



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 8467

(13) U

(51) 7 C07D233/54

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

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СОЛЕЙ ПОЛІНІТРОАРИЛПОХІДНИХ ДЕЯКИХ ЗАМІЩЕНИХ S-ТРИАЗОЛІВ

1

2

(21) 20041209881

(22) 02.12.2004

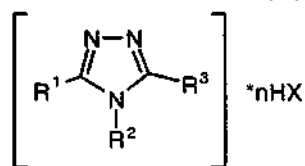
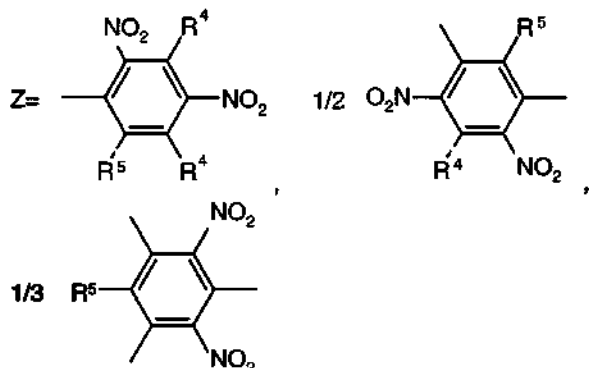
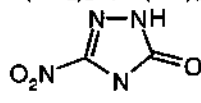
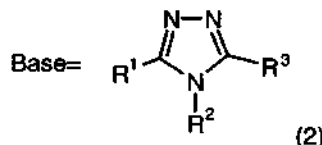
(24) 15.08.2005

(62) 2004010047, 08.01.2004

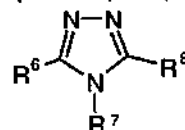
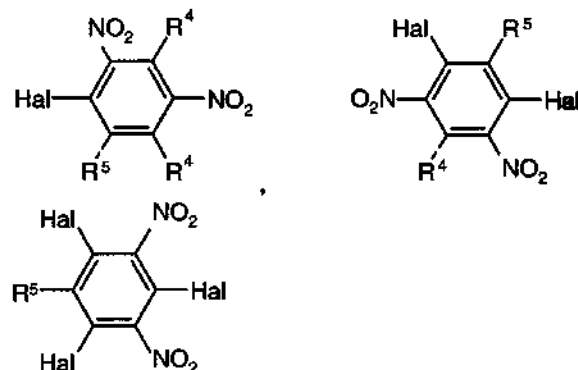
(46) 15.08.2005, Бюл. № 8, 2005 р.

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

(57) 1. Спосіб отримання солей полінітроарилпохідних деяких заміщених s-триазолів, який включає взаємодію полінітроарилгалогеніду з надлишком субстрату в середовищі розчинника при температурі 100°C протягом 5 годин, який відрізняється тим, що солі загальної формули (1):

де $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}, \text{NH}_2, \text{ZNR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$; $\text{R}^3 = \text{H}, \text{NHNH}_2, \text{NRNH}_2, \text{R}, \text{NRNHZ}, \text{NZNH}_2, \text{NHNHZ}, \text{NZNR}_2, \text{NHNRRZ}, \text{NR}_2, \text{NHZ}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{ZNR}$; 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 ; $\text{R}^4 = \text{H}, \text{NH}_2$; $\text{R}^5 = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{Alk}, \text{AlkO}$; $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{i-C}_3\text{H}_7$; $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \text{N}_3$, 5-нітроамінотетразолят, 2,4,6-(O_2N) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, 2,4-динітрофенолят, стифнат, $\frac{1}{2}(\text{O}_2\text{NNCH}_2)_2$, $[\text{CH}_3\text{NNO}_2]$, метилпикрат, $\frac{1}{2}[(\text{O}_2\text{NN})_2\text{CH}_2]$, 5-нітротетразолят, 3,5-динітротриазолят, 2,4-(O_2N) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$, $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{N}(\text{CN})_2]$, $\frac{1}{2}[\text{C}(\text{NO}_2)_2]_2$, $\text{O}_2\text{NNCH}_2\text{NHNO}_2$, $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2)_2\text{NHNO}_2$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}$; $\text{C}(\text{CN})_3$,отримують в три стадії, причому на першій стадії отримують сполуки загальної формули (2) $\text{Base} \cdot n\text{HNAI}$ та/або Base :

