

**Syntese av TADFIW -
2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-diformyl-2,4,6,8,10,12-
heksaazaisowurtzitane**

Gunnar Ove Nevstad

Forsvarets forskningsinstitutt/Norwegian Defence Research Establishment (FFI)

16. desember 2008

FFI-rapport 2008/02339

873

P: ISBN 978-82-464-1477-5

E: ISBN 978-82-464-1478-2

Emneord

Syntese

CL-20

TADFIW

TADBIW

Godkjent av

Jan Ivar Botnan

Avdelingssjef

Sammendrag

Fremstilling av TADFIW (2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-diformyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane) har blitt gjennomført ved hydrogenering av TADBIW (2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane) i maursyre med vannfuktet palladium-katalysator 5-10 % på aktivkullpulver, E 101 NE/W 10 % fra Degussa. Flere metoder for fremstilling av TADFIW har blitt studert, og den mest effektive er å benytte utgangsmaterialet TADBIW som ikke er separert fra katalysator. I stedet for å benytte ren TADBIW opparbeidet ved ekstraksjon har TADBIW med katalysator fra trinn 2 i syntesen av CL-20 blitt vasket med sprit og tørket før det benyttes i trinn 3 for fremstilling av TADFIW.

Etter avsluttet hydrogenering har reaksjonsblandingen blitt filtrert for fjerning av katalysator. Resten har så vært redusert til tørrhet på rotavapor før det har blitt krystallisert fra sprit. Denne metoden har gitt godt og reproducerbart utbytte av TADFIW med høy renhet.

English summary

Production of TADFIW (2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-diformyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane) has been performed by hydrogenation of TADBIW(2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane) in Formic acid by use of Palladium catalyst 5-10% Pd on activated carbon water wet (53% water), E 101 NE/W 10%, from Degussa. Different methods for production of TADFIW have been studied, of which the most efficient is use of not isolated TADBIW from step two in the synthesis of CL-20.

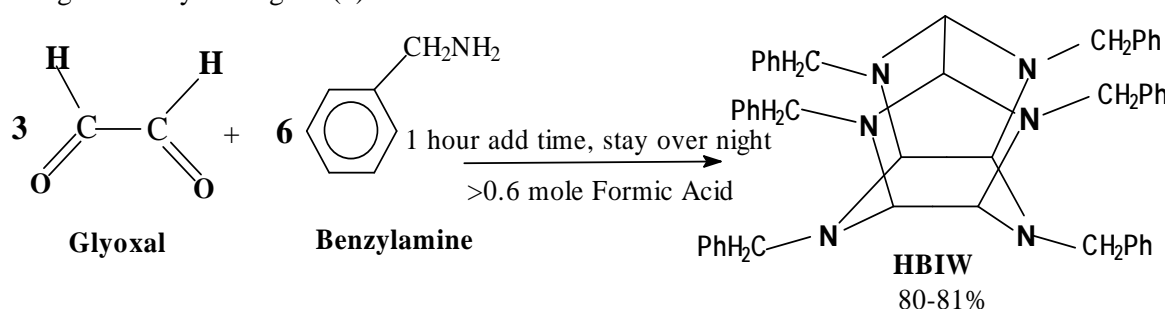
In stead of separating TADBIW from the catalyst in step two by extraction with chloroform the solid material after filtration was added ethanol, stirred and filtered to remove material that poisoned the catalyst. Use of this purified material directly without separation of TADBIW, catalyst and other solid gave high and stable yield of TADFIW with high purity.

Innhold

1	Innledning	7
2	Eksperimentelt	8
2.1	Innledende forsøk på fremstilling av TADFIW	9
2.1.1	Debenzylering av TADBIW med maursyre	9
2.1.2	TADFIW syntese nr 13	9
2.1.3	TADFIW syntese nr 16	9
2.1.4	TADFIW syntese nr 17	10
2.1.5	TADFIW syntese nr 18	10
3	Resultater	11
3.1	Innledende forsøk på fremstilling av TADFIW	11
3.1.1	Debenzylering av TADBIW med maursyre	11
3.1.2	TADFIW syntese nr 12	11
3.1.3	TADFIW syntese nr 13	12
3.1.4	TADFIW syntese nr 16	13
3.1.5	TADFIW syntese nr 17	14
3.1.6	TADFIW syntese nr 18	16
3.2	Fremstilling i større skala	17
3.2.1	TADFIW syntese nr 44-51 og 57-58.	17
3.2.2	IR spekter av produktene fra syntese 44-51	18
3.2.3	Oppskalering TADFIW syntesene 95-105	20
3.3	Uten isolering av TADBIW	22
3.3.1	Innledende forsøk på fremstilling av TADFIW uten først separasjon av TADBIW ved ekstraksjon	22
3.3.2	Videreføring av metoden uten isolasjon av TADBIW	25
3.4	Oppskalering og måling av temperatur	30
3.5	Avsluttende forsøk	40
	Referanser	45
	Appendix A Råvarer	46
A.1	Maursyre	46
A.1.1	Egenskaper	46
A.1.2	HMS datablad	47

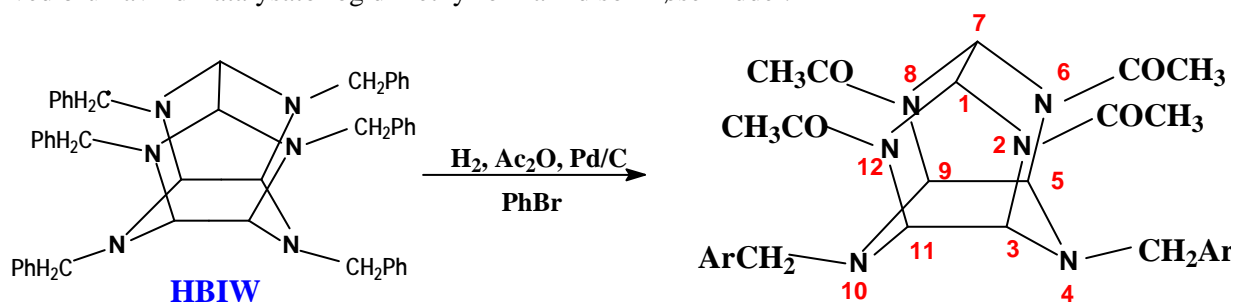
1 Innledning

Prosjekt 873 er en del av et internasjonalt samarbeid på syntese av energirike forbindelser hvor 9 nasjoner har deltatt. Prosjektet ble startet i 2003 og vil bli fullført i 2008. FFI har i samarbeid med Chemring Nobel (tidligere Dyno Nobel) vært norske deltakere i prosjektet som opprinnelig var et WEU (Western European Union) prosjekt EUCLID CEPA-14 RPT-10 "Synthesis of Nitrocompounds for use in Energetic Materials". Fra 2006 ble prosjektet overført til EDA (European Defence Agency). Norge har studert syntesen av CL-20, 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane, en forbindelse med høy tetthet og høyt energiinnhold (5-15). Isowurtzitan er grunnstrukturen i CL-20 og fremstilles normalt ved at Glyksal og benzylamin reagerer i surt miljø. Arnold Nielsen (1,2) var den første til å fremstille 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane (HBIW) under betingelsen gitt i figur 1.1. Fremstillingen av HBIW er det første trinnet i en relativt omfattende prosess for å oppnå sluttproduktet CL-20. Betingelsen for syntese av HBIW som Norge har benyttet er gitt i (3).



Figur 1.1 Reaksjonslikning for HBIW.

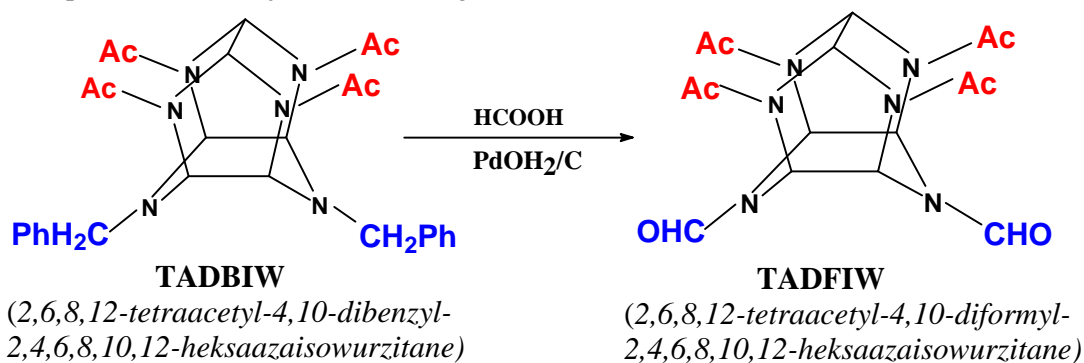
I (4) ble fremstilling av 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane (TADBIW) rapportert. TADBIW oppnås ved acetylering av HBIW under hydrogenatmosfære ved bruk av Pd-katalysator og dimethylformamid som løsemiddel.



Figur 1.2 Reaksjonsskjema for fremstilling av TADBIW fra HBIW.

Figur 1.2 viser at i tillegg til vannfuktet Palladium-katalysator på aktivkullpulver benyttes brombenzen som katalysator i overføringen av HBIW til TADBIW. Bakgrunnen for at benzylgruppene i HBIW skiftes ut med acetylgrupper er at de sist nevnte lar seg nitrere. En reaksjon som er nødvendig for å oppnå CL-20. Siden kun fire benzylgrupper blir erstattet med

acetylgrupper ved hydrogenering i eddiksyreanhydrid, må de to igjen være benzylgruppene skiftes ut med grupper som er nitrerbare. Vi har valgt å erstatte de med formylgrupper som oppnås ved hydrogenering i maursyre katalysert med palladiumhydroksyd eller palladium. Reaksjonen er vist i figur 1.3.



Figur 1.3 Reaksjonsskjema for fremstilling av TADFIW fra TADBIW.

Ulike betingelse er studert for å fremstille TADFIW fra TADBIW samt betingelser for opparbeiding av TADFIW for nitring i siste trinn til CL-20. Resultatene av disse studiene og resultater men hensyn på produksjon av TADFIW vil bli rapportert i denne rapporten.

2 Eksperimentelt

Benyttet TADBIW har vært fremstilt og rensert på forskjellige måter som er beskrevet i (4). Hydrogeneringen av TADBIW er gjennomført med en Parr hydrogeneringsapparat i



Figur 2.1 Bilde viser Parr shaker type hydrogeneringsapparat.

forskjellig skala i enten en 1-liter eller en 2-liter reaktorflaske i glass under trykk på fra 20 til 60 psi med kontinuerlig risting. I tillegg til egen fremstilt TADBIW har maursyre fra Sigma-Aldrich av type Fluka purum, $\geq 98.0\%$ (T) produkt nr 06450 blitt benyttet. Appendix A gir egenskaper til benyttet produkt samt HMS databladet. Pd-katalysatoren vi har benyttet har i hovedsak vær levert av Degussa i 2 kg batcher, men for noen av de innledende forsøkene ble det benyttet katalysator anskaffet fra Sigma-Aldrich i 10 g kvanta. Handelsnavn på katalysatoren fra Degussa var: Palladium-Catalyst 5-10 % Pd on activated carbon, water wet E 101 NE/W 10 %. Handelsnavnene på katalysatorene fra Sigma-Aldrich var: Palladium, 10 wt. % (dry) on activated carbon, wet, Degussa type E 101 NE/W og den som ble mest benyttet: Palladium hydroxide, 20 wt. % Pd (dry basis) on carbon, wet.

