



УКРАЇНА

(19) UA (11) 9551 (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) 20041209899

(22) 03.12.2004

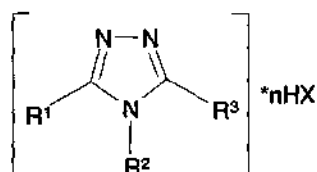
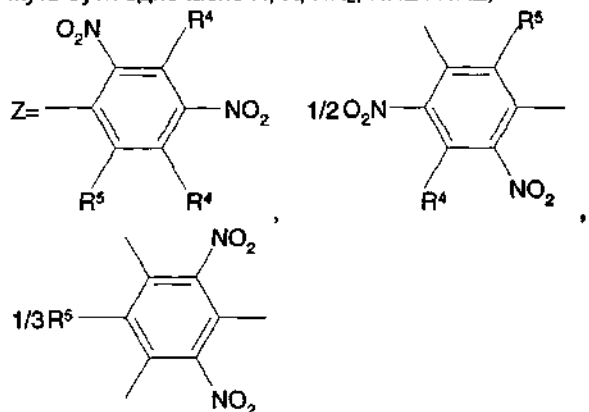
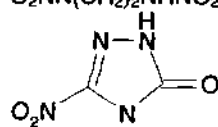
(24) 17.10.2005

(62) 2004010047, 08.01.2004

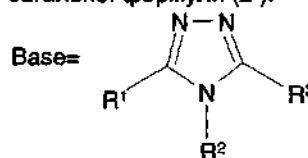
(46) 17.10.2005, Бюл. № 10, 2005 р.

(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 отримують в дві стадії солі загальної формули (1):

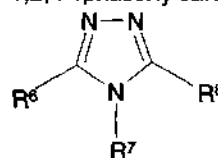
(1)  
де  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}, \text{NH}_2, \text{ZNR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{NHNH}_2, \text{NRNH}_2, \text{R}, \text{NRNHZ}, \text{NZNH}_2, \text{NHNHZ}, \text{NZNR}_2, \text{NHNZR}, \text{NR}_2, \text{NHZ}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{ZNR}$ ; 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  $\text{NRZ}$ ; $\text{R}^4 = \text{H}, \text{NH}_2$ ;  $\text{R}^5 = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{Alk}, \text{AlkO}$ ;  $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{i-C}_3\text{H}_7$ ;  
 $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \text{N}_3, 5\text{-нітроамінотетразолят}, 2,4,6\text{-(O}_2\text{N)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}, 2,4\text{-динітрофенолят}, \text{стифнат},$  $\frac{1}{2}(\text{O}_2\text{NNCH}_2)_2$ ,  $[\text{CH}_3\text{NNO}_2]$ , метилпікрат,  
 $\frac{1}{2}[(\text{O}_2\text{NN})_2\text{CH}_2]$ , 5-нітротетразолят,  
3,5-динітротриазолят, 2,4-( $\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ ,  $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ ,  
 $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2]$ ,  $\frac{1}{2} [\text{C}(\text{NO}_2)_2]_2$ ,  $\text{O}_2\text{NNCH}_2\text{NHNO}_2$ ,  
 $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2)_2\text{NHNO}_2$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3$ ;

причому на першій стадії отримують сполуки Base загальної формули (2):

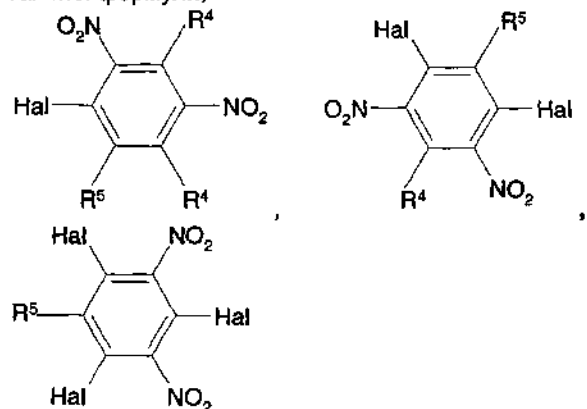


(2)

як субстрат використовують 3,4,5-тризаміщені 1,2,4-триазолу загальної формули (3):



(3)

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  $\text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^8$  не можуть бути одночасно  $\text{H}, \text{R}, \text{NR}_2$ ; як полінітроарилгалогеніди також використовують сполуки загальної формули;причому  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  
алкілювання проводять з використанням 0,05-0,50-

