



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 7790

(13) U

(51) 7 C07D233/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕНЕРГОЄМНИХ СОЛЕЙ ДЕЯКИХ АМІНОПОХІДНИХ ТЕТРАЗОЛУ

1

2

(21) 20041109020

(22) 04.11.2004

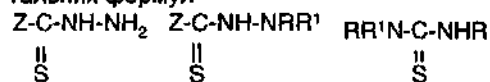
(24) 15.07.2005

(62) 2004010045, 08.01.2004

(46) 15.07.2005, Бюл. № 7, 2005 р.

(72) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб  
Анатолій Борисович, Панасюк Євгенія Петрівна(73) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб  
Анатолій Борисович, Панасюк Євгенія Петрівна

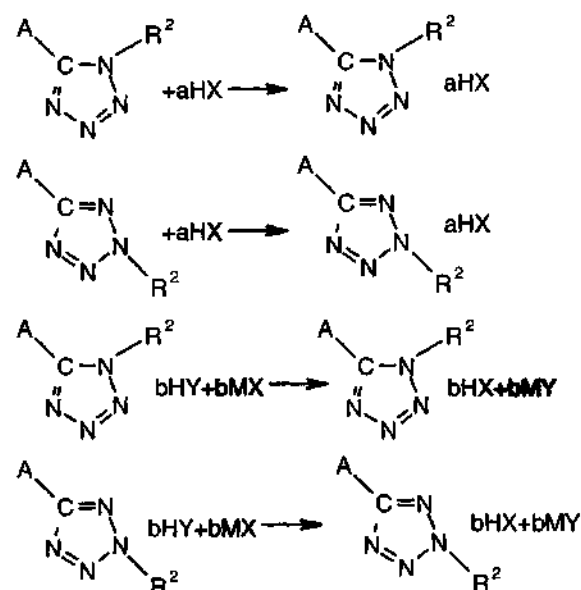
(57) 1. Спосіб отримання солей деяких амінопохідних тетразолу в дві стадії, що включає взаємодією тіосемікарбазиду (субстрату) та азиду натрію за присутності хлористого амонію (речовина А) в середовищі розчинника S<sub>1</sub> (ДМФА) з оксидом свинцю (II) (речовина Б) з утворенням проміжної сполуки (інтермедіату) з наступною циклізацією при нагріванні в середовищі розчинника S<sub>2</sub> (ДМФА), з наступним впарюванням S<sub>2</sub>, виділенням та очищенням основи - амінопохідного тетразолу - відомими методами на першій стадії; взаємодією отриманої основи з надлишком азотної кислоти на другій стадії, який відрізняється тим, що на першій стадії як субстрат використовують також ціанамід, дициандіамід, моно- та діалкілціанаміди RR'<sup>1</sup>NCN, тіосемікарбазиди, тіогідразиди та тіосечовини загальних формул



де Z = H<sub>2</sub>N, RNH, RR'<sup>1</sup>N, R; R = R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; аренальгідрозони загальної формули ArCH=N-NH<sub>2</sub>; крім азиду натрію, використовують також речовини загальної формули katN<sub>3</sub> (kat = Li, K, NH<sub>4</sub>,  $\frac{1}{2}$  Mg,  $\frac{1}{2}$  Ca), як розчинник S<sub>1</sub> використовують та-

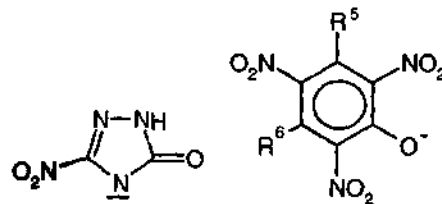
кож спирти, воду, оцтову кислоту, як речовину А використовують також кислоти HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (розведена), триетилпортоформіат, алкілформіати, як розчинник S<sub>2</sub> використовують також воду, водний розчин луку, ацетон, спирти, HOAc; а синтез проводять при температурі 20-110°C протягом 0,5-10,0 годин на повітрі або в інертній атмосфері з наступним виділенням в твердому стані чи в вигляді концентрованого розчину напівпродукту реакції - основи (амінопохідного тетразолу) або його солі; на другій стадії напівпродукт взаємодіє з кислотою HX чи її сіллю MX в водному, водно-

спиртовому або спиртовому розчиннику за схемами:



де A = H, NRR<sup>1</sup>; R = R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, NH<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>; n = 1-4; a, b = 1-2; X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, C(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>,  $\frac{1}{2}$  [C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2-</sup>,