2.1 Innledende forsøk på fremstilling av TADFIW

2.1.1 Debenzylering av TADBIW med maursyre

15.0 g (29 mmol) TADBIW ble tilsatt 1-liter Parr reaktoren etterfulgt av 150 g (3260 mmol) maursyre og 2 g PdOH₂ katalysator. Flasken ble umiddelbart satt under hydrogen atmosfære med risting etter først tre uttømminger. Trykket i flasken og på tanken var ved start 40 psi. Ved avsluttet hydrogenering var trykket på tanken 35 psi og i reaktoren 32.5 psi. Tilnærmet alt forbruket av hydrogen skjedde de 4 første timene. Reaksjonen ble imidlertid videreført i ytterlige 25 timer ved henstand uten risting natten over og 5 timer risting neste dag. Etter hydrogeneringen ble avsluttet ble katalysatoren filtrert fra. Tilbake var en svakt gul løsning som ble dampet inn på rotavapor. Dette ga et seig oljeaktig produkt (13.53 g) som ble overført til et begerglass og tilført 150 ml sprit og så kokt. Ikke alt gikk i løsning noe var uløst.

2.1.2 TADFIW syntese nr 13

Det ble benyttet 35 g TADB fra syntese 1-4 tilsatt (4) 155 g maursyre samt 4 g PdOH₂ katalysator i 1-liter glassreaktor. Det ble gjennomført to tømminger av hydrogen før reaksjonen ble igangsatt. Hydrogeneringen ble startet med et trykk i reaksjonskammeret på 40 psi og i reservoar på 44 psi. Etter reaksjon i to døgn med delvis risting var trykket i reaksjonskammeret og reservoar begge 32 psi. Utbyttet etter isolering av produktet var moderate 4.72 g.

2.1.3 TADFIW syntese nr 16

Det ble benyttet 15 g TADBIW fra syntese 10 samt 150 g maursyre og 2.0 g PdOH₂ katalysator i 1-liter glassreaktor. Det ble gjennomført en uttømming av hydrogen før reaksjonen ble gjennomført ved et hydrogentrykk på 40 psi. Reaksjonsbetingelsen ble så opprettholdt med et trykk på 40 psi og risting i 6 timer før reaksjonsblandingen ble forlatt under trykk uten risting natten over. Ved påfølgende filtrering for fjerning av katalysator og rasking av katalysatoren i filter var det antydning til antennelse og gnist dannelse. Løsningen ble inndampet på rotavapor til tørrhet. Resten ble så kokt i sprit hvor et fargeløst produkt ble utfelt og filtrert fra etter at løsningen var kald. Residuet ble så satt i kjøleskap natten over for utfelling av ytterlig produkt.

2.1.4 TADFIW syntese nr 17

20 g (38.7 mmol) TADBIW fra syntese 15 (4), 150 g maursyre og tilslutt 2.26 g PdOH₂ ble forløpende tilsatt 1-liter reaktor etterfulgt av hydrogen. Etter at to uttømminger var gjennomført for å fjerne mest mulig luft i reaksjonskammeret var trykket i både reaksjonsflasken og reservoaret 38 psi. Etter 8 timer reaksjon var trykket i begge enheter redusert til 30 psi.

2.1.5 TADFIW syntese nr 18

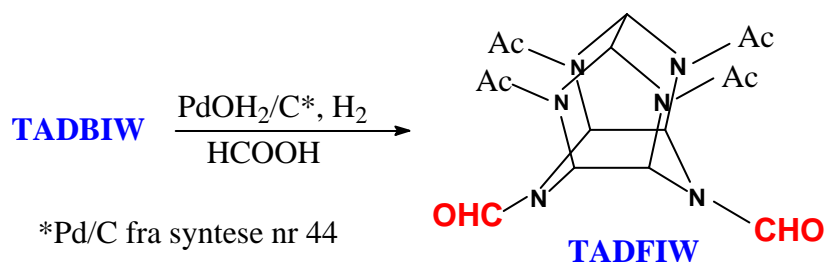
15 g (29 mmol) TADBIW fra syntese 8 ble tilsatt 150 g maursyre og 2 g PdOH₂ katalysator ble tilsatt 1-liter glassreaktoren. Etter to uttømminger av hydrogen ble reaksjonen startet ved romtemperatur med risting under et hydrogen trykk på 40 psi som etter 5 timer falt til 34 psi både i reservoar og reaktor. Etter henstand uten risting natten over var trykket i reaksjonskammeret sunket til 32 psi. Produktet ble separert fra katalysatoren ved filtrering. Væske del ble inndampet til tørrhet på rotavapor før krystallisasjon fra sprit.

3 Resultater

3.1 Innledende forsøk på fremstilling av TADFIW

3.1.1 Debenzylering av TADBIW med maursyre

2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-diformyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane (TADFIW) er blitt syntetisert ved hydrogenering av TADBIW i maursyre ved bruk av palladium katalysator som vist i figur 3.1.



Figur 3.1 Reaksjonsligning for fremstilling av TADFIW fra TADBIW.

3.1.2 TADFIW syntese nr 12

Etter at inndampet produkt hadde blitt kokt i sprit ble det etter avkjøling og noen timer henstand filtrert fra 7.35 g fargeløst produkt. Gjenværende løsning ble så noe redusert og etter henstand til neste dag ble ytterlige 2.35 g filtrert fra. Det ble tatt IR-spekter av begge fraksjonen. Spekteret i figur 3.2 er av hovedfraksjonen og spekteret i figur 3.3 av fraksjon 2.



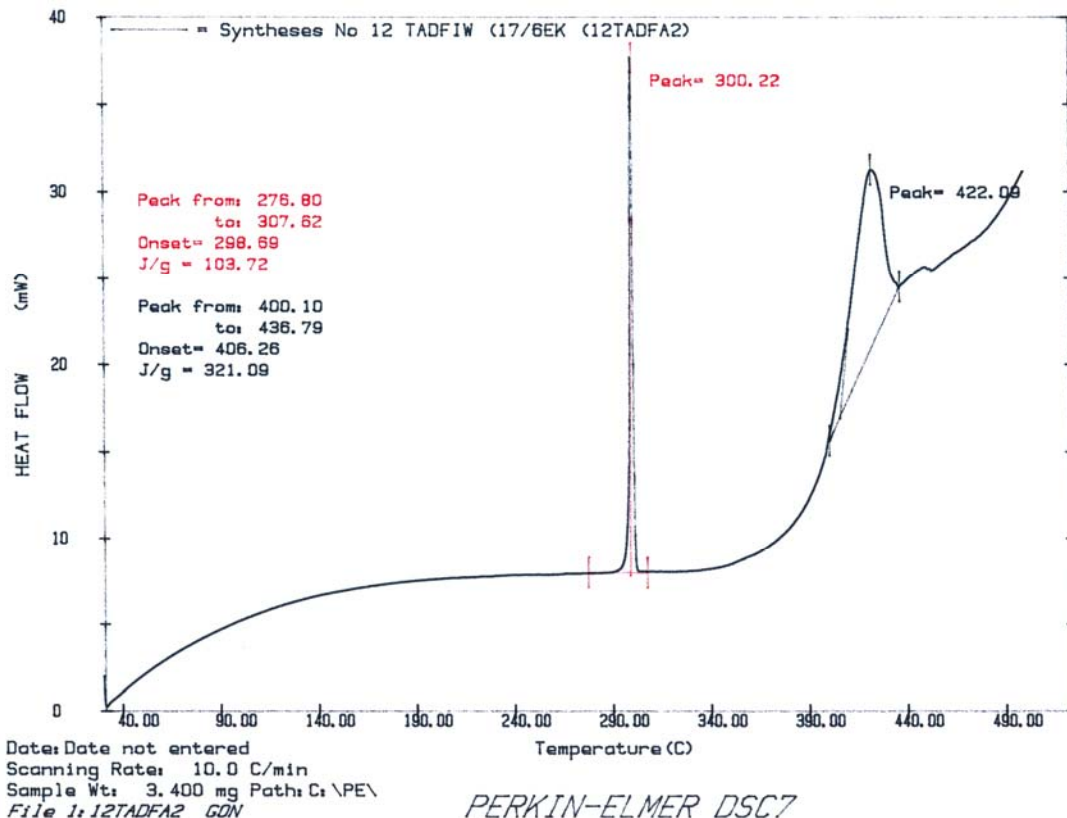
Figur 3.2 Figuren viser IR-spekteret av hovedfraksjonen i syntesen av TADFIW.

Begge spektrene viser et sterkt karbonyl strekk ved 1650cm^{-1} er introdusert og tyder på at benzyl er erstattet med acetyl-grupper ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) i ønsket antall. En sammenligning av de to spektrene tyder dessuten på at produktene er like.



Figur 3.3 Figuren viser IR-spektret av den 2. fraksjonen i syntesen av TADFIW.

Smeltepunktet ble målt til 284-285°C. Senere har DSC termogram av hovedproduktet blitt tatt og er gjengitt i figur 3.3. DSC termogrammet er i overensstemmelse med hva som andre har presentert i litteraturen (9).



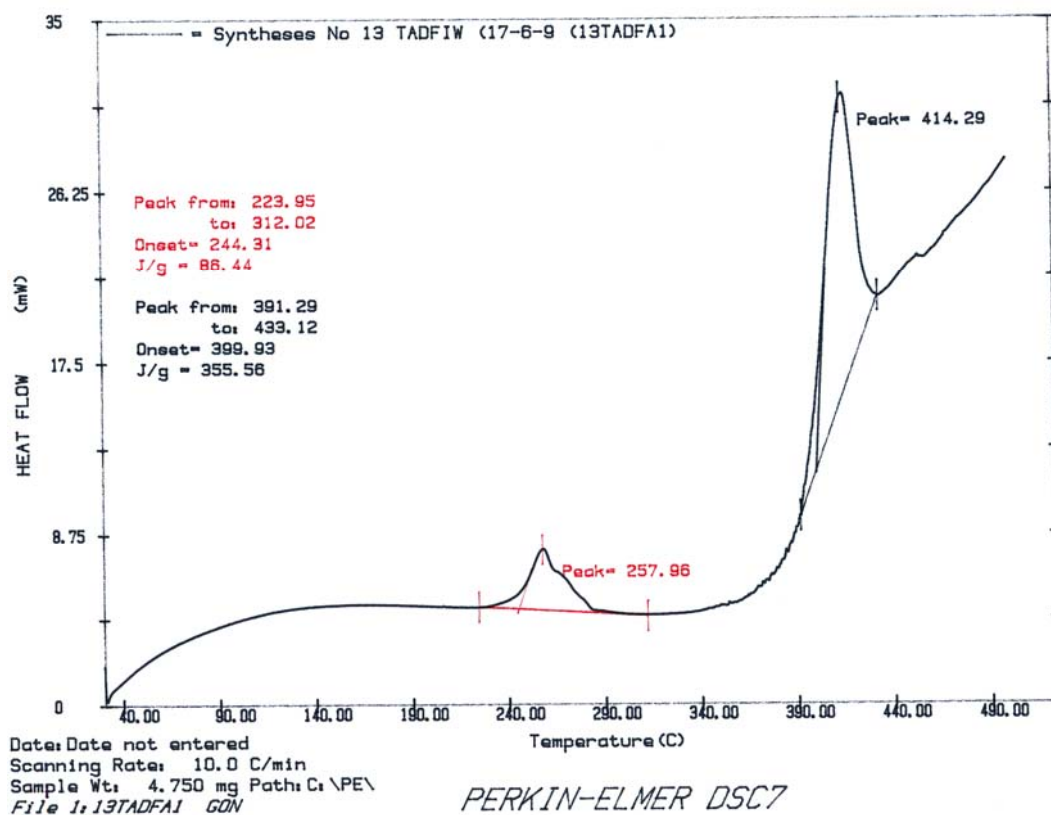
Figur 3.4 DSC termogram av hovedproduktet i syntese 12, TADFIW.