(13) U

(11) 9551

(19) UA

мольного надлишку субстрату за присутності акцептора галогеноводню А або без нього при температурі 0-100°C протягом 0,1-2 годин у водно-органічному або органічному середовищі, з виділенням кінцевих сполук відомими способами, причому як органічний розчинник Solv використовують також спирти  $\text{Alk}^1\text{OH}$  ( $\text{Alk}^1 = \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ), ацетон, ацетонітрил,  $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , ефір, ДМСО та/або їх суміші; акцептор А відноситься до ряду:  $\text{MOAc}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ , піридин, R-піридини,  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ; причому  $\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{NH}_4, \frac{1}{2}\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{Mg}, \frac{1}{2}\text{Ba}$ , а на другій стадії взаємодією основ Base з кислотами  $\text{HX}$  в водному, водно-органічному або органічному розчиннику

Solv<sup>1</sup> отримують цільові солі (1) у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

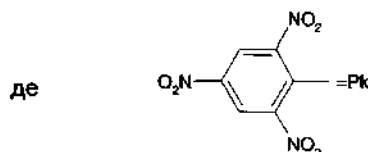
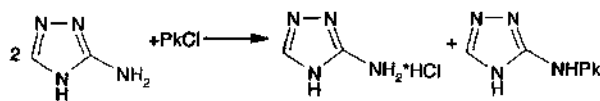
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що отримання сполук (1) може включати додавання акцептора А та/або  $\text{MOH}$ , та/або  $\text{NH}_3$  безпосередньо після закінчення алкілювання.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що розчинники Solv<sup>1</sup> належать до ряду:  $\text{Alk}^1\text{OH}$ , ацетонітрил, бензол, ефір та/або їх суміші.

4. Спосіб за пп. 1-3, який відрізняється тим, що органічні розчинники Solv, Solv<sup>1</sup> за необхідності регенерують та використовують на наступній стадії синтезу.

Корисна модель стосується області загальної та органічної хімії, зокрема, хімії полінітроарилпохідних деяких аміно-(гідразино)-1,2,4-триазолів, котрі 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-5-триазолу взаємодією пікрилхлориду з 1,4-мольним надлишком 3-аміно-5-триазолу в середовищі диметилформаміду (ДМФА) при температурі 100°C протягом 5 годин з виходом < 96% за схемою.

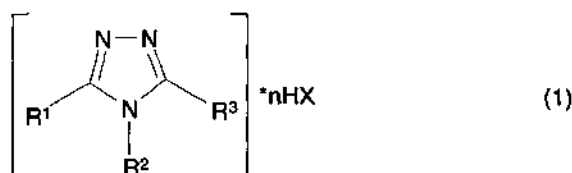


[пат. США № 3483211 МКВ<sup>4</sup> C07D / Coburn M. D., заявл. 17.05.67, опубл. 9.12.69 НКВ 260-308] (прототип)

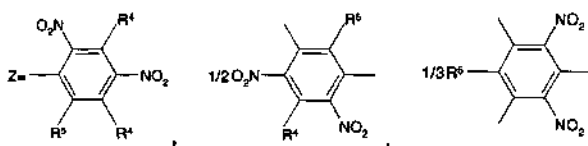
Недоліками способу є, по-перше, використані значного надлишку вихідного амінотриазолу (для зв'язування  $\text{HCl}$ , що виділяється), по-друге, використання значної кількості, дорогого розчинника (ДМФА), по-третє, тривалість та проведення синтезу при підвищеній температурі, що зокрема, призводить до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

Завдання корисної моделі – розробка способу отримання енергоємних солей полінітроарилпохідних деяких аміно-(гідразино)-5-триазолів.

Поставлене завдання вирішується тим, що у відомому способі, отримання 3-пікриламіно-5-триазолу взаємодією полінітроарилгалогеніду з надлишком субстрату в середовищі розчинника при температурі 100°C протягом 5 годин, згідно корисної моделі, отримують в дві стадії солі загальної формули (1):

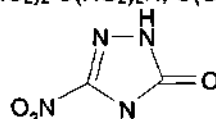


де  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}, \text{NH}_2, \text{ZNH}, \text{ZNR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{NHNH}_2, \text{NRNH}_2, \text{R}, \text{NRNHZ}, \text{NZNH}_2, \text{NHNHZ}, \text{NZNR}_2, \text{NHNRRZ}, \text{NR}_2, \text{NHZ}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{ZNR}$ ; причому  $\text{R} =$  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  $\text{NRZ}$ ;

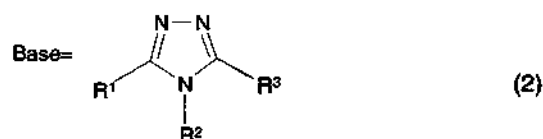


$\text{R}^4 = \text{H}, \text{NH}_2$ ;  $\text{R}^5 = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{Alk}, \text{AlkO}$ ;  $\text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ;