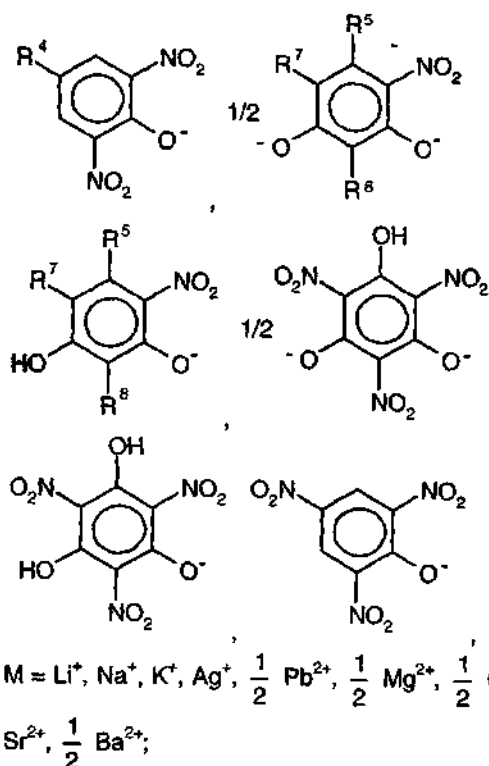
$\frac{1}{2}$  (CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  $\frac{1}{2}$  CH<sub>2</sub>(NNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NNO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>NNH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NNO<sub>2</sub>



(13) U

(11) 7790

(19) UA



$Y' = Cl^-, Br^-, J^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}, HSO_4^-, CH_3COO^-, \frac{1}{2} C_2O_4^{2-};$

$R^4 = R^5 = R^6 = H, CH_3, CH_3O, C_2H_5, C_2H_5O; R^7$  та  $R^8 = H, NO_2$ , причому не може бути одночасно  $R^7 = R^8 = H$ .

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що за циклізацією проводять взаємодію з речовиною Б в середовищі розчинника  $S_2$ , при цьому як речовину Б використовують сполуки складу  $AlkY$ , де

$Alk = CH_3, C_2H_5, CH_2=CH-CH_2, Y = Cl^-, Br^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}.$

3. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що органічні розчинники  $S_1$  і  $S_2$  регенерують та використовують повторно.

Винахід стосується області загальної та органічної хімії, зокрема, хімії амінопохідних тетразолу. Зазначені речовини можуть бути використані як компоненти сумішевих вибухових речовин (ВР), в тому числі водовмісних (ВВР) та емульсійних (ЕВР), а також як компоненти сумішевих твердих ракетних палив (ТРП) чи унітарних ракетних палив (УРП).

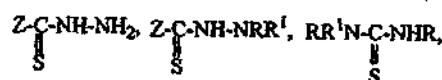
Відомий спосіб отримання 5-амінотетразолу моногідрату, який заключається у взаємодії дициандиаміду з азотистоводневою кислотою, що утворюється *in situ* в водному розчині з азиду натрію та хлористоводневої кислоти. [Багал Л.И. Иницирующие взрывчатые вещества. М.: Машиностроение, 1975.- 476с.]. Недоліком способу є недостатня енергоємність отриманої речовини, виділеної в вигляді основи, а не солі з енергоємними кислотами.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб отримання азотнокислого 1,5-діамінотетразолу, що включає: на першій стадії синтез основи - 1,5-діамінотетразолу взаємодією  $PbO$ , тіосемикарбазиду та  $NH_3$  в розчині ДМФА, утвореної в результаті розкладу  $NH_4N_3$ , в свою чергу отриманого обмінною взаємодією  $NaN_3$  та  $NH_4Cl$ . Утворившийся лінійний інтермедіат нестійкий і переходить в циклічний діамінотетразол. На наступній стадії взаємодією надлишку азотної кислоти та основи отримують азотнокислий 1,5-діамінотетразол [Гапоник Н.П., Каравай В.П. Синтез и свойства 1,5-диаминотетразола // ХГС.-1984.-№12.-С.1683 - 1686] (прототип).

Недоліком прототипу є, по перше, обмеженість вибору основ - амінопохідних тетразолу, а також обмеженість вибору енергоємних кислот або кисеньвмісних кислот - окислювачів, по друге, необхідність застосування надлишку азотної кислоти.

В основу винаходу поставлена задача отримати енергоємні солі деяких амінопохідних тетразолу шляхом нейтралізації вказаних аміно похідних дією відносно доступних кислот-окислювачів та енергоємних кислот.