9.70 g TADFIW tilsvarer 24.7 mmol eller et utbytte på 85.3 %. Et utbytte som var meget bra og i overkant av hva skulle forvente.

3.1.3 TADFIW syntese nr 13

Ut fra 35 g TADBIW (67.8 mmol)) ble utbytte av rent produkt kun 4.72 g (12 mmol) eller 17.7 %. Forbruket av hydrogen på 12 psi tilsvarer 132 mmol og skulle være tilstrekkelig til å

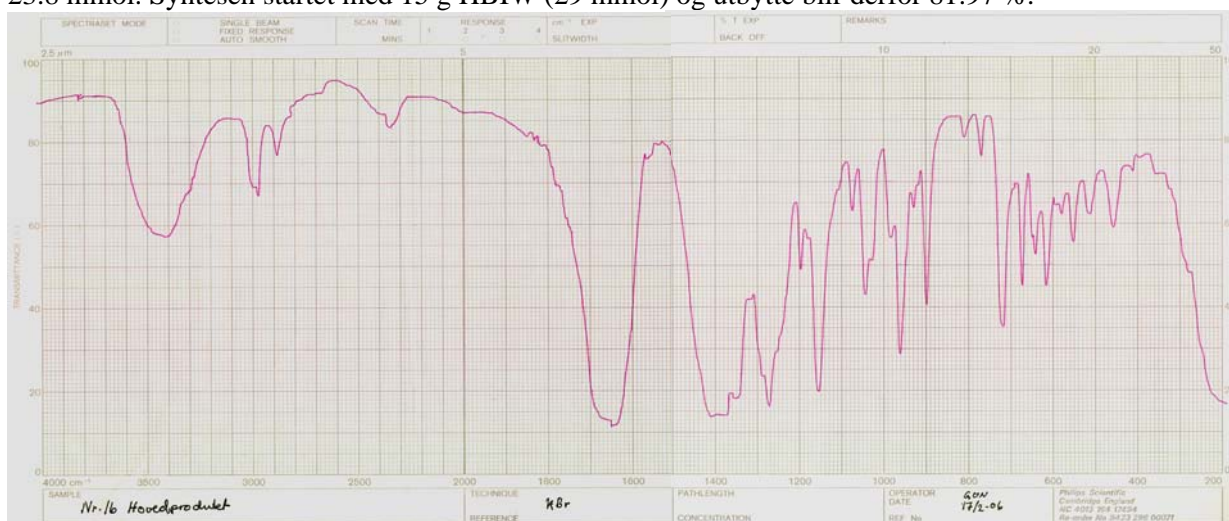
få skiftet ut de to benzylgruppene med formyl grupper. Imidlertid er det ting som tyder på at hydrogenforbruket har gått til andre reaksjoner. Figur 3.5 viser DSC termogrammet av produktet og indikerer at også oppnådd produkt ikke er helt rent siden har smeltepunkt på 257 °C.



Figur 3.5 DSC av produktet fra syntese nr 13 av TADFIW.

3.1.4 TADFIW syntese nr 16

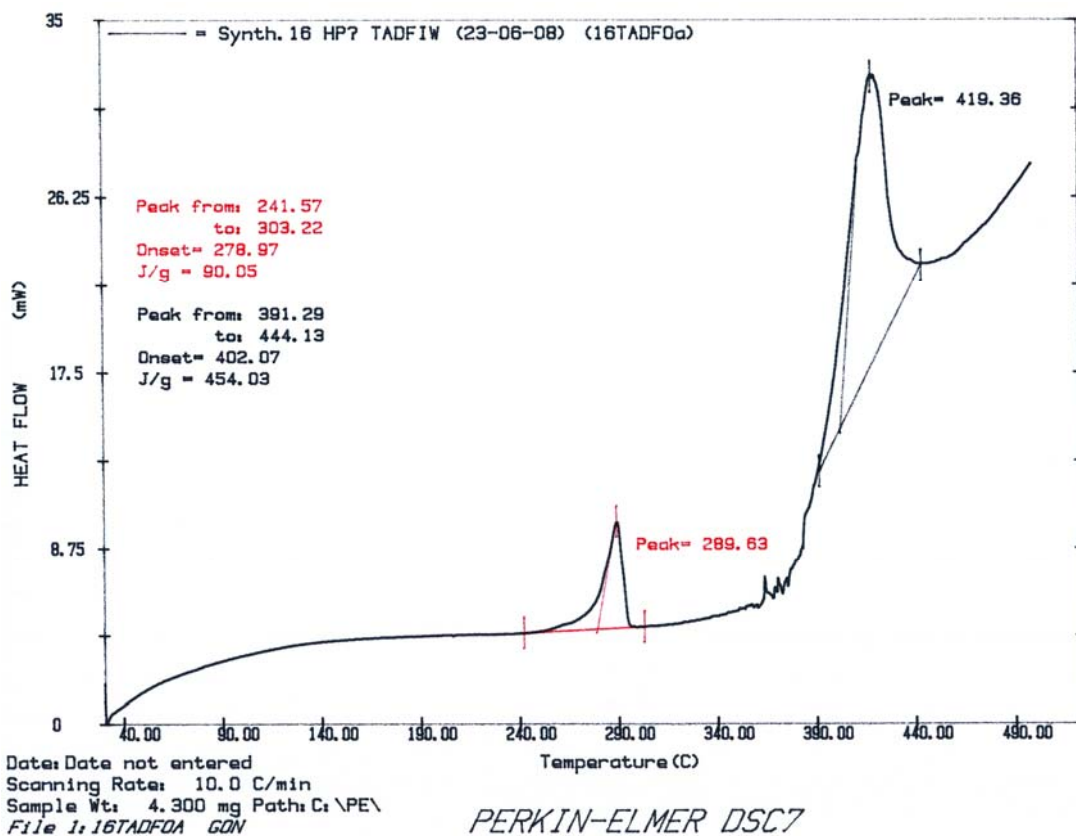
Samlet utbytte fra syntese nr 16 etter filtrering av siste utfelling var etter tørking 9.32 g eller 23.8 mmol. Syntesen startet med 15 g HBIW (29 mmol) og utbytte blir derfor 81.97 %.



Figur 3.6 IR-spekter hovedprodukt syntese 16.



Figur 3.7 IR-spekter av fraksjon 2 fra syntese 16, TADFIW.



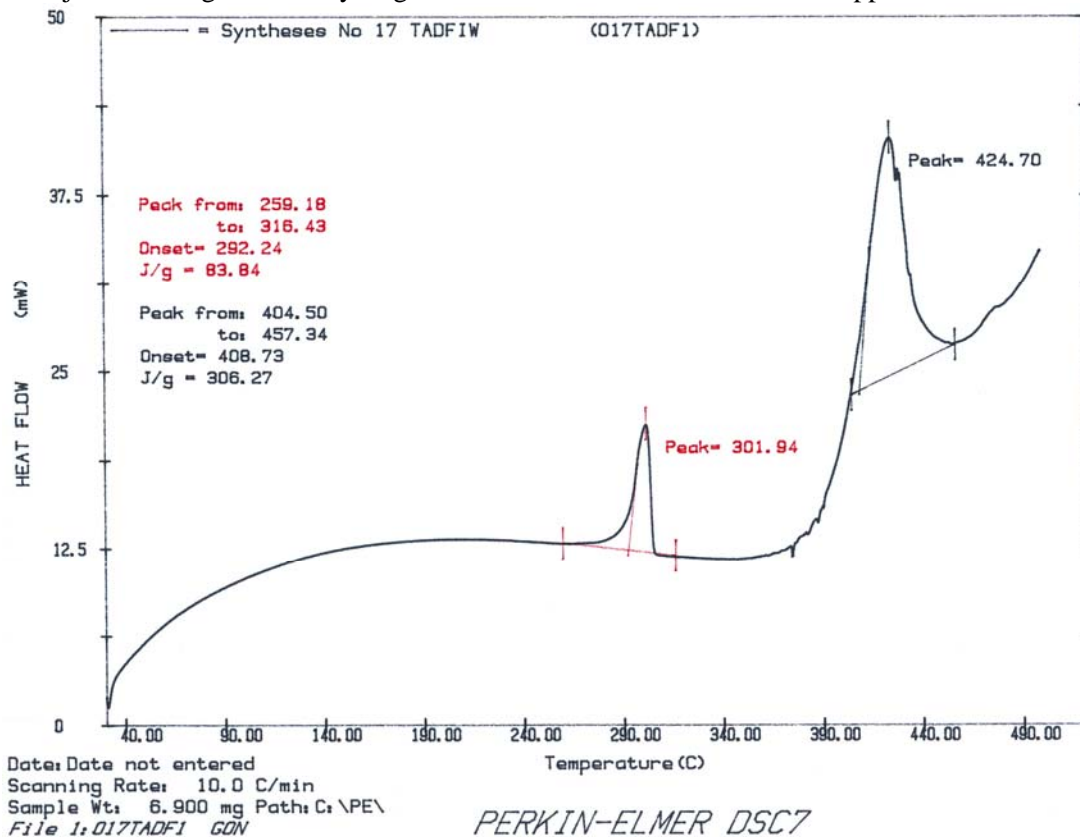
Figur 3.8 Figuren viser DSC termogram av produktet fra syntese nr 16, TADFIW.

Dette er et godt utbytte og IR spektrene i figur 3.6 og 3.7 viser stor likhet med spektrene fra syntese 12 noe som viser at produktet er relativt rent. En sammenligning av spekter gitt i referanse 9 viser identitet. I figur 3.8 er DSC termogram av produktet gitt og viser et smeltepunkt på 289.9°C som også er relativt høyt.

