

O *NN'*-dwumetylo-dwuamidzie kwasu winnego i *NN'*-dwunitro-dwumetylo-dwuamidzie dwuazotanu kwasu winnego.

Sur le *NN'*-diaméthyl-diamide de l'acide tartrique et le *NN'*-di-nitro-diméthyl-diamide du dinitrate de l'acide tartrique.

(Otrzymano 8.VI 1936 r.)

Celem pracy niniejszej było otrzymanie nitroaminy, która by była zarazem estrem kwasu azotowego, i zbadanie^u wybuchowych własności takiej substancji. W tym celu autor dokonał szeregu prób znitrowania *NN'*-dwumetylodwuamidu kwasu winnego, otrzymując ostatecznie dwunitro-dwumetylo-dwuamid estru azotowego kwasu winnego (t. zw. kwasu „nitrowinnego“).

Substancję wyjściową — *NN'*-dwumetylo-dwuamid kwasu winnego otrzymano sposobem Franklanda i Slatora¹⁾ — wprowadzeniem suchej metyloaminy do roztworu winianu metylu w bezwodnym alkoholu metylowym. Reakcja przebiega łatwo z wydajnością ok. 70% teorji. Produkt drobnokrystaliczny sublimuje się w temperaturze powyżej 200° i topi się w 213—214°. Tę samą temperaturę topnienia wykazuje po krystalizacji z alkoholem. Stoi to w sprzeczności z danymi Franklanda i Slatora, którzy podają 189°.

Wobec tak znacznej różnicy temperatur topnienia zbadano szczególnie zarównó samą substancję, jak i sposób jej przyrządzania.

Analiza zawartości azotu (metodą Dumasa) substancji, krystalizowanej z alkoholu, wykazała 15,93% N (teoretycznie z wzoru $C_6H_{12}N_2O_4$ — 15,95%). Substancja ta nie dawała osadu podczas gotowania z roztworem $AgNO_3$. Niewątpliwie więc był to dwumetylo-dwuamid Franklanda i Slatora.

Wykonano poza tym doświadczenia nad otrzymywaniem dwumetylodwuamidu z estru etylowego oraz propylowego kwasu winnego.

Okazało się, że reakcja przebiega najszybciej i z największą wydajnością w przypadku użycia estru metylowego. Natomiast, gdy używać estru etylowego, reakcja biegnie wolniej i daje mniejszą wydajność. Jeszcze słabiej reaguje ester propylowy. Tak więc wydajność w przypadku estru etylowego wyniosła ok. 45% teorji, w przypadku zaś estru propylowego zaledwie 12% teorji. Produkt, otrzymywany z estru etylo-

wego i propylowego, był dosyć silnie zanieczyszczony; wykazywał temperaturę topnienia 192—194°.

Dla zbadania całości zagadnienia przyrządzono również sól metyloamonomową *N*-metylo-jednoamidu kwasu winnego działaniem wodnego roztworu metyloaminy na winian etylu. Otrzymano substancję, która dała się dobrze krystalizować z czterochloroetanu. Temperatura topnienia substancji wynosiła 197—198° (Frankland i Slaton podają 189°). Substancja daje osad po zagotowaniu z roztworem AgNO_3 . Zadana łągiem, odszczepia metyloaminę.

Nitrowanie NN'-dwumetylo-dwuamidu kwasu winnego. Pierwsze próby nitrowania polegały na rozpuszczaniu dwumetylo-dwuamidu w stężonym (c. wł. 1,50) kwasie azotowym, po czym roztwór wlewało do wody z lodem lub też do stężonego kwasu siarkowego i następnie do wody z lodem. Nie wytrąca się przy tym żaden osad. Również przez skłócanie tak otrzymanego roztworu z eterem nie daje się wyciągnąć z niego substancji. Próbowano też roztwór w kwasie azotowym wlewać do eteru etylowego, utrzymując temperaturę od -5° do 0° . Wydzielał się biały, kłaczkowaty osad, przekształcający się po chwili w osad, wyraźnie krystaliczny. Po odsączeniu i przemyciu zimnym eterem oraz przekrystalizowaniu z alkoholu substancja wykazywała temperaturę topn. ok. 208° . Nie posiada ona własności wybuchowych. Zarówno ten fakt, jak i temperatura topnienia, bliska temperatury topnienia substancji wyjściowej, wzbudziły podejrzenie, że mamy tu do czynienia z substancją nie zmienioną (nie znitrowaną) lub w słabym tylko stopniu znitrowaną. Rzeczywiście ogólna zawartość azotu wynosiła 16,93%, a w nitrometrze Lungego znaleziono zaledwie ślady azotu.