в якості субстрату використовують 3,4,5-тризаміщені 1,2,4-триазоли загальної формули:

де $\text{R}^6, \text{R}^7 = \text{H}, \text{R}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$; $\text{R}^8 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{NHNH}_2, \text{NRNH}_2, \text{R}, \text{NR}_2, \text{NH}_2, \text{NHR}$. причому R^6, R^7 та R^8 не можуть бути одночасно $\text{H}, \text{R}, \text{NR}_2$, в якості полінітроарилгалогенідів також використовують сполуки загальної формули:причому $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;на другій стадії за необхідністю отримують солі складу $\text{Base} \cdot n\text{HNAI}$ (3) по схемі:

(13) U

(11) 8467

(19) UA

Base · nHAn — Base · nHAn, (3)

де HAn=HNaI, H₂C₂O₄, H₂SO₄, H(H₂PO₄), HClO₄;
на третій стадії отримують солі складу (1) по схемі:
Base · nHAn · nMX — Base · nHX · nMAn,
де M⁺=Na, K, Li, NH₄, Ag, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/2Ba,
1/2Sr, 1/2Pb, 1/2Hg.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що отримання сполук Base та/або Base · nHNaI проводять з використанням 0,05-0,50-мольного надлишку субстрату в присутності акцептору галогеноводню А або без нього при температурі 0-100°C протягом 0,1-2 годин у водно-органічному або органічному розчиннику Solv, з виділенням кінцевих сполук відомими способами.

3. Спосіб за п. 1, 2, який відрізняється тим, що в якості органічного розчинника Solv використовують також спирти Alk¹OH (Alk¹ = CH₃ + C₂H₅), ацетон, ацетонітрил, R₂C₆H₄, ефір, ДМСО та/або їх суміші; акцептор А відноситься до ряду: MOAc, R₃N, піри-

дин, R-піридини, M₂CO₃; причому M⁽⁺⁾=Na, K, Li, NH₄, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/2Ba.

4. Спосіб за п. 1-3, який відрізняється тим, що отримання сполук (1) та (3) проводять в водному, водно-органічному або органічному розчиннику Solv', а солі отримують у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що отримання сполук Base може включати додавання акцептору А та/або MOH, та/або NH₃, безпосередньо після закінчення синтезу.

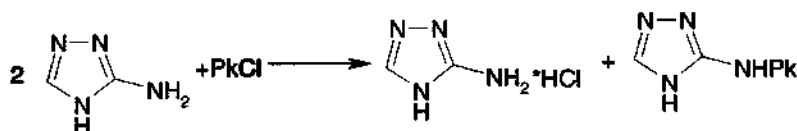
6. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що розчинники Solv' належать до ряду: Alk¹OH, ацетонітрил, бензол, ефір та/або їх суміші.

7. Спосіб за п. 1-6, який відрізняється тим, що органічні розчинники Solv, Solv' за необхідності регенерують та використовують на наступній стадії синтезу.

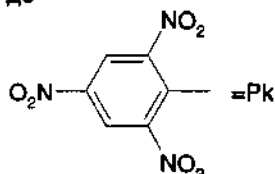
8. Спосіб за пп. 1, 2, 4, 5, який відрізняється тим, що відповідно до способу, можливе отримання суміші ізомерних речовин.

Корисна модель відноситься до галузі загальної та органічної хімії, зокрема, хімії полінітроарилпохідних деяких аміно-(гідразино-)-1,2,4-триазолів та способу їх отримання. Останні мають слабкі основні властивості та утворюють солі з кислотами (окисниками, енергоємними). Отримані при цьому речовини можуть бути застосовані як компоненти високоенергетичних композицій.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, який буде досягнутий, до корисної моделі, що заявляється, є спосіб отримання 3-пікриламіно-8-триазолу взаємодією пікрилхлориду з 1,4-мольним надлишком 3-аміно-8-триазолу в середовищі диметилформаміду (ДМФА) при температурі 100°C протягом 5 годин з виходом <96% по схемі:



де



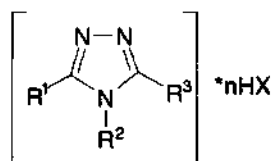
[Пат. США №3483211 МКВ⁴ C07D/Coburn M. D., заявл. 17.05.67, опубл. 9.12.69 НКВ 260-308] (прототип).