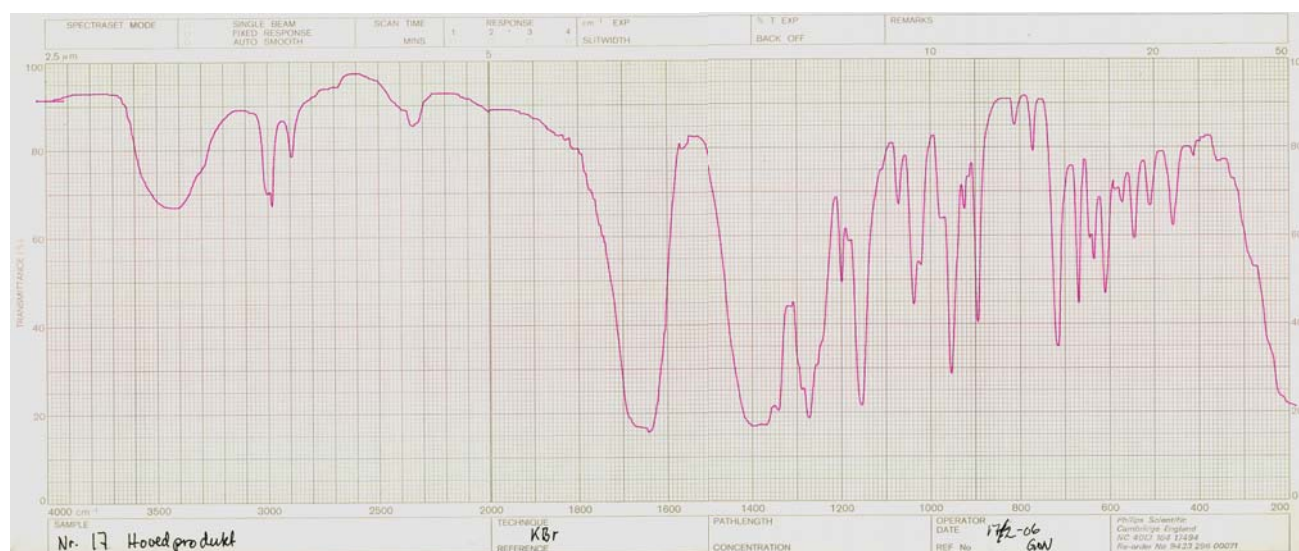
3.1.5 TADFIW syntese nr 17

Utbytte fra syntese 17 var 7.39 g (18.8 mmol) fargeløst stoff som ble antatt å være TADFIW. I prosent tilsvarer dette 36.93 og er signifikant lavere enn for syntese 16. DSC gitt i figur 3.9

viser at smeltepunktet er som forventet. Figur 3.10 viser et IR spekter som forventet. En viktig forskjell i reaksjonsbetingelsen mellom syntese 16 og 17 var at for syntese 17 ble hydrogeneringen avsluttet etter 8 timer og filtrert, mens for syntese nr 16 stod reaksjonsblandingen under hydrogenatmosfære natten over før den ble opparbeidet.



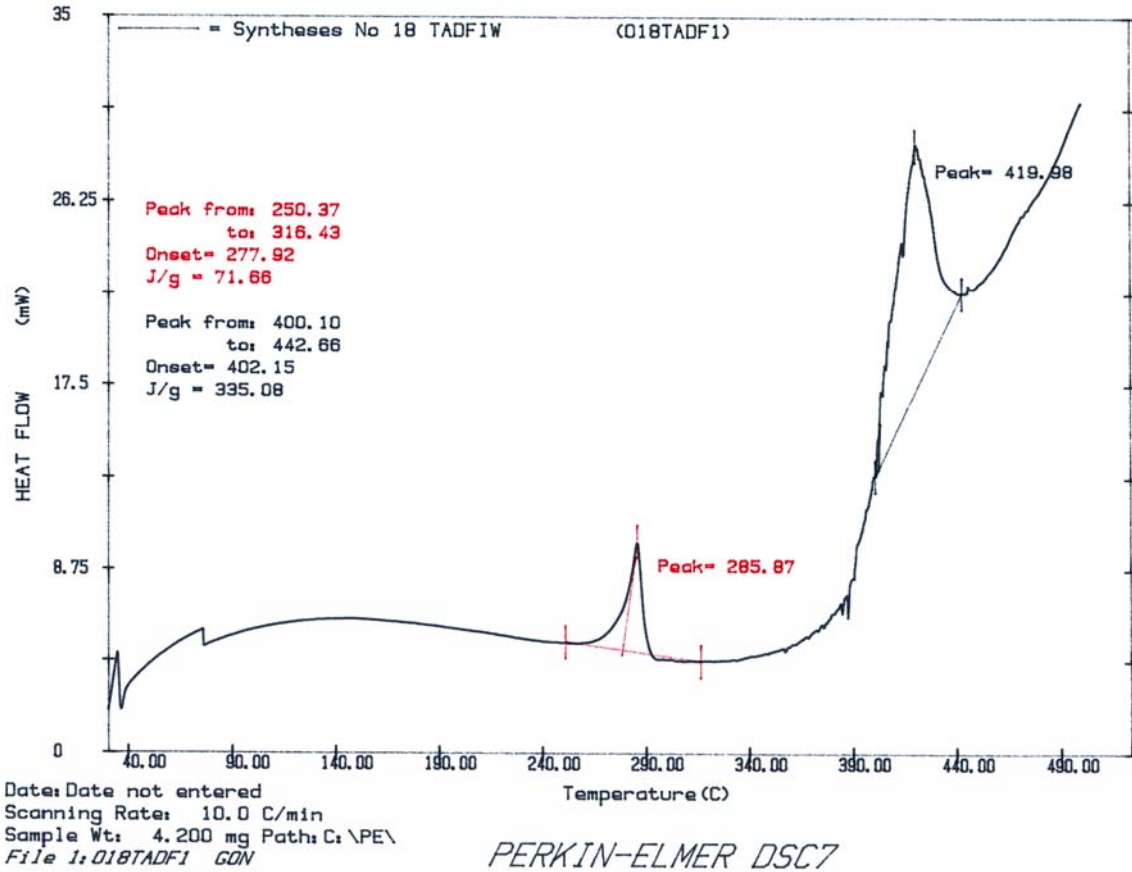
Figur 3.9 Figuren viser DSC termogrammet av produktet TADFIW fra syntese nr.17.



Figur 3.10 IR-spekter av produktet fra syntese nr 17, TADFIW.

3.1.6 TADFIW syntese nr 18

Utbyttet på 5.06 g (12.9 mmol) TADFIW eller 44.43 % er et moderat utbytte. Figur 3.11 og 3.12 viser henholdsvis DSC termogram og IR spekter av produktet. Begge disse tyder på et relativt rent produkt.



Figur 3.11 Figuren viser DSC termogrammet av hovedproduktet i syntese nr 18, TADFIW.



Figur 3.12 IR-spekter for produkt fra syntese 18.

3.2 Fremstilling i større skala

3.2.1 TADFIW syntese nr 44-51 og 57-58.

Etter de innledende forsøkene i moderat skala ble mengden utgangsstoff økt signifikant. 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10diformyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (TADFIW) ble syntetisert ved hydrogenering av TADBIW i maursyre ved bruk av den samme palladium katalysatoren som ble anvendt i syntesene av TADBIW (4) med handelsnavn; "Palladium catalyst 5-10% Pd on activated carbon waterwet (53% water), E 101 NE/W 10%, sample No. 2006-5006" fra Degussa. Tabell 3.1 oppsummerer mengder av innsatsstoff samt utbytte av syntesene 44-57 samt 57 og 58.

Dato	Syntese Nr.	TADBIW (g)	TADBIW (mol)	Katalysator (g)	Maursyre (g)	Utbytte TADFIW	
						(g)	(%)
9/6-06	44	55.11	0.1067	4.05	208.9	30.96	74.0
10/6-06	45	89.70	0.1736	4.68	269.0	51.01	74.9
11/6-06	46	93.27	0.1805	4.38	292.0	49.09	69.3
12/6-06	47	97.30	0.1883	4.00	291.0	49.33	66.8
13/6-06	48	101.44	0.1964	4.06	303.0	51.10	66.3
14/6-06	49	92.57	0.1792	5.10	248.6	49.42	70.3
15/6-06	50	136.90	0.2650	4.80	313.0	61.65	59.3
16/6-06	51	92.70	0.1794	4.13	264.0	49.84	70.7
22/6-06	57	91.19	0.1764	4.60	264.0	46.86	67.7
23/6-06	58	90.56	0.1753	4.00	240.0	43.51	63.3
Totalt forbruk/utbytte		940.74	1.8208	43.8	2693.5	482.77	67.57
		Gjennomsnittlig utbytte					68.26

Tabell 3.1 Tabellen viser benyttet mengde reagenser samt utbytte av TADFIW for hver syntese i denne serien.

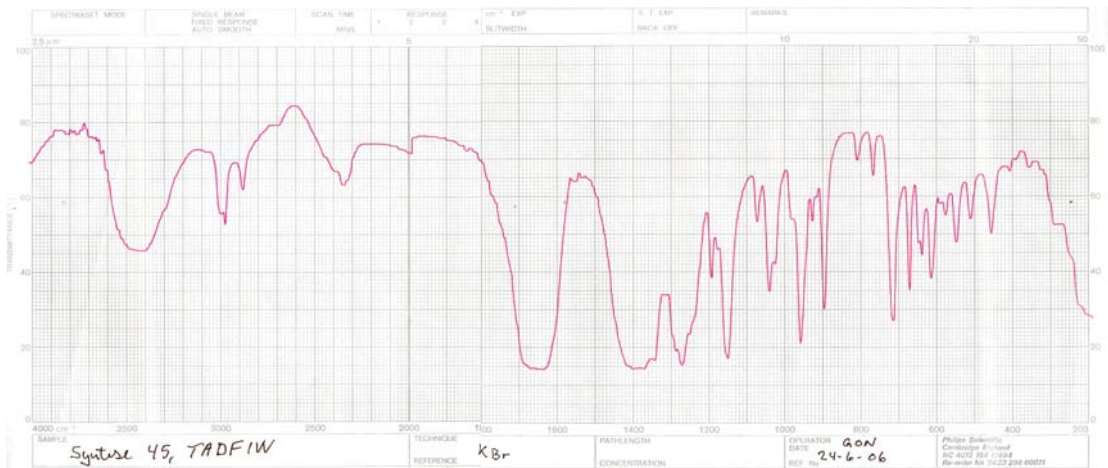
Benyttet TADBIW var ekstrahert ut med kloroform og inneholdt derfor ikke katalysator fra acetyleringsreaksjonen av HBIW. Hydrogeneringen ble gjennomført med et trykk på 35-40 psi. Majoriteten av hydrogenforbruket skjedde de første 3 timene. Reaksjonsblandingen ble imidlertid ristet i ytterlige 4 timer før den ble forlatt natten over under hydrogenatmosfære og trykk. Neste dag ble så reaksjonsblandingen dekantert og filtrert. I filteret var det hovedsakelig rester av katalysator som ble vasket med maursyre slik at alt produkt ble overført til reaksjonsblandingen. Denne ble så redusert på rotavapor til en seig, lys gul olje som ved avkjøling ble til faststoff. Faststoffet ble så overført til et begerglass og kokt i sprit til alt var løst. Etter avkjøling og henstand noen timer ble det fargeløse produktet filtrert fra og tørket. Utbyttet av tørt produkt i hver syntese er gitt i tabell 3.1. I tillegg viser tabellen gjennomsnittlig utbytte på 68.26 % beregnet ut fra summen av inngående mengde TADBIW (940.74 g) og oppnådd mengde TADFIW (482.77 g), samt gjennomsnittet av utbytte i hver syntese (67.57 %).