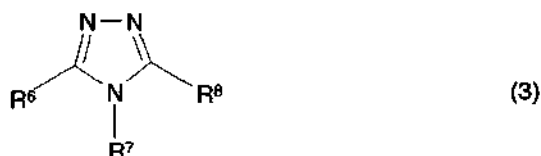
$\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \text{N}_3$ , 5-нітроамінотетразолят, 2,4,6-( $\text{O}_2\text{N}$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ , 2,4-днітрофенолят, стионат,  $\frac{1}{2}(\text{O}_2\text{NNCH}_2)_2$ ,  $[\text{CH}_3\text{NNO}_2]$ , метилпікат,  $\frac{1}{2}[(\text{O}_2\text{NN})_2\text{CH}_2]$ , 5-ніротетразолят, 3,5-диніротриазолят, 2,4-( $\text{O}_2\text{H}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ ,  $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ ,  $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2]$ ,  $\frac{1}{2}[\text{C}(\text{NO}_2)_2]_2$ ,  $\text{O}_2\text{NNCH}_2\text{NHNO}_2$ ,  $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2)_2\text{NHNO}_2$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{H}$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3$ ;



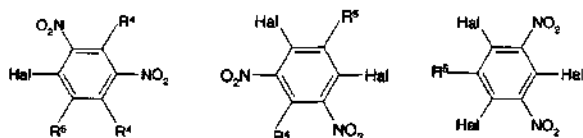
причому на першій стадії отримують сполуки Base загальної формули (2):



в якості субстрату використовують 3,4,5-тризаміщені 1,2,4-триазолу загальної формули (3);



де  $R^6, R^7 = H, R, NH_2, NHR, NR_2$ ;  $R^8 = R^3 = H, NHNH_2, NRNH_2, R, NR_2, NH_2, NHR$ . причому  $R^6, R^7$  та  $R^8$  не можуть бути одночасно  $H, R, NR_2$ ; в якості полінітроарил-галогенідів також використовують сполуки загальної формули:



причому  $Hal = F, Cl, Br, I$ ;

алкілювання проводять з використанням 0,05-0,50-мольного надлишку субстрату за присутності акцептору галогеноводню  $A$  або без нього при температурі 0-100°C протягом 0,1-2 годин у водно-органічному або органічному середовищі, з виділенням кінцевих сполук відомими способами, причому в якості органічного розчинника  $Solv$  використовують також спирти  $Alk^1OH$  ( $Alk^1 = CH_3 - C_5H_{11}$ ), ацетон, ацетонітрил,  $R_2C_6H_4$ , ефір, ДМСО та/або їх суміші; акцептор  $A$  відноситься до ряду:  $MOAc, P_3N, \text{піридин}, R\text{-піридини}, M_2CO_3$ ; причому  $M^+ = Na, K, Li, NH_4, \frac{1}{2} Ca, \frac{1}{2} Mg, \frac{1}{2} Ba$ .

На другій стадії взаємодією основ  $Base$  з кислотами  $HX$  в водному, водно-органічному або органічному розчиннику  $Solv^1$  отримують цільові солі (1) у твердому стані та/або у вигляді концентрованих розчинів.

Крім того, отримання сполук (1) може включати додавання акцептору  $A$  та/або  $MOH$ , та/або  $nH_3$  безпосередньо після закінчення алкілювання.

Причому розчинники  $Solv^1$  належать до ряду:  $Alk^1OH$ , ацетонітрил, бензол, ефір та/або їх суміші.

Органічні розчинники  $Solv, Solv^1$  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, в) використання меншого молярного надлишку дорогого амінопохідного; г) можливості регенерації розчинників та їх повторного використання.

Наводимо конкретні приклади виконання корисної моделі.

Приклад 1. Отримання суміші перхлоратів 5-метил-3-пікрилгідразинотриазол-4-амонію та 5-метил-4-пікриламініотриазол-3-гідразинію.

