowych 75%-owego alkoholu etylowego. Przy ciągłym mieszaniu wprowadza się 3 części wagowe dwunitrodwiazofenolu. Następnie z miernika dozuje się 6 części objętościowych 40%-owego wodzianu hydrazyny utrzymując przez cały czas dozowania mieszaninę reakcyjną w temperaturze 18—20°C. Przy wprowadzaniu wodzianu hydrazyny stosuje się energiczne mieszanie. W przypadku zbyt gwałtownego wzrostu temperatury należy zwolnić szybkość dodawania wodzianu hydrazyny i zastosować silniejsze chłodzenie. Po całkowitym wprowadzeniu wodzianu hydrazyny kontynuuje się mieszanie jeszcze w ciągu około 0,5 godziny utrzymując temperaturę około 20°C. Następnie zawartość reaktora przenosi się na naczynie, dokładnie odsącza, przemywa około 25 częściami objętościowymi wody i suszy w temperaturze około 40°C. Otrzymuje się dwunitrotetrazenofenol w postaci soli z hydrazyną z wydajnością 75% w stosunku do dwunitrodwiazofenolu.

Przykład II. 2 części wagowe dwunitrodwiazorezorcyny wprowadza się przy ciągłym mieszanin do 40 części objętościowych 75%-owego roz-

tworu alkoholu etylowego. Następnie po doprowadzeniu środowiska reakcji do temperatury 10°C rozpoczyna się dozowanie 2,2 części objętościowych wodzianu hydrazyny. W czasie dozowania utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 10–15°C. Po wprowadzeniu całej ilości wodzianu hydrazyny miesza się zawartość reaktora jeszcze w ciągu około 0,5 godziny, a następnie przenosi na naczę, odsącza i przemywa niewielką ilością wody. Suszy się w temperaturze około 40°C.

Otrzymuje się dwunitrotetrazenorezorcynę z wydajnością około 53% w stosunku do substancji wyjściowej.

Poniższe przykłady omawiają sposób przeprowadzania otrzymanych nitrotetrazenofenoli w sole.

Przykład III. Do roztworu 0,6 części wagowych NaOH w 100 częściach objętościowych wody destylowanej wprowadza się małymi porcjami 5 części wagowych dwunitrotetrazenofenolu przy ciągłym mieszaniu. Po wprowadzeniu całej ilości dwunitrotetrazenofenolu i dokładnym wymieszaniu przenosi się zawartość reaktora na naczę i po przemyciu niewielką ilością wody suszy w temperaturze około 40°C. Otrzymuje się dwunitrotetrazenofenolan sodowy z wydajnością około 100%.

Przykład IV. Do 100 części objętościowych 2%-owego roztworu Ba(OH)₂ dodaje się małymi porcjami 5 części wagowych dwunitrotetrazenofenolu. Miesza się dokładnie około 1 godziny. Powstały osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temperaturze około 40°C. Otrzymuje się dwunitrotetrazenofenolan baru z wydajnością około 80%.

Przykład V. Do roztworu 0,86 części wagowych Ca(NO₃)₂·4H₂O w 50 częściach objętościowych wody dodaje się przy ciągłym mieszaniu 2 części wagowe dwunitrotetrazenofenolu. Po wprowadzeniu całej ilości dwunitrotetrazenofenolu kontynuuje się mieszanie jeszcze w ciągu około 1 godziny. Następnie powstały osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temperaturze około 40°C. Otrzymuje się dwunitrotetrazenofenolan wapnia.

Przykład VI. Do roztworu 0,88 części wagowych Cu(NO₃)₂·3H₂O w 50 częściach objętościowych wody dodaje się 2 części wagowe dwunitrotetrazenofenolu. Następnie kontynuuje się mieszanie jeszcze w ciągu około 1 godziny. Osad odsącza się, przemywa wodą i suszy w temperaturze około 40°C. Otrzymuje się dwunitrotetrazenofenolan miedzi.

W analogiczny sposób otrzymuje się dwunitrotetrazenofenolany ołowiu i talu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nitrotetrazenofenoli, **znamienny tym**, że na związek z grupy nitrodwuazofenoli działa się wodzianem hydrazyny, po czym otrzymany nitrotetrazenofenol przeprowadza się ewentualnie w sól.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wodzianem hydrazyny działa się na dwunitrodwuazofenol.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wodzianem hydrazyny działa się na dwunitrodwuazorezorcynę.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że reakcję nitrodwuazofenolu z wodzianem hydrazyny prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego polarnego lub niepolarnego, korzystnie w środowisku wody, alkoholu etylowego lub roztworu wodnego alkoholu etylowego, zwłaszcza o stężeniu około 75%.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że reagenty stosuje się w ilościach stechiometrycznych, albo z nadmiarem wodzianu hydrazyny w stosunku do nitrodwuazofenolu.

6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że reakcję nitrodwuazofenolu z wodzianem hydrazyny prowadzi się w temperaturze 10–30°C.

7. Sposób według zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że otrzymany nitrotetrazenofenol przeprowadza się w sól przez wprowadzanie go do wodnego roztworu wodorotlenku lub rozpuszczalnej soli metalu z grupy Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa i IVb układu okresowego pierwiastków.