3.2.2 IR spekter av produktene fra syntese 44-51

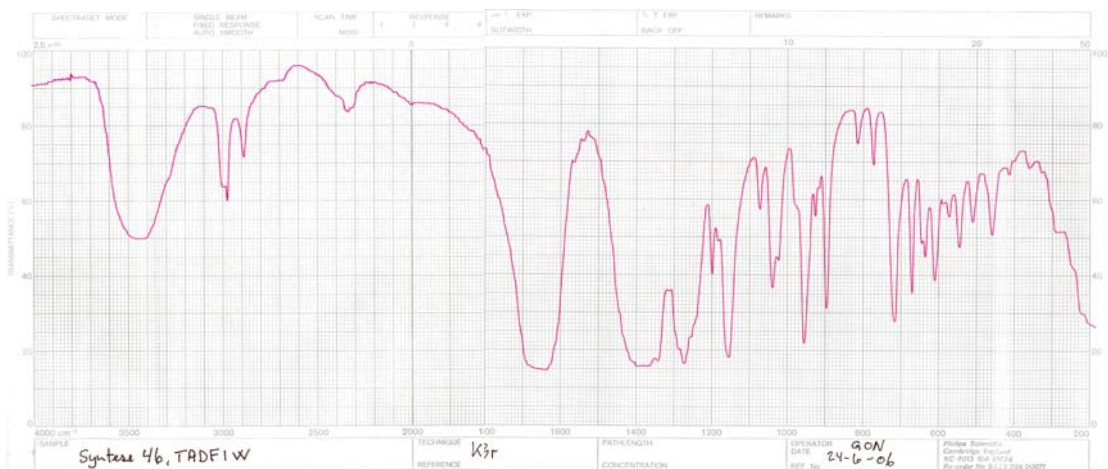
I figurene 3.13 til 3.20 er IR spekter fra samtlige produkter gjengitt. Av spektrene vil en se at produktene er de samme med litt variasjon i kvaliteten til KBr pillen med hensyn på tørrhet.



Figur 3.13 IR-spekter av produkt fra syntese nr 44.



Figur 3.14 IR-spekter av produkt fra syntese nr 45.



Figur 3.15 IR-spekter av produkt fra syntese nr 46.



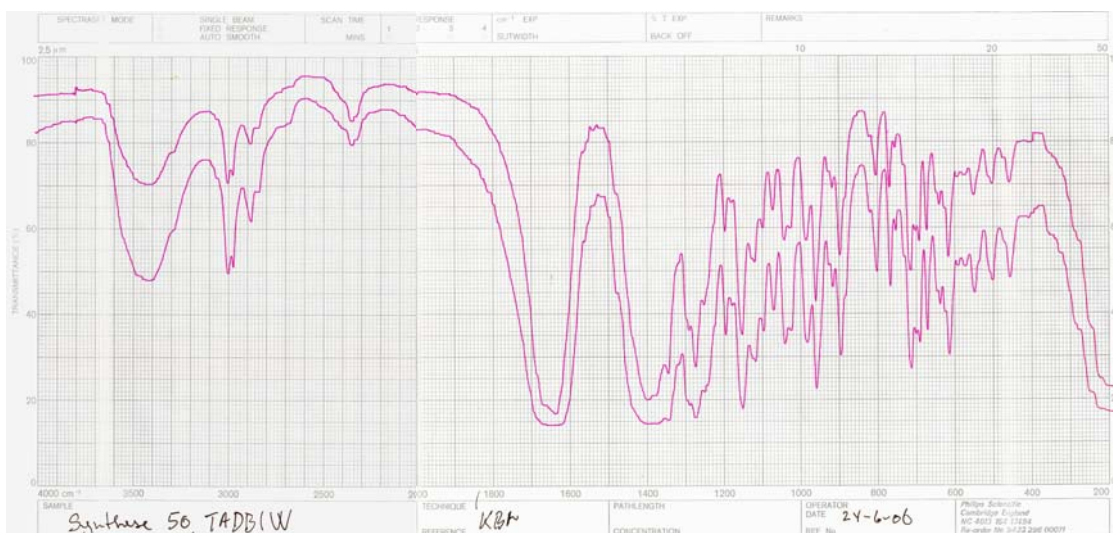
Figur 3.16 IR-spekter av produkt fra syntese nr 47.



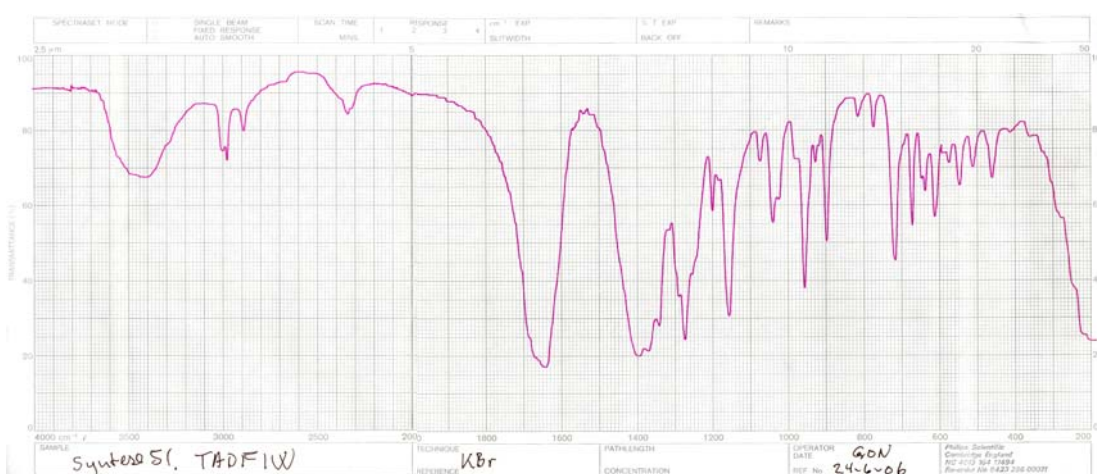
Figur 3.17 IR-spekter av produkt fra syntese nr 48.



Figur 3.18 IR-spekter av produkt fra syntese nr 49.



Figur 3.19 IR-spekter av produkt fra syntese nr 50.



Figur 3.20 IR-spekter av produkt fra syntese nr 51.

3.2.3 Oppskalering TADFIW syntesene 95-105

Benyttet råvarer var som for syntesene 44-51 og 57-58. Mengde reagenser og utbytte fra hver enkel syntese er oppsummert i tabell 3.2. All TADBIW benyttet i disse syntesene ble ekstrahert ut med kloroform og tørket før bruk. Syntesene ble gjennomført i 1-liter glassreaktor uten påfyll av 4-liters hydrogen tank.

Alle reaksjonsblandingene ble hensatt natten over under hydrogenatmosfære og trykk før de dagen etter ble filtrert og produktet isolert og krystallisert fra sprit.

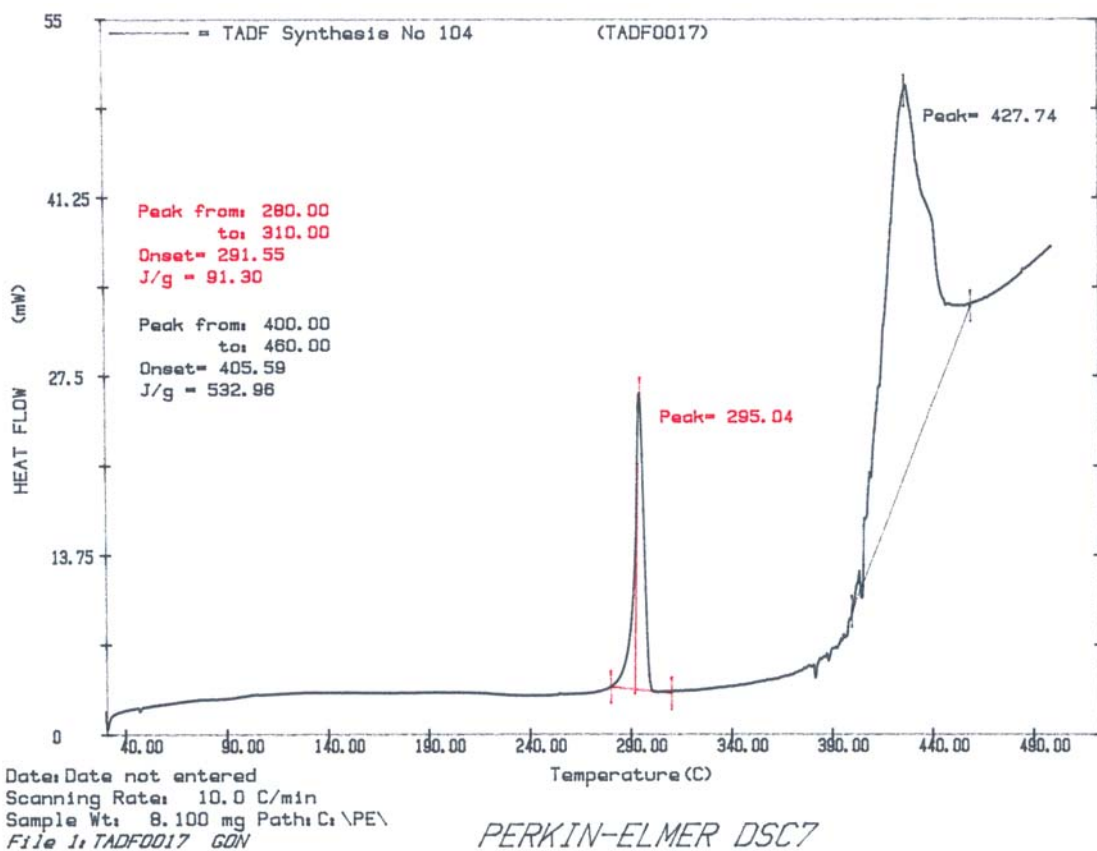
For noen av syntesene i tabell 3.2 er utbytte signifikant lavere enn gjennomsnittlig utbytte. Felles for disse syntesene var at væskedelen etter filtrering ikke ble redusert til tilnærmet tørrhet grunnet dårlig vakuumpå trykkløst rotavaporen. De inneholdt noen rester av maursyre før løsningen ble kokt i sprit. Disse syntesene ga i tillegg til det krystallinske produktet ikke ubetydelig mengder av et oljeprodukt som ikke ble videre analysert. Imidlertid kan oljeproduktet være et IW-forbindelse med en eller flere amingrupper i stedet for

formylgrupper og som det kan være mulig å nitrere til ønsket produkt CL-20. Imidlertid ble det ikke gjennomført noen analyser for å identifisere produktet.