Mamy tu do czynienia z rzadkim przypadkiem, że sam kwas azotowy nie działa nitrująco na grupę aminową drugorzędową ($-\text{NH}\cdot\text{CH}_3$) i estyfikującą na grupę alkoholową.

Wobec tego, że nitrowanie mieszaninę kwasu azotowego i siarkowego również nie prowadzi do otrzymania znitrowanego produktu, wypróbowano możliwość zastosowania mieszaniny kwasu azotowego i bezwodnika octowego. Po kilku doświadczeniach ustalono nast. sposób postępowania, dający wydajność nieomal teoretyczną:

10 g dwumetylo-dwuamidu kwasu winnego rozpuszcza się w 180 g kwasu azotowego (c. wł. 1,50), utrzymując temperaturę możliwie blisko 0° (np. nie wyżej -2°), po czym wlewa się do 60 cm^3 bezwodnika octowego. Temperatura przy tym nie powinna przekroczyć 15° . Następnie roztwór wlewa się do wody z lodem. Wytrąca się biały osad kłaczkowaty, który odsąca się.

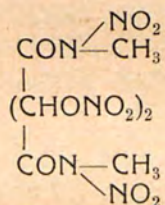
Substancja posiada wyraźne własności wybuchowe: wybucha od uderzenia lub ogrzania. Nie rozpuszcza się w wodzie.

Rozpuszcza się bardzo łatwo na zimno w alkoholu, po czym nie wytrąca się już wodą, co wskazuje prawdopodobnie na tworzenie z alko-

holem połączenia, rozpuszczalnego w wodzie. W acetonie rozpuszcza się z charakterystycznym zabarwieniem zielonkawym. Z roztworu tego woda wytrąca początkowo olej, który po pewnym czasie zestala się w zielonkawą substancję krystaliczną, stopniowo bielejącą w miarę wymywania wodą. Prawdopodobnie tutaj też mamy do czynienia z połączeniem substancji z acetonem, przy czym połączenie to ma odrębną barwę, jest nietrwałe i łatwo traci związany aceton.

Substancja rozpuszcza się na gorąco w eterze, benzenie, chloroformie i czterochlorku węgla. Po przekrystalizowaniu z czterochlorku węgla wykazuje temp. topn. 114° (z rozkładem).

Sądząc z podanych niżej danych analitycznych, mamy tu do czynienia z poszukiwaną substancją — dwunitro-dwumetylo-dwuamidem dwuazotanu kwasu winnego:



Rzeczywiście analiza dała następujące wyniki:

ogólna zawartość azotu (metodą Dumas) — 23,68%

„ „ „ teoretycznie z wzoru $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_{12}$ — 23,60%

zawartość azotu w grupach — NO_2 (nitrometrem) — 15,44%

z wzoru $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{NO}_2)_2(\text{ONO}_2)_2$ — 15,73%

(Jak wiadomo, nitrometryczna metoda podaje zarówno azot grup — NO_2 estrowych jak nitroaminowych^{*)}).

Ciepła cząsteczkowy ebulliometrem Świątosławskiego: w roztworze benzenowym^{*)} — 343,3; obliczony ze wzoru $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_{12}$ — 356.

Biorąc pod uwagę łatwość rozkładu badanej substancji w czasie gotowania roztworu benzenowego, a więc tworzenia związków o niższym ciężarze cząsteczkowym, wynik ten należy uznać za zgodny z podanym wzorem.

Własności wybuchowe dwunitro-dwumetylo-dwuamidu dwuazotanu kwasu winnego.

1. Temperatura pobudzenia. 0,1 g substancji, ogrzewanej w próbówce z szybkością 20° na minutę, wybucha w 117° .

2. Wrażliwość na uderzenie. 2 kg. ciężar daje 50% wybuchów od uderzenia z wysokości 9 cm., 10% wybuchów — z wysokości 4 cm.

