



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 7859

(13) U

(51) 7 C07D233/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальністю
власника
патенту

(54) СОЛІ ПОЛІНІТРОАРИЛПОХІДНИХ ДЕЯКИХ ЗАМІЩЕНИХ S-ТРИАЗОЛІВ

1

2

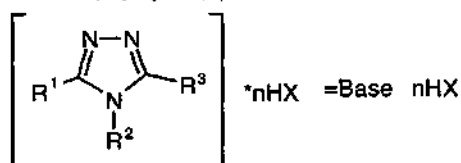
(21) 20041209883

(22) 02.12.2004

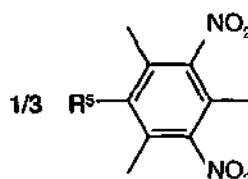
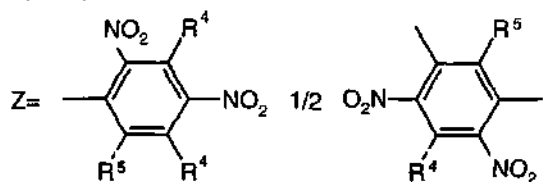
(24) 15.07.2005

(62) 2004010047, 08.01.2004

(46) 15.07.2005, Бюл. № 7, 2005 р.

(72) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб
Анатолій Борисович(73) Панасюк Олександр Григорович, Шестозуб
Анатолій Борисович(57) Солі полінітроарилпохідних деяких заміщених
s-триазолів, які, крім відомої речовини - 3-
пикриламіно-s-триазолу, включають речовини за-
гальної формули (1);

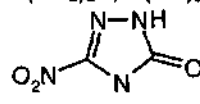
де $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}, \text{NH}_2, \text{ZNR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$; $\text{R}^3 = \text{H},$
 $\text{NHNH}_2, \text{NRNH}_2, \text{R}, \text{NRNH}_2, \text{NZNH}_2, \text{NHNH}_2,$
 $\text{NZNR}_2, \text{NHNHR}, \text{NR}_2, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{ZNR}$; причо-
 му $\text{R} = \text{алкил } \text{C}_x\text{H}_{2x+1}$; $x=1-5$, $n=1-6$; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ не мо-
 жуть бути одночасно $\text{H}, \text{R}, \text{NR}_2, \text{NH}_2$ і NR_2



$\text{R}^4 = \text{H}, \text{NH}_2$; $\text{R}^5 = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{Alk}, \text{AlkO}$; $\text{Alk} = \text{CH}_3,$
 $\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$;

$\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \text{N}_3$, 5-нітроамінотетразолят,
 2,4,6-(O_2N) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, 2,4-динітрофенолят, стифнат,
 $1/2(\text{O}_2\text{NNCH}_2)_2$, $[\text{CH}_3\text{NNO}_2]$, метилпикрат;

$1/2[(\text{O}_2\text{NN})_2\text{CH}_2]$, 5-нітротетразолят, 3,5-
 динітротриазолят, 2,4-(O_2N) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$, $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$,
 $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{N}(\text{CN})_2]$, $1/2[\text{C}(\text{NO}_2)_2]_2$,
 $\text{O}_2\text{NNCH}_2\text{NHNO}_2$, $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2)_2\text{NHNO}_2$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$
 $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}$; $\text{C}(\text{CN})_3$,



причому речовини (1) отримують за схемами (1, 2,
 3):

$\text{Base} \cdot n\text{HAn} - \text{Base} \cdot n\text{HAn} \quad (1)$

$\text{Base} \cdot n\text{HAn} - n\text{MX} - \text{Base} \cdot n\text{HX} - n\text{MAn} \quad (2)$

$\text{Base} \cdot n\text{HAn} - n\text{MX} - \text{Base} \cdot n\text{HX} - n\text{MAn} \quad (3)$

де $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{HAn} = \text{HAn}, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{SO}_4,$
 $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_4), \text{HClO}_4$;

$\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{NH}_4, \text{Ag}, 1/2\text{Ca}, 1/2\text{Mg}, 1/2\text{Ba}, 1/2\text{Sr},$
 $1/2\text{Pb}, 1/2\text{Hg}$.