Недоліками прототипу є, по-перше, використання значного надлишку вихідного амінотриазолу (для зв'язування HCl, що виділяється), по-друге, використання значної кількості дорогого розчинника (ДМФА), по-третє, значна тривалість та проведення синтезу при підвищеній температурі, що зокрема, призводить до додаткових енерговитрат.

Завдання корисної моделі - розширення можливих шляхів отримання енергоємних солей полінітроарилпохідних деяких аміно-(гідразино-)-8-триазолів.

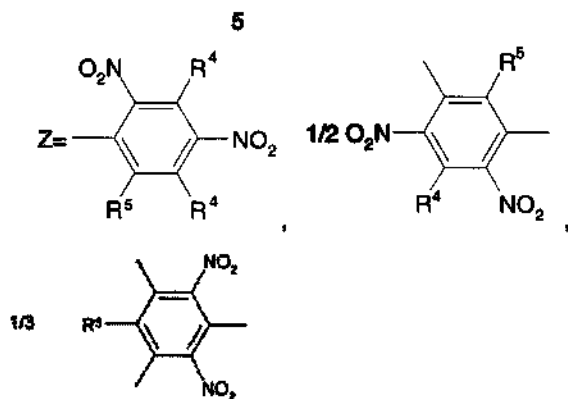
Поставлене завдання вирішується тим, що у відомому способі отримання 3-пікриламіно-8-триазолу взаємодією полінітроарилгалогеніду з

надлишком субстрату в середовищі розчинника при температурі 100°C протягом 5 годин, згідно корисної моделі, солі загальної формули (1):

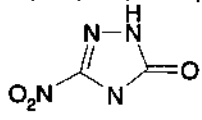


(1)

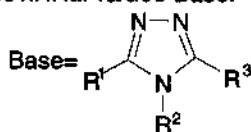
де R¹, R²=H, R, NH₂, ZNH, ZNR, NHR, NR₂; R³=H, NHHN₂, NRNH₂, R, NRNHZ, NZNH₂, NHHNZ, NZNR₂, NHHNRZ, NR₂, NHZ, NH₂, NHR, ZNR.; причому R= алкіл C_xH_{2x+1}; x=1-5, n=1-6; R¹, R², R³ не можуть бути одночасно H, R, NR₂, NHZ і NRZ.;



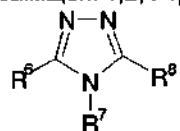
$R^4 = H, NH_2; R^5 = H, NO_2, NH_2, Alk, AlkO; Alk = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7;$
 $X = NO_3, ClO_4, ClO_3, N_3,$ 5-нітроамінотетразолят, 2,4,6-(O_2N) $_3C_6H_2O$, 2,4-динітрофенолят, стифнат, $1/2(O_2NNCH_2)_2$, $[CH_3NNO_2]$, метилпікрат, $1/2[(O_2NN)_2CH_2]$, 5-нітротетразолят, 3,5-динітротриазолят, 2,4-(O_2N) $_2C_6H_3O$, $[N(NO_2)_2]$, $[C(NO_2)_3]$, $[N(CN)_2]$, $1/2[C(NO_2)_2]_2$, $O_2NNCH_2NHNO_2$, $O_2NN(CH_2)_2NHNO_2$, $C(NO_2)_2C(NO_2)_2H$, $C(CN)_3$;



отримують в три стадії, причому на першій стадії отримують сполуки загальної формули (2) Base'nHAl та/або Base:



в якості субстрату використовують 3,4,5-тризаміщені 1,2,4-триазолу загальної формули:



де $R^6, R^7 = H, R, NH_2, NHR, NR_2; R^8 = R^3 = H, NHHN_2, NRNH_2, R, NR_2, NH_2, NHR$, причому R^6, R^7 та R^8 не можуть бути одночасно H, R, NR_2 ; в якості полінітроарилгалогенідів також використовують сполуки загальної формули:

Приклад 1. Отримання перхлорату 4-(2,4,6-тринітрофеніламіно)-3,5-діаміно-1,2,4-триазолу.