Поставлена задача вирішується тим, що відомий спосіб отримання солей деяких амінопохідних тетразолу в дві стадії, що включає взаємодію тіосемикарбазиду (субстрату) та азиду натрію за присутності хлористого амонію (речовина А) в середовищі розчинника  $S_1$  (ДМФА), з оксидом свинцю (II) (речовина Б) з утворенням проміжної сполуки (інтермедіату) з наступною циклізацією при нагріванні в середовищі розчинника  $S_2$  (ДМФА), з наступним впарюванням  $S_2$ , виділенням та очищенням основи - амінопохідного тетразолу - відомими методами на першій стадії; взаємодією отриманої основи з надлишком азотної кислоти на другій стадії, згідно винаходу, відрізняється тим, що на першій стадії в якості субстрату використовують також ціанамід, дициандиамід, моно- та диалкілціанаміди  $RR'NCN$ , тіосемикарбазиди, тіогідразиди та тіосечовини загальних формул



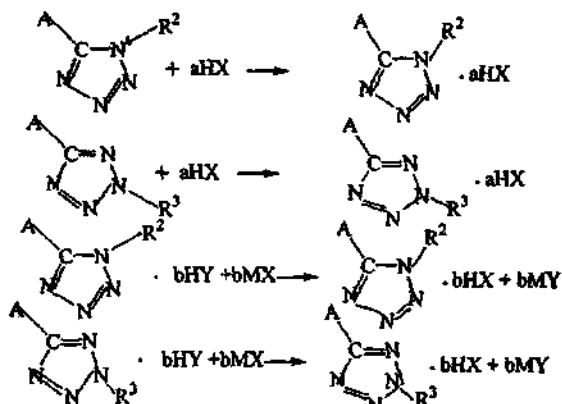
де  $Z = H_2N, RNH, RR^1N$ ;  $R; R^1 = H, CH_3, C_2H_5$ ;

аренальгідрозони загальної формули  $ArCH=N-NH_2$ ; крім азиду натрію, використовують також речовини загальної формули  $katN_3$  ( $kat = Li, K, NH_4, \frac{1}{2}Mg, \frac{1}{2}Ca$ ), в якості розчинника  $S_1$  використовують також спирти, воду, оцтову кислоту, в якості речовини А використовують також кислоти  $HCl, H_2SO_4$  (розведена), триетилортоформіат, алкілфосфіати.

В якості розчинника  $S_2$  використовують також воду, водний розчин лугу, ацетон, спирти,  $HOAc$ .

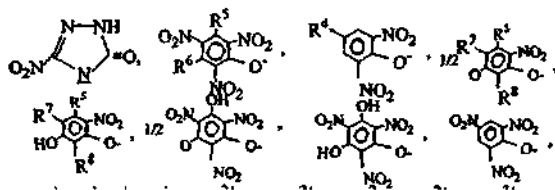
Синтез проводять при температурі  $20-110^\circ C$  протягом  $0,5-10,0$  годин на повітрі або в інертній атмосфері з наступним виділенням в твердому стані чи в вигляді концентрованого розчину напірпродукту реакції - основи (амінопохідного тетразолу) або його солі.

На другій стадії напірпродукт взаємодіє з кислотою  $HX$  чи її сіллю  $MX$  в водному, водно-спиртовому або спиртовому розчиннику за схемами:



де  $A=H, NRR^1$ ;  $R=R^1=H, CH_3, C_2H_5$ ;  $R^2=R^3=H, NH_2, C_nH_{2n+1}, CH_2CH=CH_2$ ;  $n=1-4$ ;  $a, b=1-2$ ;

$X=NO_3^-, ClO_4^-, C(NO_2)_3^-, C(CN)_3^-, N(NO_2)_2^-, N_3^-, (NO_2)_2CH, 1/2[C(NO_2)_2]_2^{2-}, 1/2(CH_2NNO_2)_2, 1/2CH_2(NNO_2)_2, CH_3NNO_2, O_2NNH(CH_2)_2NNO_2, C_2H_5NNO_2$



$M=Li^+, Na^+, K^+, Ag^+, 1/2Pb^{2+}, 1/2Mg^{2+}, 1/2Ca^{2+}, 1/2Sr^{2+}, 1/2Ba^{2+}$ ;

$Y=Cl^-, Br^-, J^-, 1/2SO_4^{2-}, HSO_4^-, CH_3COO^-, 1/2C_2O_4^{2-}$ ;

$R^4=R^5=R^6=H, CH_3, CH_3O, C_2H_5, C_2H_5O$ ;  $R^7$  та  $R^8=H, NO_2$ , причому не може бути одночасно  $R^7=R^8=H$ .