1) Отримання суміші 5-метил-4-аміно-3-пікрилгідразинотриазолу та 5-метил-4-пікриламіно-3-гідразинотриазолу:

У реактор, устаткований газопровідною трубою, мішалкою із затвором, зворотним холодильником та краплинною лійкою, заливають 30 мл 95%  $EtOH$ , додають 4,0г 5-метил-4-аміно-3-гідразинотриазолу дигідрохлориду, нагрівають та перемішують до повного розчинення. Реактор заповнюють азотом та приливають розчин 2,5г 90%  $KOH$  в 10 мл 90%  $EtOH$ , перемішують 10 хв., прикапують при перемішуванні розчин 4,5г пікрилхлориду в 60 мл гарячого етанолу. Реакційну масу перемішують ще 5-10 хв, потім додають розчин 2,5г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  в 3,0 мл гарячої води. Реакційну масу впарюють під вакуумом до об'єму 10-15 мл, залишок охолоджують, розбавляють 30 мл води, охолоджують до температури 0-5 °C, витримують 1-2 год. Утворюється аморфний або маслоподібний осад суміші 5-метил-4-аміно-3-пікрилгідразинотриазолу з домішками 5-метил-4-пікриламіно-3-гідразинотриазолу, який відділяють та промивають в інертній атмосфері водою. Вихід 5,2г (85%).

2) Отримання суміші хлорнокислих солей:

До 3,4 г суміші ізомерів додають 6 мл пропанолу-2, потім приливають 0,86 мл 70%  $HClO_4$ . Розчинники відганяють на роторному впарювачеві, залишок висушують в ексікаторі над  $NaOH$ . Вихід - 4,8 г (вміст води дорівнює 8%).

Речовина гігроскопічна.

Приклад 2. Отримання хлорнокислого 3-пікриламіно-5-аміно-1,2,4-триазолію.

1) Отримання 3-пікриламіно-5-аміно-s-триазолу.

В реактор, устаткований механічною мішалкою, зворотним холодильником та краплинною лійкою, поміщують 2,0г гуаназолу та 2,7 г ацетату натрію, потім доливають 6,0 мл води, та нагрівають до повного розчинення твердої фази, потім прикапують 20 мл 95% етанолу та перемішують протягом 5-10 хв. До утвореного розчину додають порціями розчин 4,3г 2,4,6-тринітрохлорбензолу та перемішують при  $t = 30-50^\circ C$  до припинення реакції, потім ще 10-20 хв. Реакційну масу охолоджують до 0-10°C, витримують певний час. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою, висушують на повітрі. Вихід 4,2г (78 %).  $T_{пл} > 300^\circ C$ .

2) Отримання хлорнокислої солі.

До 3,5г 5-аміно-3-пікриламіно-s-триазолу додають 8мл 98% 2-пропанолу, потім прикапують 0,86 мл 69%  $HClO_4$ . Реакційну масу впарюють під вакуумом на роторному впарювачеві, залишок висушують в ексікаторі над  $KOH$ . Вихід 4,1г (~100%).  $T_{пл} =$

Приклад 3. Отримання хлорнокислого 1,3-біс-(s-триазоліл-4-аміно)-4,6-динітробензолу.

1) отримання 1,3-біс(s-триазоліл-4-аміно)-4,6-динітробензолу.

В реактор, устаткований зворотним холодильником, механічною мішалкою, краплинною лійкою, заливають розчин 1,90 г 4-аміно-s-триазолу в 10

мл 95% етанолу, потім додають 2,8г ацетату натрію та перемішують до повного розчинення солі. Потім прикапують при  $t=30-50^{\circ}\text{C}$  розчин 3,3 г 4,6-динітро-1,3-дибромбензолу в 50мл 95% етанолу, перемішують при нагріванні до припинення утворення твердого осаду. Реакційну масу охолоджують, осад відфільтровують, промивають спиртом, об'єднані фільтрати впарюють на роторному вакуумному впарювачеві до об'єму залишку ~5-7 мл. Залишок охолоджують до  $t=0-10^{\circ}\text{C}$ . Осад, що утворився, відфільтровують, промивають льодяною водою, висушують на повітрі. Вихід 2,5г (75%).

2) Отримання хлорнокислої солі.

До суспензії 2,5г технічного 1,3-біс-(s-триазоліл-4-аміно)-4,6-динітробензолу в

8,0мл 2-пропанолу (б/в) прикапують 0,65мл 69%  $\text{HClO}_4$ . Розчин впарюють під вакуумом на роторному впарювачеві, залишок висушують в ексикаторі над ангідроном, отримують 3,3г солі (вихід близький до кількісного). (Речовина гігроскопічна, водою гідролізується повністю).

Наведені вище приклади виконання корисної моделі наочно свідчать про можливість технологічного отримання високоенергетичних солей полінітроарилпохідних аміно- та підразино-s-триазолів. Останні можуть бути використані як компоненти деяких ВР (в т. ч. водовмісних), також як можливі складові сумішевих та унітарних ракетних палив, газогенеруючих композицій, тощо.