1) Отримання 4-(2,4,6-тринітрофеніламіно)-3,5-діаміно-s-триазолу гідро хлориду.

В реактор, устаткований механічною мішалкою, зворотним холодильником та краплинною лійкою, завантажують 2,30г 3,4,5-триаміно-s-триазолу, доливають 30,0мл 95% етанолу. Суміш нагрівають при перемішуванні до повного розчинення твердої фази. Потім при перемішуванні протягом 20хв. додають з краплинної лійки розчин 5,0г пікрилхлориду в мінімальній кількості гарячого етанолу, після чого реакційну масу витримують ще певний час. Отримують спиртовий розчин хлористоводневої солі.

2) Отримання хлорнокислої солі.

До спиртового розчину 4-(2,4,6-тринітрофеніламіно)-3,5-діаміно-s-триазолу гідро

хлориду додають розчин 2,50г $NaClO_4$ в 7,0мл 95% етанолу. Реакційну масу витримують при перемішуванні 5хв., після чого впарюють під вакуумом частково на роторному вакуумному впарювачеві, залишок охолоджують, осад, що випав, фільтрують, промивають гарячим, етанолом (2х5мл). Об'єднані фільтрати знову впарюють, залишок охолоджують до $t < 0^\circ C$. Осад фільтрують, висушують. Вихід 7,90г (93,0%). Переробкою маточників можна виділити ще 0,5г більше забрудненої речовини.

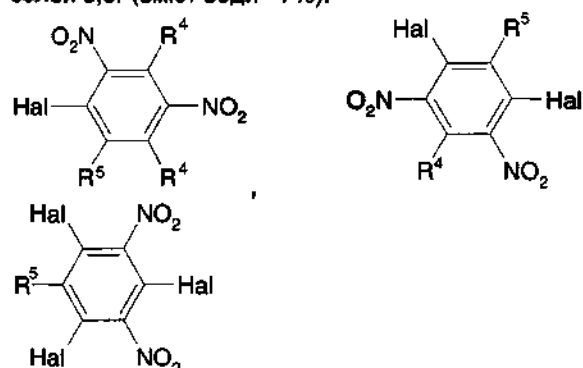
Приклад 2. Отримання суміші перхлоратів 3-(2,4,6-тринітрофеніл)гідазино-s-триазол-4-амонію та 4-(2,4,6-тринітрофеніл)аміно-s-триазол-3-гідазинію.

1) Отримання суміші 3-(2,4,6-тринітрофеніл)гідазино-s-триазол-4-амонію хлориду та 4-(2,4,6-тринітрофеніл)аміно-s-триазол-3-гідазинію хлориду.

У реактор, устаткований мішалкою, зворотним холодильником та краплинною лійкою, заливають 10,0мл води, додають 3,7г 4-аміно-3-гідазино-s-триазолу дигідрохлориду, перемішують до повного розчинення. Потім прикапують протягом 5-10хв при зовнішньому охолодженні розчин 2,3г КОН в 4мл води, перемішують 10хв., додають 30мл 95% етанолу, перемішують 20хв. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають 2х5мл спирту. Потім при кімнатній температурі додають 4,5г 2,4,6-тринітрохлорбензолу протягом 20хв., перемішують до закінчення реакції. Отримують спиртовий розчин солей. ($T_m = 76-78^\circ C$)

2) Отримання суміші хлорнокислих солей.

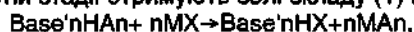
До спиртового розчину суміші гідрохлоридів (див. вище) додають розчин 4,2г $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ в 6,0мл води. Реакційну масу перемішують при нагріванні до закінчення осадження $PbCl_2$, швидко фільтрують, промивають холодним етанолом. Об'єднані фільтрати впарюють під вакуумом на роторному впарювачеві досуха, залишок висушують в ексикаторі над лугом. Вихід суміші хлорнокислих солей 8,3г (вміст води ~7%).