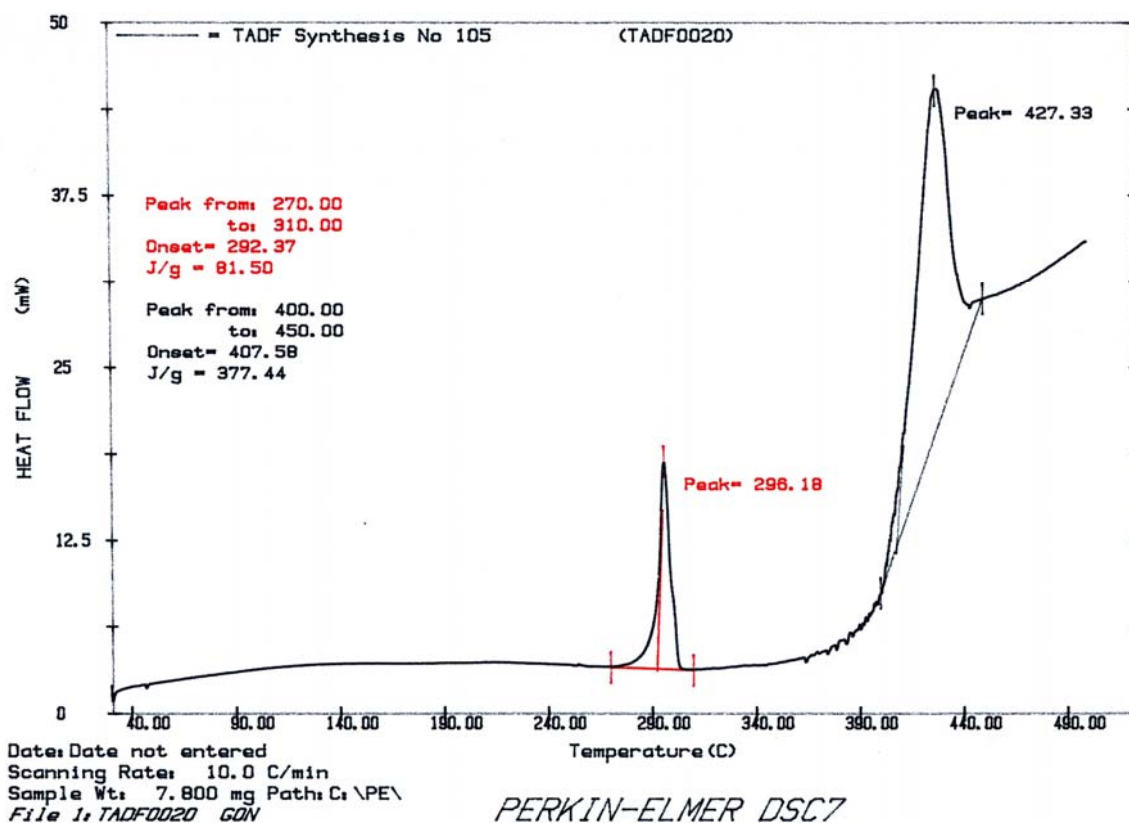
Dato	Syntese Nr.	TADBIW (g)	Maursyre (g)	Katalysator (g)	H ₂ forbruk (psi)*	Utbytte TADFIW		
						(g)	(mol)	(%)
15/1-07	95	113.13	243.47	4.5729	42.5	65.62	0.1672	76.37
16/1-07	96	100.91	220.00	4.7000	40.0	54.64	0.1393	71.29
17/1-07	97	122.84	356.99	5.6471	46.0	68.19	0.1738	73.09
18/1-07	98	134.79	290.00	5.4860	50.0	81.96	0.2089	80.06
19/1-07	99	143.53	317.70	5.6000	50.0	76.55	0.1951	70.22
22/1-07	100	147.82	350.94	6.0800	52.0	86.80	0.2212	77.31
23/1-07	101	142.39	332.93	6.0800	50.5	82.77	0.2109	76.53
24/1-07	102	142.91	300.06	6.2580	51.5	65.87	0.1679	60.69
25/1-07	103	150.66	300.00	6.1939	54.0	67.93	0.1731	59.35
26/1-07	104	147.88	340.99	6.6273	53.0	86.03	0.2193	76.59
29/1-07	105	140.38	321.64	6.2950	50.5	87.61	0.2233	82.16
Totalt forbruk/utbytte		1487.24	3374.72	63.5402	540.0	823.97	2.1000	72.94
						Gjennomsnittlig utbytte		
								73.06

* 1 psi=0.011 mol hydrogen

Tabell 3.2 Tabellen viser mengder reagenser benyttet samt utbytte for noen synteser av TADFIW



Figur 3.21 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 104.



Figur 3.22 DSC termogran av TADFIW produktet fra syntese 105.

Utbyttet for syntesen gitt i tabell 3.2 er generelt betydelig høyere enn for den første serien på fremstilling av TADFIW gitt i tabell 3.1. Økningen i mengden benyttet utgangsstoff på omlag 50 % synes å ha positiv innvirkning på utbyttet.

3.3 Uten isolering av TADBIW

3.3.1 Innledende forsøk på fremstilling av TADFIW uten først separasjon av TADBIW ved ekstraksjon

Metoden med å ren fremstille TADBIW ved ekstraksjon for å fjerne katalysatoren og eventuelt andre forurensinger er effektiv i småskala med ikke særlig anvendbar dersom større mengder CL-20 skal syntetiseres. 5-6 ekstraksjoner etterfulgt av inndampinger er arbeidskrevende. Det ble derfor satt i gang forsøk hvor den andre hydrogeneringsreaksjonen ble gjennomført uten først å separere TADBIW ved ekstraksjon. I tabell 3.3 og 3.4 er de 5 første forsøkene som ble gjennomført oppsummert. Reaksjonsblandingen i den første syntesen med nummer 88 ble etter at den første hydrogeneringsreaksjonen var fullført filtrert. Faststoffet i filteret som inneholdt katalysator samt TADBIW ble så tørket før det ble overført til 1-liter reaktoren og tilsatt maursyre. Hydrogeneringsreaksjonen ved et trykk på 40 psi stoppet relativt raskt. I et forsøk på å få hydrogeneringsreaksjonen i gang igjen ble ny katalysator tilsatt. Imidlertid stoppet forbruket av hydrogen igjen etter kort tid. Det ble ikke gjennomført forsøk på å isolere eventuelt dannet TADFIW.

Dato	Syntese Nr.	HBIW (g)	Katalysator (g)	Eddiksyre anhydrid (g)	Bromo-benzene (g)	N,N-Dimethylformamid (g)	H ₂ forbruk (mol)	Utbytte TADBIW (g)
3/1-07	88	90.35	12.0681	150.27	2.44	414.45	0.6216	
2/2-07	109	90.28	12.13.05	151.30	2.43	398.60	0.5717	2.01
5/2/07	110	90.31	11.4054	151.11	2.46	380.70	0.5384	11.94
7/2-07	111	90.40	11.9780	151.38	2.41	410.23	0.5328	10.94
9/2-07	112	90.15	12.0653	150.15	2.39	405.74	0.5217	17.25

Tabell 3.3 Tabellen gir mengde utgangsmaterialer og reaksjonsforhold for synteser av TADBIW fra HBIW.

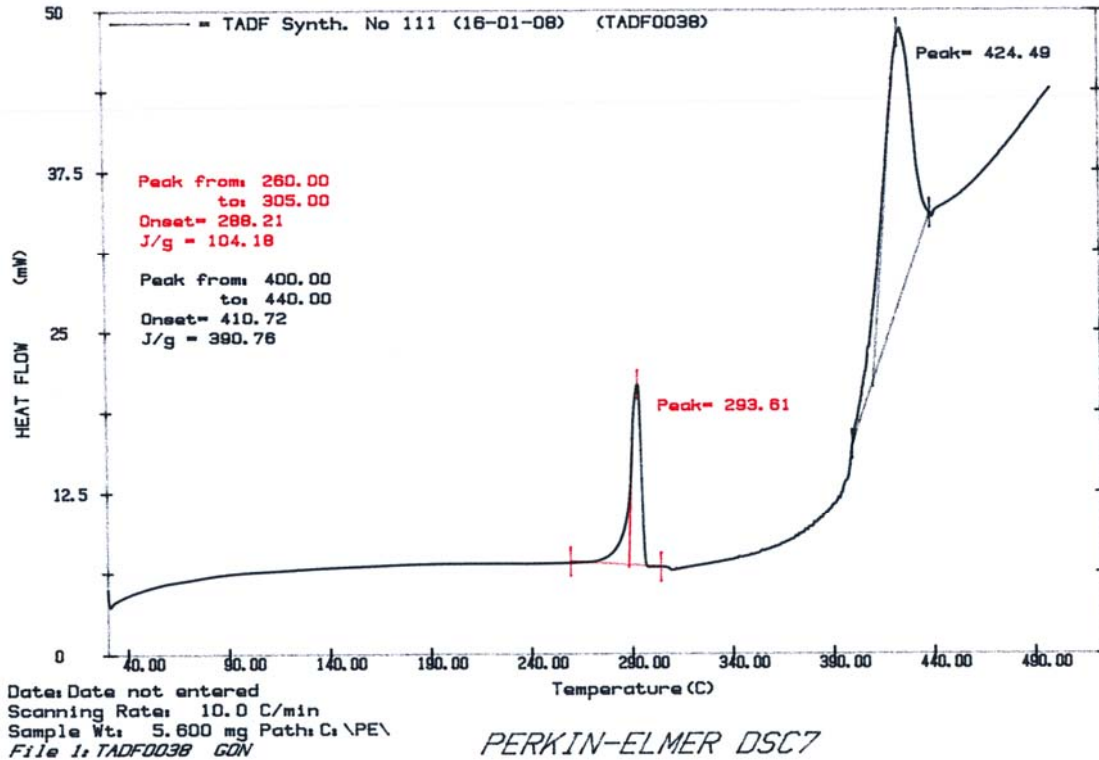
Dato	Syntese Nr.	HBIW (g)	HBIW (mol)	Katalysator (g)	Maursyre (g)	H ₂ forbruk (mol)	Reaksjonstid (timer)	Utbytte TADFIW (g)
4/1-07	88	90.35	0.1067		250	0.0167	1	0
				2.99		0.0275	22	0
3/2-07	109	90.28	0.1736	5.1309	199.12	0.0153	20	0
				4.1222		0.0333	3	0
6/2-07	110	93.27	0.1805	3.7297	199.67	0.1332	21	21.04
8/2-07	111	90.40	0.1883	3.6607	188.41	0.1332	22	19.58
10/2/07	112	90.15	0.1964	3.5973	303.00	0.1110	42	16.97

Tabell 3.4 Tabellen gir mengde utgangsmaterialer og reaksjonsforhold for synteser av TADFIW fra HBIW