3. Wydęcie w bloku ołowianym. Przeciętnie (z 3-ch oznaczeń) — 390 cm^3 .

4. Prędkość detonacji (oznaczona sposobem Dautriche'a) w rurze żelaznej średnicy 10/13 mm. przy gęstości ładunku 0,80, wynosi 4060 m/sek. (Trotyl w tych samych warunkach daje około 2500 m/sek.).

Jak widać z powyższych danych, badana substancja należy do silnych materiałów wybuchowych (przewyższa pod tym względem tetryl), jednak-

^{*)} Oznaczenie wykonał inż. Cz. Pietrzyk.

że jest bardzo nietrwała, co tłumaczy się przede wszystkim dosyć znaczną długością łańcucha, tworzącego cząsteczkę, oraz obecnością grup azotanowych.

Z innych własności badanej substancji zanotować należy zdolność żelatynowania nitrocelulozy.

S t r e s z c z e n i e.

Autor opisuje doświadczenia nad otrzymaniem *NN'*-dwumetylo-dwuamidu kwasu winnego z estrów: metylowego, etylowego i propylowego kwasu winnego działaniem suchej metyloaminy.

Doświadczenia te wyjaśniają, że:

1. Najlepszą wydajność i największą szybkość tworzenia się dwumetylo-dwuamidu wykazuje ester metylowy, najslabszą ester propylowy.

2. Temperatura topnienia czystego dwumetylo-dwuamidu wynosi 214° , różni się przeto od t° , podawanych dotychczas w literaturze.

Przyrządzono również sól metylo-amonową *N*-metylo-jedno-amidu kwasu winnego. Znaleziono, że:

3. Substancja ta po oczyszczeniu przez krystalizację wykazuje temp. topnienia 198° , co również odbiega od znajdowanych dotychczas w literaturze.

W dalszym ciągu badań autor stwierdził możliwość znitrowania dwumetylo-dwuamidu mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego. Tą drogą otrzymał *NN'*-dwunitro-dwumetylo-dwuamid dwuazotanu kwasu winnego. Okazało się, że:

4. Substancja ta o temp. topn. 114° , stanowi bardzo silny materiał wybuchowy, żelatynujący nitrocelulozę, jednak bardzo czuły na uderzenie i bardzo nietrwały wobec ogrzewania.

Zakład Technologji Materiałów
Wybuchowych Politechniki
Warszawa.

R é s u m é.

L'auteur décrit la préparation du *NN'*-diméthyl-diamide de l'acide tartrique¹⁾ par l'action de la méthylamine sèche sur les solutions alcooliques des esters: méthylique, éthylique et propylique de l'acide tartrique.

Ou peut résumer les observations de l'auteur comme suit:

1) Le meilleur rendement et la plus grande vitesse de formation du diméthyl-diamide sont obtenus avec l'ester méthylique, la plus faible — quand on a pris l'ester propylique.

2) La température de fusion du diméthyl-diamide est égale à 214°, ce qui est en contradiction avec les données de Frankland et Slator¹⁾.

On a préparé également le sel de la méthylamine et *N*-méthyl-monoamide de l'acide tartrique. L'auteur a trouvé que:

3) cette substance possède après cristallisation la température de fusion de 198°, ce qui ne correspond pas non plus aux données des auteurs précités¹⁾.

Après quelques essais préliminaires, l'auteur a trouvé la possibilité de nitrer le diméthyl-diamide décrit par l'action de l'acide nitrique et de l'anhydride acétique. Par cette voie on a obtenu le *NN'*-dinitro-diméthyl-diamide du dinitrate de l'acide tartrique.

On a constaté que:

4) cette substance (F. 114°), présente un explosif très puissant, gélatinisant le coton-poudre, mais très sensible au choc et très instable au point de vue de la résistance à la chaleur.

Laboratoire des Explosifs de l'École
Polytechnique de Varsovie.

P R Z Y P I S Y.

1) P. F. Frankland i Slator, J. Chem. Soc. **83**, 1360 (1903). 2) Cope i Barab, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2552 (1916); Lehmsiedt, Angew. Chem. **39** 379 (1926).