причому $Hal = F, Cl, Br, I$; на другій стадії за необхідністю отримують солі складу Base'nHAn (3) по схемі:



де HAn = HHal, $H_2C_2O_4$, H_2SO_4 , $H(H_2PO_4)$, $HClO_4$; на третій стадії отримують солі складу (1) по схемі:



де $M^+ = Na, K, Li, NH_4, Ag, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/2Ba, 1/2Sr, 1/2Pb, 1/2Hg$.

Отримання сполук Base та/або Base'nHAl проводять з використанням 0,05-0,50-мольного

надлишку субстрату в присутності акцептору галогеноводню А або без нього при температурі 0-100°C протягом 0,1-2 годин у водно-органічному або органічному розчиннику Solv, з виділенням кінцевих сполук відомими способами, причому в якості органічного розчинника Solv використовують також спирти Alk^1OH ($\text{Alk}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), ацетон, ацетонітрил, $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_4$, ефір, ДМСО та/або їх суміші; акцептор А відноситься до ряду: MOAc , R_3N , піридин, R-піридини, $\text{M}'_2\text{CO}_3$; причому $\text{M}'^{(+)}$ = Na, K, Li, NH_4 , $1/2\text{Ca}$, $1/2\text{Mg}$, $1/2\text{Ba}$.

До того ж отримання сполук (1) та (3) проводять в водному, водно-органічному або органічному розчиннику Solv', а солі отримують у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

Крім того, отримання сполук Base може включати додавання акцептору А та/або MOH , та/або NH_3 , безпосередньо після закінчення синтезу.

Розчинники Solv' належать до ряду: Alk^1OH , ацетонітрил, бензол, ефір та/або їх суміші.

Органічні розчинники Solv, Solv' за необхідності регенерують та використовують на наступній стадії синтезу.

Суттєвими відмінностями корисної моделі в порівнянні з прототипом є:

- отримання більш енергоємних сполук за рахунок солеутворення полінітроарилпохідних з кислотами-окисниками;

- розширення можливостей способу за рахунок: а) використання значної кількості полінітроарилгалогенідів; б) використання більшої кількості субстратів-амінопохідних s-триазолу; в) використання значного діапазону розчинників замість дорогого ДМФА;

- більша ефективність процесу за рахунок: а) скорочення часу процесу; б) зниження можливих

температурних інтервалів; г) використання меншого молярного надлишку дорогого амінопохідного; д) можливості регенерації розчинників та їх повторного використання.

Наводимо конкретні приклади виконання корисної моделі:

Приклад 3. Отримання 5-нітротетразоляту 3-аміно-5-(2,4,6-тринітро-3-метилфеніламіно)-1,2,4-триазолію.

1) Отримання 3-аміно-5-(2,4,6-тринітро-3-метилфеніламіно)-1,2,4-триазолію хлориду.

В реактор (див. вище) заливають 6,0мл води, додають 2,0г гуаназолу, нагрівають до повного розчинення осаду, прикапують 30мл 95% етанолу та нагрівають при перемішуванні 5-10хв., потім додають розчин 5,2г 2,4,6-тринітро-3-метилхлорбензолу. Реакційну масу втримують при цій температурі до закінчення процесу арилювання. Отримують розчин хлористоводневої солі.

2) Отримання 5-нітротетразоляту.

До отриманого розчину (див. вище) додають розчин 4,2г тетрагідрату 5-нітротетразолятунатрію в мінімальній кількості гарячого спирту. Реакційну масу витримують при $t=60-82^\circ\text{C}$ протягом 20хв., після чого нерозчинний осад відфільтровують, промивають спиртом (2х5мл). Об'єднані фільтрати впарюють під вакуумом на ротаторному впарювачеві, отримують технічний продукт в кількості 8,5г (97%).

Наведені вище приклади виконання корисної моделі наочно свідчать про можливість отримання високо енергетичних солей, які можуть бути використані, зокрема, як компоненти вибухових речовин (ВР), в тому числі водовмісних (ВВР), а також твердих та полімолекулярних ракетних палив (РП), газогенеруючих сумішей тощо.