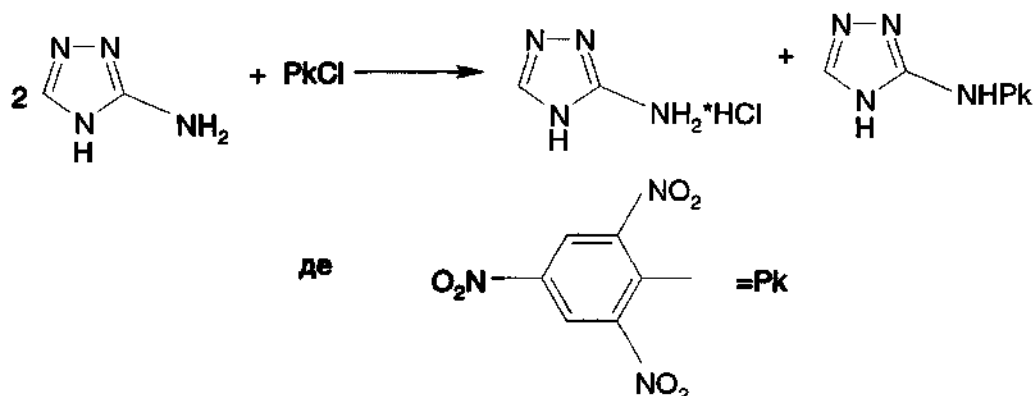
Корисна модель стосується області загальної
 та органічної хімії, зокрема, хімії полінітроа-
 рилпохідних деяких аміно-(пдазино)-1,2,4-
 триазолів. Останні є слабкими основами, які утво-
 рюють солі з кислотами-окисниками або енер-
 гоємними кислотами. Отримані при цьому солі
 можуть бути застосовані як компоненти високое-
 нергетичних композицій.

Найбільш близьким за технічною суттю та ре-
 зультатом, який досягається, до корисної моделі,
 що заявляється, є речовина 3-(2,4,6-
 тринітрофеніламіно)-1,2,4-триазол (або 3-
 пикриламіно-s-триазол), який отримують в середо-
 вищі диметилформаміду (ДМФА) по схемі:

(13) U

(11) 7859

(19) UA

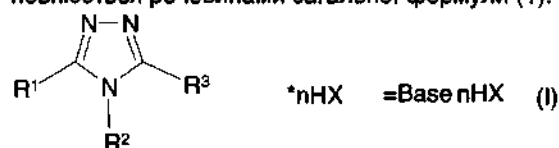


[Пат. США №3483211, МКВ⁴ C07D/ Coburn M.D, заявл. 17.05.67, опубл. 9.12.69 НКВ260 – 308] (прототип).

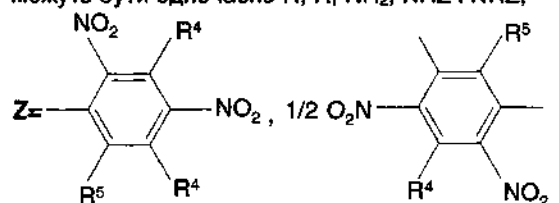
Недоліками властивостей речовини є порівняно невелика енергоємність отриманої речовини (відносно відповідної солі з кислотою-окисником).

Завдання корисної моделі - отримання енергоємних солей полінітроарилпохідних деяких аміно-(гідразино-)с-триазолів.