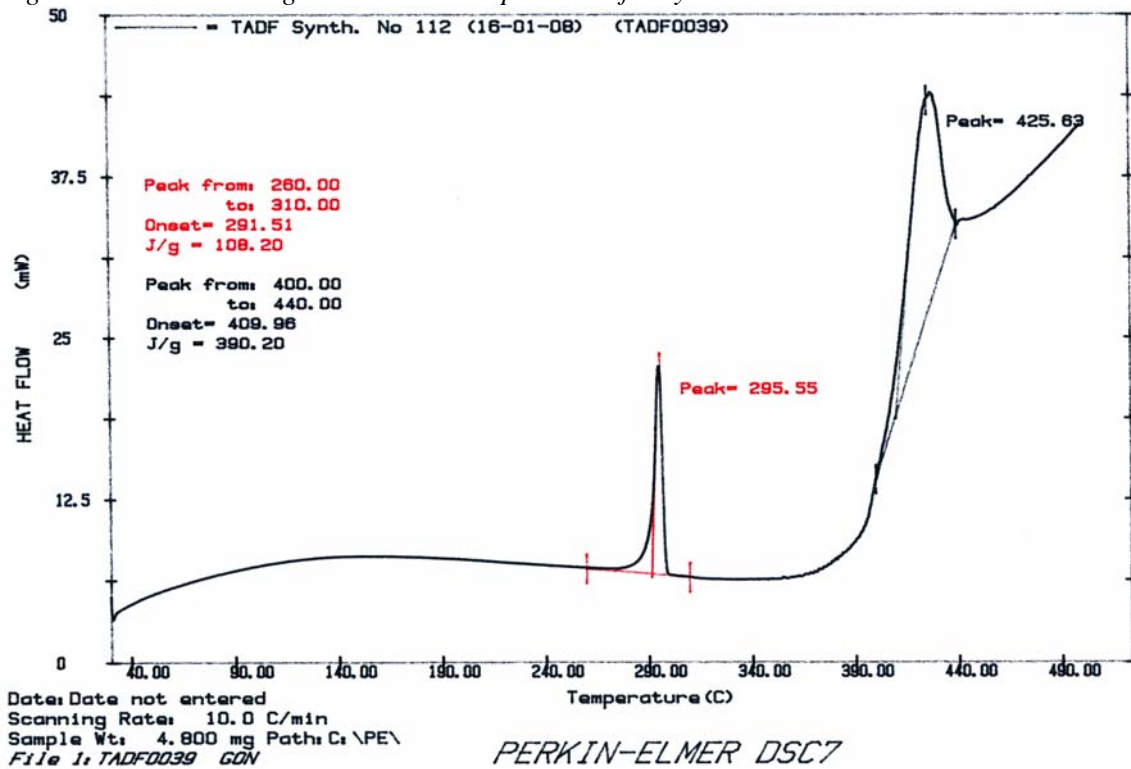
I det neste forsøket syntese nummer 109 ble etter filtrering av første trinn 5.1 g ny katalysator tilsatt før hydrogeneringsreaksjonen ble forsøkt startet. Imidlertid som for syntese 88 stanset forbruket av hydrogen etter kort tid. Etter at reaksjonsblandingen hadde stått natten over under hydrogenatmosfære og trykk ble 4.1 g nye fersk katalysator tilsatt. Også denne gangen stoppet hydrogen forbruket relativt raskt. Ut fra disse observasjonene trakk vi den konklusjonen at reaksjonsblandingen må inneholde en eller flere substanser som forgifter eller forbruker katalysatoren.

For syntesene 110-112 ble de faste restene etter filtrering overført til et begerglass og tilsatt 200 ml DMF (N,N-dimethylformamid) og satt på røring noe tid før enn en ny filtrering ble gjennomført. Etter at filtreringen var gjennomført ble massen overført til reaktoren og tilsatt maursyre og ny katalysator. Denne gangen skjedde det et forbruk av hydrogen slik at trolig all TADBIW i prøven ble overført til TADFIW. Reaksjonsblandingen ble som tidligere beskrevet opparbeidet ved filtrering for fjerning av katalysator, dampet inn og kokt i sprit. Utbyttene fra disse syntesene er gitt i tabell 3.4 og viser et moderat utbytte. Forklaringen ligger sannsynlig i at utbyttene i første trinn fra HBIW til TADBIW også var moderate siden utbyttene i tabell 3.3 viser at det fra moderluten ble gjenvunnet ikke ubetydelig mengder TADBIW. Vekten etter

inndamping av maursyreløsningen var 35-25 g mens utbytte av TADFIW gitt i tabell 3.4 varierer fra 21 til 17 g. Konklusjonen på forsøkene var at det var mulig å fremstille TADFIW direkte fra TADBIW råproduktet uten først å måtte isolere TADBIW ved ekstraksjon, men i stedet kun foreta en vaske av faststoffraksjon etter filtrering. DSC termogrammene i figur 3.23 og 3.24 viser at renheten på produktene fra syntese 111 og 112 er god med forventet smeltepunkt.



Figur 3.23 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 111.



Figur 3.24 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 112.

3.3.2 Videreføring av metoden uten isolasjon av TADBIW

Etter at de innledende forsøkene gitt i tabell 3.4 g ga tilfredsstillende utbytte og tidsbesparelse ble forsøk hvor flere synteser av TADBIW ble slått sammen og samtidig formylert gjennomført. Resultatene er oppsummert i tabell 3.5.

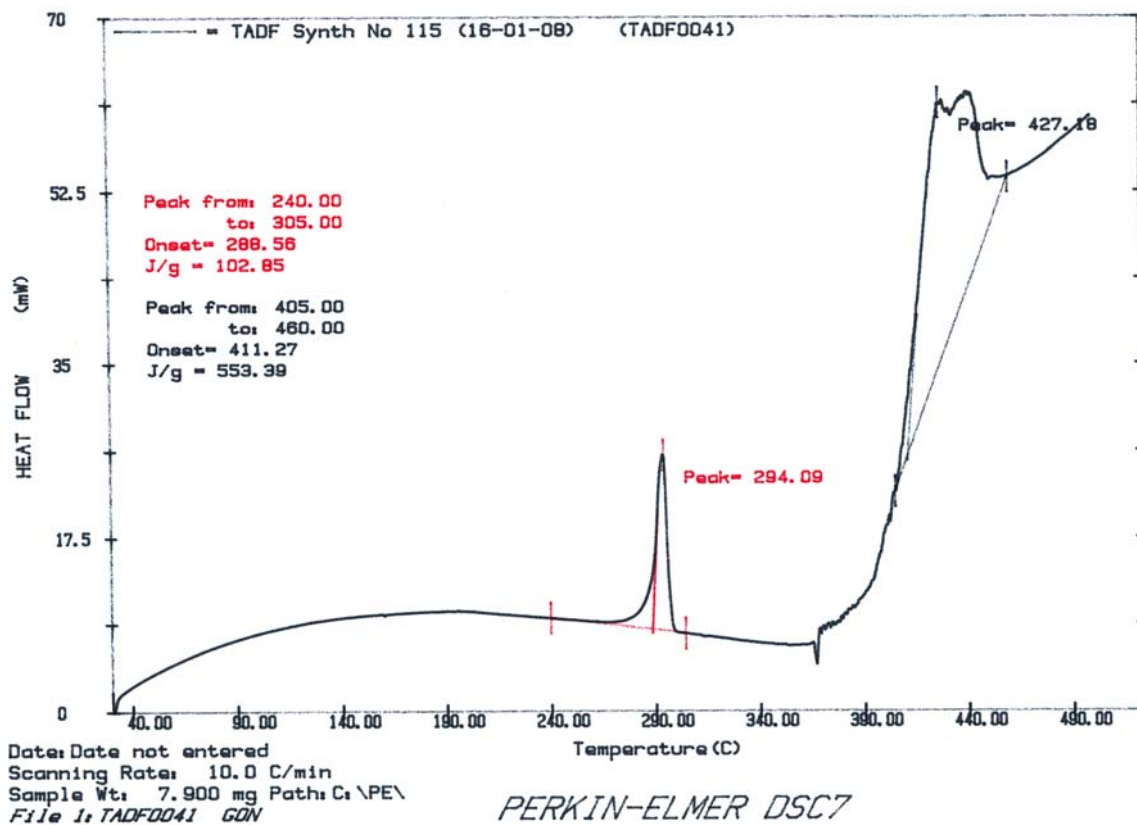
Dato	Syntese Nr.	TADBIW (g)	Maursyre (g)	Katalysator (g)	H ₂ forbruk (psi) ¹	Utbytte TADFIW		
						(g)	(mol)	(%)
16/2-07	115	115	197.76	3.9000	22	22.27	0.0568	44.50
21/2-07	119	116,117,118	277.51	6.0636	54	92.67	0.2361	61.68
30/4-07	126	120,121,122 (187.75)	282.63	10.0786	60.5	108.54	0.2766	72.49
2/5-07	127	123,124,125 (170.99)	280.53	8.6957	56	92.91	0.2368	62.05
29/4-07	144	128,129,131, 132,134 (201.85N171.85)	256.54	9.1939	62	93.80	0.2391	37.59
30/5-07	145	137,138,139 195.42	302.67	9.4973	61.5	109.50	0.2791	73.14
31/5-07	146	133,135,136, 140 177.14	272.58	9.1193	57.5	88.19	0.2248	44.27
1/6-07	147	130,141,142, 143 126.74 g	246.66	8.1953	46.5	61.67	0.1572	30.95
4/6-07	148	106,107,108 159.15	264.86	7.7910	56.5	98.40	0.2508	65.72
Totalt			2381.74	72.5347	476.5	768.65	1.9573	
Gjennomsnittlig utbytte								54.71

¹ 1 psi=0.011 mol *Beregnet ut fra benyttet mengde HBIW.