За циклізацією може мати місце взаємодія з речовиною Б в середовищі розчинника  $S_2$ , при цьому в якості речовини Б використовують сполуки складу  $AlkY$ ,

де  $Alk=CH_3, C_2H_5, CH_2=CH-CH_2$ ;  $Y=Cl^-, Br^-; 1/2SO_4^{2-}$ ;

Органічні розчинники  $S_1$  і  $S_2$ , за необхідності, регенерують та використовують повторно.

Суттєвою відмінністю в порівнянні з прототи-

пом є:

- розширення можливостей способу за рахунок: а) доповнення  $HNO_3$  іншими кислотами-окисниками та енергоємними кислотами й, таким чином, придання отриманим солям високоенергетичних властивостей, отримання солей з різноманітним діапазоном кисневого балансу; б) застосування більш дешевих солей замість кислот за необхідністю; в) застосування в якості розчинника також водних спиртів або спиртів на другій стадії;

- можливість отримання солей не тільки в твердому стані, а й у вигляді концентрованих розчинів;

- застосування стехіометричної кількості кислоти замість надлишку, що робить спосіб більш економічним.

Наводимо конкретні приклади виконання винаходу.

Приклад 1. Синтез 1,5-діамінотетразолу азотнокислого (прототип).

а) синтез основи -1,5-діамінотетразолу.

В реактор з мішалкою завантажують 18г тіосемікарбазиду (субстрату), 16,3г  $NaN_3$ , 13,4г  $NH_4Cl$  (речовина А) та 89,2г  $PbO$  (речовина Б), заливають 350мл ДМФА (розчинник  $S_1, S_2$ ). Реакційну суміш нагрівають на киплячій водяній бані протягом 6 годин. Суміш фільтрують в нагрітому стані, потім фільтрат випарюють під вакуумом. Залишок розчиняють в 50мл гарячої води, фільтрують та охолоджують. Осад відфільтровують, промивають холодною водою, висушують. Вихід 11,8г (55%).  $T_{пл}=186-187^\circ C$ .

б) синтез азотнокислої солі.

Суміш 10г отриманої основи, 16мл  $HNO_3$  (конц) та 15мл води, нагрівають до  $75^\circ C$ , потім повільно охолоджують до  $0^\circ C$ . Через деякий час утворюється осад який відфільтровують, висушують над  $P_2O_5$ . Вихід 15,2г (93%).  $T_{пл}=136-138^\circ C$  (з води).

Приклад 2. 3. Отримання 1-метил-5-амінотетразолу хлорнокислого, 2-метил-5-амінотетразолу хлорнокислого.

а) Отримання 1-метил-5-амінотетразолу та 2-метил-5-амінотетразолу.

В реактор, устаткований механічною мішалкою, термометром, краплинною лійкою, зворотним холодильником, завантажують 82г дициандиміду (субстрату), потім доливають розчин 117г  $NaN_3$  в 210мл води (розчинник  $S_1$ ), нагрівають до  $60-65^\circ C$  прикапують при перемішуванні з краплинною мітки протягом 30-40хв 150мл 34%  $HCl$  (речовина А). Потім реакційну масу витримують при  $65-70^\circ C$  6 годин, охолоджують до  $0-10^\circ C$ , витримують 0,5-1 години. Осад, що випав, відфільтровують, промивають льодяною водою, перекристалізовують з води. Вихід 130г (70%).  $T_{пл}=205-207^\circ C$  (з розкл).

Розчиняють 103г моногідрату амінотетразолу в 240г 17% розчину  $NaOH$  (розчинник  $S_2$ ). До отриманого прикапують при інтенсивному перемішуванні 66г  $(CH_3)_2SO_4$  (речовина Б) при температурі  $92-98^\circ C$ , потім охолоджують до  $-5 - 0^\circ C$ , витримують 24-36 годин. Осад 1-метил-5-амінотетразолу, що випав, відфільтровують, промивають льодяною водою, перекристалізовують з етанолу. Вихід 30,5г (30,8%).  $T_{пл}=217-221^\circ C$ .

Об'єднані водні фільтрати випарюють до сухого залишку, екстрагують 105мл, 40мл киплячого ета-

нолу, нерозчинний залишок відфільтровують, спиртові екстракти впарюють на роторному впарювачі під вакуумом, залишок екстрагують 150мл, 400, 4x40мл суміші бензолу з етанолом (співвідношення 3:1). Екстракти впарюють до об'єму 150мл, охолоджують до 0-10°C, витримують при цій температурі 15-15 годин. Осад технічного 2-метил-5-амінотетразолу відфільтровують, висушують. Вихід 23,0г (23,2%).  $T_{пл}=95-100^{\circ}\text{C}$ .