Поставлене завдання вирішується тим, що відома речовина - 3-пікриламіно-с-триазол - доповнюється речовинами загальної формули (1):

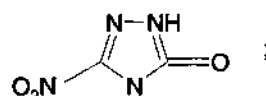


де $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}, \text{NH}_2, \text{ZNR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{NHNH}_2, \text{NRNH}_2, \text{R}, \text{NRNHZ}, \text{NZNH}_2, \text{NHNHZ}, \text{NZNR}_2, \text{NHNRR}, \text{NR}_2, \text{NHZ}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{ZNR}$; причому $\text{R} = \text{алкіл } \text{C}_x\text{H}_{2x+1}$; $x = 1-5$, $n = 1-6$; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ не можуть бути одночасно $\text{H}, \text{R}, \text{NR}_2, \text{NHZ}$ і NRZ ;

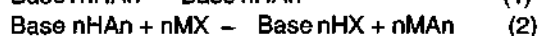


$\text{R}^4 = \text{H}, \text{NH}_2$; $\text{R}^5 = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{Alk}, \text{AlkO}$; $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$;

$\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \text{N}_3, 5\text{-нітроамінотетразолят}, 2,4,6\text{-(O}_2\text{N)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}, 2,4\text{-динітрофенолят}, \text{стифнат}, 1/2 (\text{O}_2\text{NNCH}_2)_2, [\text{CH}_3\text{NNO}_2]_2, \text{метилпикрат}, 1/2 [(\text{O}_2\text{NN)}_2\text{CH}_2], 5\text{-нітротетразолят}, 3,5\text{-динітротриазолят}, 2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}, [\text{N(NO}_2)_2]_2, [\text{C(NO}_2)_3], [\text{N(CN)}_2]_2, 1/2 [\text{C(NO}_2)_2]_2, \text{O}_2\text{NNCH}_2\text{NHNO}_2, \text{O}_2\text{NN(CH}_2)_2\text{NHNO}_2, \text{C(NO}_2)_2, \text{C(NO}_2)_2\text{H}, \text{C(CN)}_3$;



причому речовини (1) отримуються за схемами (1,2,3):



де $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{HAN} = \text{HAl}, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}(\text{H}_2\text{PO}_4), \text{HClO}_4$;

$\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{NH}_4, \text{Ag}, 1/2\text{Ca}, 1/2\text{Mg}, 1/2\text{Ba}, 1/2\text{Sr}, 1/2\text{Pb}, 1/2\text{Hg}$.

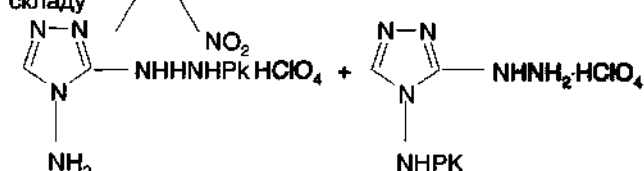
Суттєвою відмінністю корисної моделі в порівнянні з прототипом є:

- отримання більш енергоємних сполук за рахунок солеутворення полінітроарилпохідних с-триазолів з кислотами-окисниками та/або з енергоємними кислотами;

- розширення можливостей способу та підвищення безпеки процесу за рахунок застосування реакції подвійного обміну.

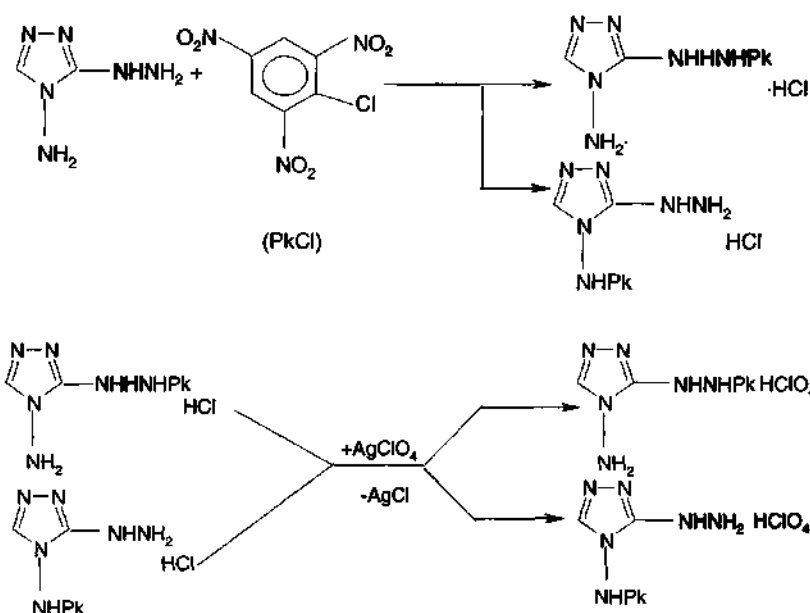
Наводимо конкретні приклади виконання корисної моделі

Приклад 1. Суміш хлорнокислого 3-пікрилгідразино-4-аміно-1,2,4-триазолу та хлорнокислого 4-пікриламіно-3-гідразино-1,2,4-триазолу складу



Речовини отримуються в 2 стадії:

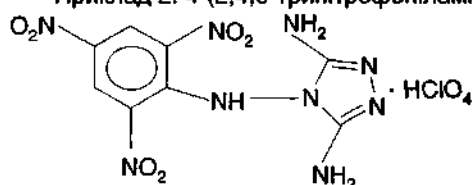
1. Отримання суміші гідрохлоридів 3-пікрилгідразино-4-аміно-1,2,4-триазолу та 4-пікриламіно-3-гідразино-1,2,4-триазолу:



2. Отримання суміші хлорнокислих солей:

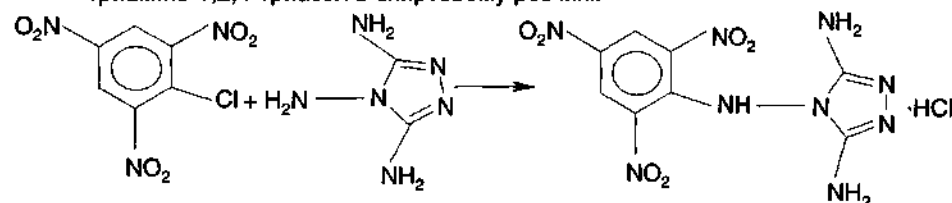
Процес проводять в водному розчині, нерозчинний осад AgCl фільтрують, фільтрат впарюють, отримуючи суміш солей.

Приклад 2. 4-(2,4,6-тринітрофеніламіно)-3,5-діаміно-1,2,4-триазол хлорнокислий складу

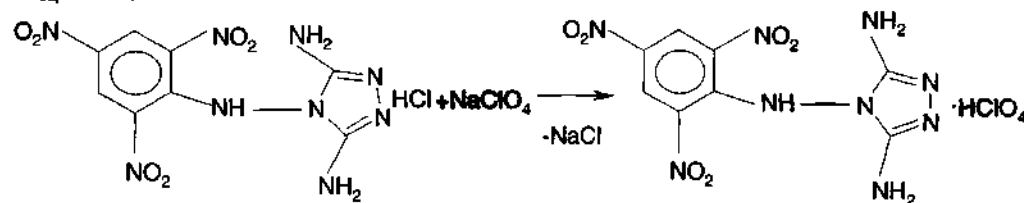


Речовина отримується в дві стадії.