б) Отримання хлорнокислого 2-метил-5-амінотетразолу.

До розчину 4г 2-метил-5-амінотетразолу в 7мл гарячої води доливають 3,4мл 69%  $\text{HClO}_4$ . Розчин частково впарюють, отримують 9,4г 85% розчину хлорнокислого 2-метил-5-амінотетразолу.

Аналогічно отримують хлорнокислий 1-метил-5-амінотетразол.  $T_{пл}=148-153^{\circ}\text{C}$ .

Приклад 4. Отримання 1-метил-5-амінотетразолу пікриновокислого.

а) отримання 1-метил-5-амінотетразолу (див. пункт а) прикладу 2,3)

б) отримання пікриновокислого 1-метил-5-амінотетразолу.

До розчину 2,0г 1-метил-5-амінотетразолу в мінімальній кількості киплячого 90% етанолу доливають розчин 4,6г пікринової кислоти в 20мл киплячого 90% етанолу. Реакційну масу частково впарюють на роторному впарювачі охолоджують до кімнатної температури осад, що утворився відфільтровують, сушать. Вихід 5,8г (88%).  $T_{пл}=175-177^{\circ}\text{C}$  (з води).

Аналогічно отримують 1-метил-5-амінотетразолу 2,4,6-тринітрорезорцинат.  $T_{пл}=176-178^{\circ}\text{C}$ .

Приклад 5. Отримання хлорнокислого 5-амінотетразолу.

а) отримання 5-амінотетразолу моногідрату.

Розчиняють 6,5г азида натрію в 80мл ДМФА (розчинник  $S_1$ ,  $S_2$ ), потім додають 6,5г тіосечовини (субстрат), 5г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (речовина А), та перемішують до повного розчинення. До розчину додають 40г  $\text{PbO}$  (речовина Б). Реакційну масу перемішують при  $t=85-100^{\circ}\text{C}$  протягом 5-6 годин, потім фільтрують від осаду  $\text{PbS}$ , осад промивають гарячою во-

дою (2x15мл). Об'єднанні фільтрати впарюють під вакуумом на роторному вакуумному впарювачі при  $t=50-80^{\circ}\text{C}$ , сухий залишок перекристалізують з води. Вихід 3,5г (40%).  $T_{пл}=197-202^{\circ}\text{C}$  (з розкл.).

б) отримання 5-амінотетразолу хлорнокислого.

До суспензії 10,3г 5-амінотетразолу моногідрату в 20мл води додають 8,6мл 70%  $\text{HClO}_4$ , реакційну масу перемішують 10хв при  $t=40-50^{\circ}\text{C}$  та висушують в екзикаторі. Вихід кількісний.

Приклад 6. Отримання хлорнокислого 1,5-діамінотетразолу.

а) отримання 1,5-діамінотетразолу (див. п. а) приклад 1).

б) отримання солі.

До суспензії 2,0г 1,5-діамінотетразолу додають 4мл 2-пропанолу та потім, перемішуючи, 1,7мл 70%  $\text{HClO}_4$  протягом 10хв. Реакційну масу витримують при кімнатній температурі протягом 1,5год, висушують в екзикаторі над сірчаною кислотою. Вихід безводної солі близький до кількісного ( $\approx 4\text{г}$ ).

Приклад 7. Синтез 1,5-діамінотетразолу 2,4,6-тринітрорезорцинату.

а) синтез основи - 1,5-діамінотетразолу (див. п. а) приклад 1).

б) синтез солі.

До розчину 8,6мл конц. соляної кислоти в 15мл води додають 10г 1,5-діамінотетразолу та перемішують до повного розчинення. До цього розчину додають розчин 2,4,6-тринітрорезорцинату натрію, отриманого з 24,5г стифні- нової кислоти, 4г  $\text{NaOH}$  та 130мл гарячої води. Реакційну масу охолоджують до  $0-20^{\circ}\text{C}$ . Через 10 хвилин випавший осад відфільтровують, промивають водою, висушують на повітрі. Вихід 27,9г (81%).

Наведені вище приклади виконання винаходу свідчать про можливість отримання в відносно простих умовах реакції нейтралізації енергосмних солей амінопохідних тетразолу. Останні можуть бути використанні як компоненти сумішевих ВР, порохів та деяких полімолекулярних унітарних РП.