1) Отримання гідрохлориду 4-пікриламіно-3,5-діаміно-5-триазолу дією пікрилхлориду на 3,4,5-тріаміно-1,2,4-триазол в спиртовому розчині:

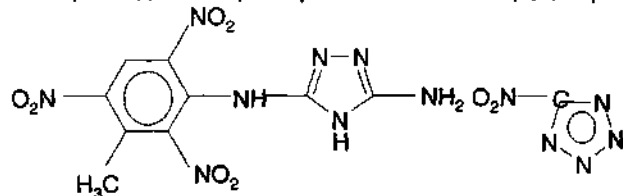


2) Отримання хлорнокислої солі взаємодією гідрохлориду з перхлоратом натрію в спиртовому середовищі за схемою:



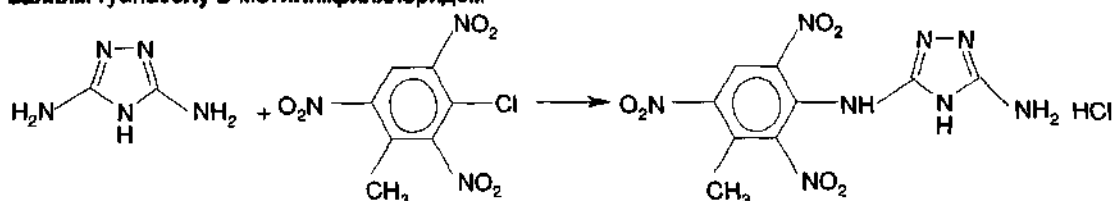
Осад фільтрують, фільтрат впарюють та отримують технічний продукт.

Приклад 3. 5-нітротетразолят 3-аміно-5-(2,4,6-тринітро-3-метилфеніламіно)-s-триазолію складу

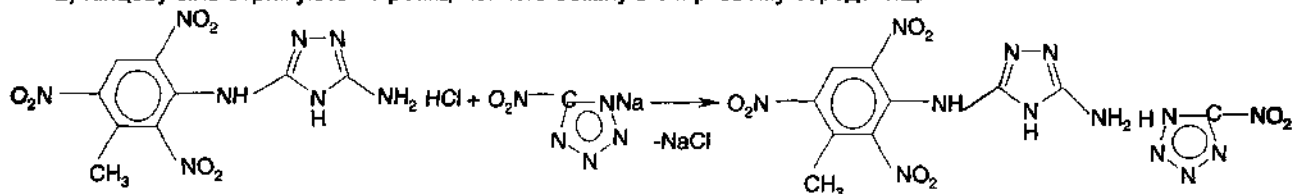


Речовину отримують в дві стадії.

1) Спочатку отримують солянокислий 3-аміно-5-(2,4,6-тригідротриазол-3-метилфеніламіно)-s-триазол алкілуванням гуаназолу 3-метилпіриклхлоридом



2) Кінцеву сіль отримують по реакції іонного обміну в спиртовому середовищі



Осад NaCl фільтрують, фільтрат впарюють, отримують технічну сіль. Інші речовини отримують аналогічно. Дані про ці речовини, а також про умови вищезазначених прикладів представлені в таблиці 1.

Наведені вище приклади виконання корисної моделі наочно свідчать про можливість отримання високоенергетичних солей, які можуть бути використані, зокрема, як компоненти вибухових речовин (ВР), в тому числі рідинних та водовмісних, а також твердих та унітарних ракетних палив, тощо

Таблиця 1

Дані про склад вихідних речовин та продуктів взаємодії

№ п/п	Z	I стадія						II стадія	
		Субстрат			Base			Сіль MX	Склад отриманої солі
		R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ¹	R ²	R ³		
1		H ₂ N	NH ₂	NH ₂	H ₂ N	NHPr	NH ₂	NaClO ₄	Base HClO ₄
2	PicCl	CH ₃	NH ₂	NH ₂	CH ₃	NHPr	NH ₂	AgClO ₄	Base HClO ₄
3	PicCl	H	NH ₂	NHNH ₂	H	NH ₂	NHNHPr	1/2 Pb(ClO ₄) ₂	Base HClO ₄ + Base HClO ₄
4		CH ₃	NH ₂	NHNH ₂	CH ₃	NH ₂		AgNO ₃	Base 2HNO ₃ + Base 2HNO ₃
5		H ₂ N	H	NH ₂		H	NH ₂	Na N ₃ -NO ₂	Base

* формула ізомерної сполуки Base