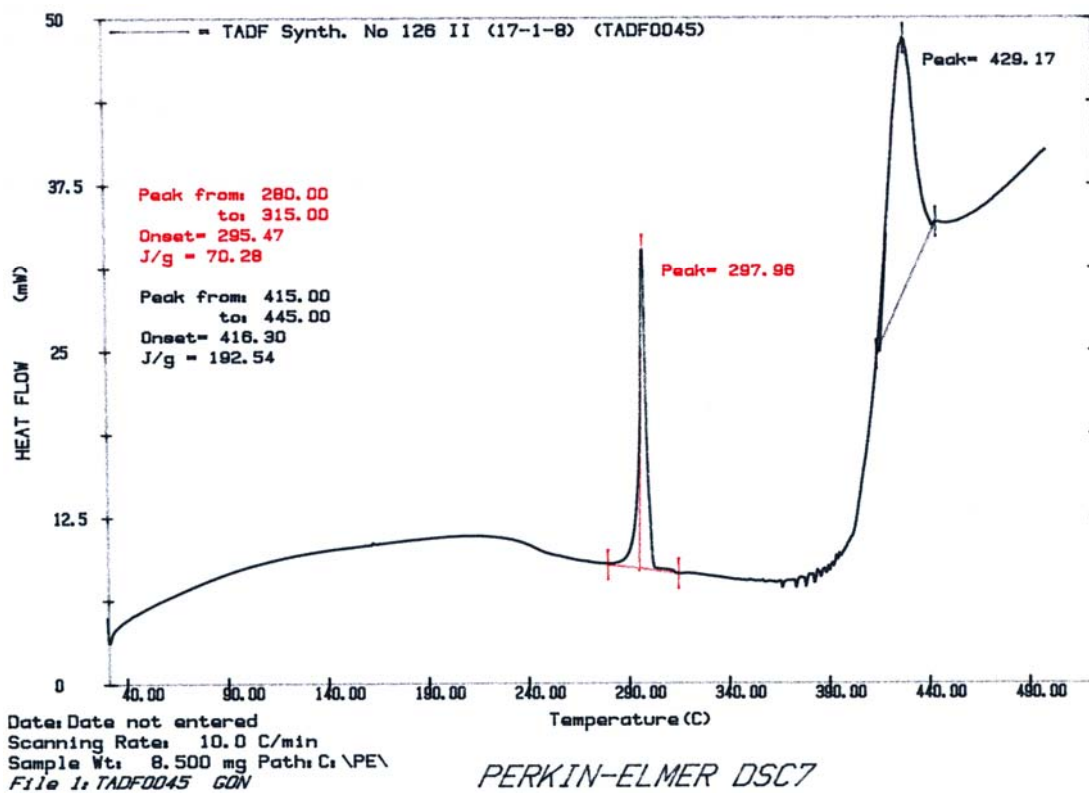
Tabell 3.5 Synteser av TADFIW, utbytte og forbruk av råvarer.

Fra tabell 3.5 ser man at utbytte av TADFIW varierer når man regne det ut fra inngående mengde HBIW fra første trinn i syntesen. Imidlertid skyldes de lave eller moderate utbytte for eksempel i syntese 147 at mengden TADBIW i første trinn er langt under hva man forventer fra 4 synteser med 90 g HBIW i hver, totalt 360 g. Det tørkede utbytte av syntesene 130+141+142+143 på 126.74g inkludert katalysator på minimum 24 g er alt for lavt. Dersom man antar at 102 g i beste fall er ren TADBIW tilsvarer dette 197.4 mmol og da blir utbytte på 61.67 g eller 157.2 mmol TADFIW 79.6 %, som til sammenligning er et svært bra utbytte også sammenlignet med utbytte for formylering av ren TADBIW gitt i tabell 3.2. I tillegg gir det bevis på at isolering av TADBIW ikke er nødvendig for å fremstille TADFIW.

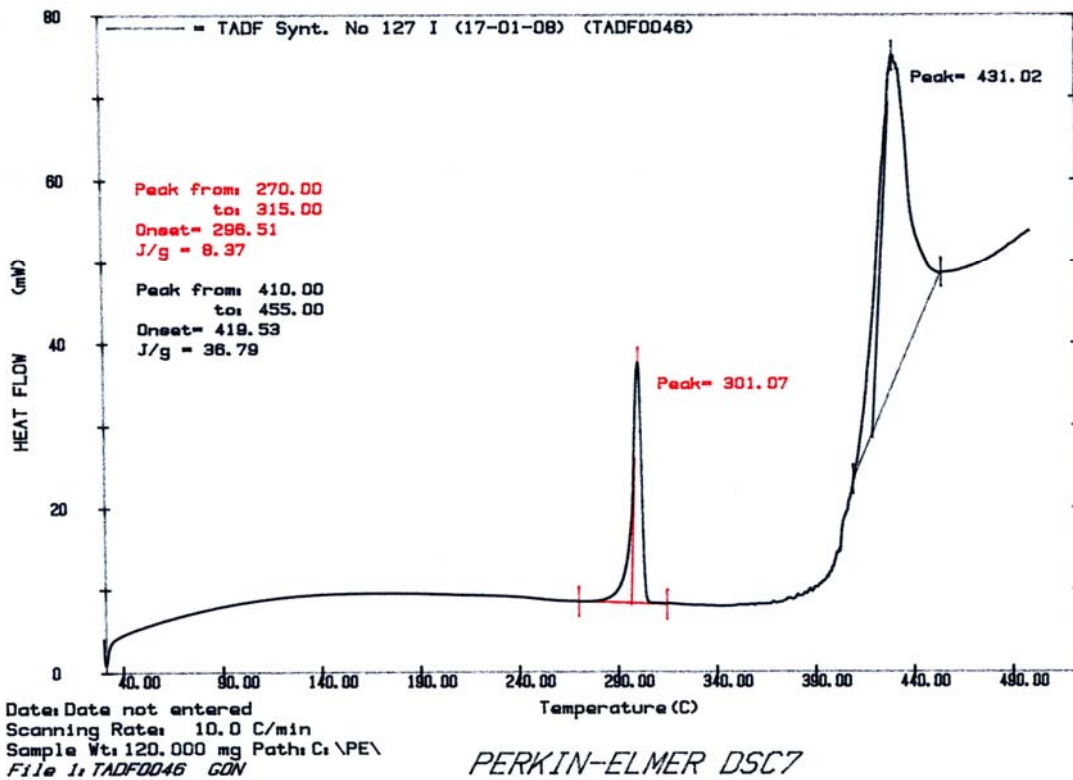
I figurene 3.25 til 3.33 er gjengitt DSC termogram av TADFIW produktene fra de fleste syntesene gitt i tabell 3.5 og disse viser at produktene er relativt rene med smeltepunkt på 294-301 °C. Variasjonen i smeltepunktintervall skyldes delvis kalibreringsendring for temperaturskalaen på DSCen.



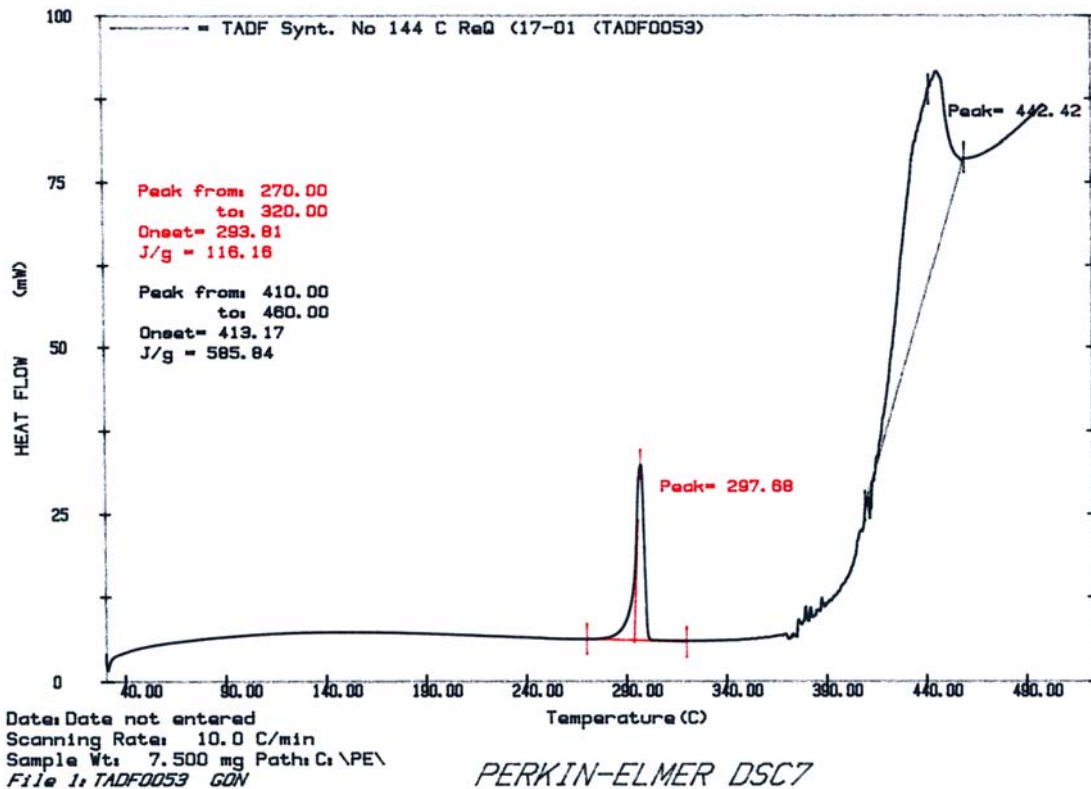
Figur 3.25 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 115.



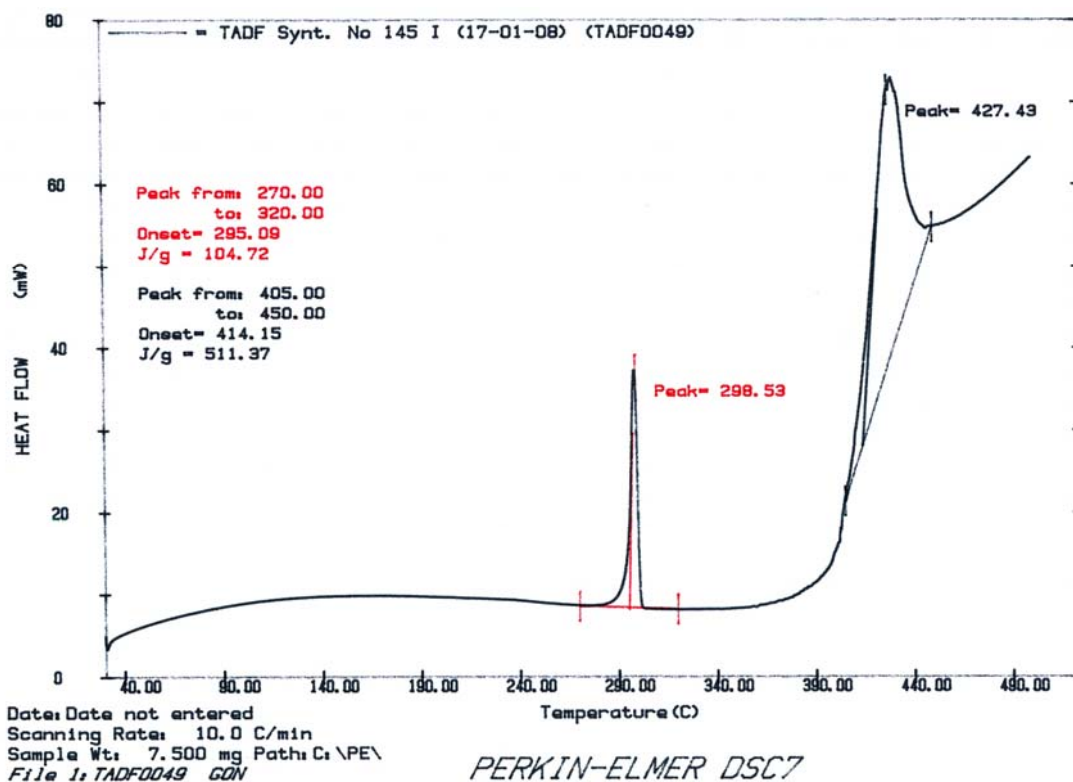
Figur 3.26 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 126.



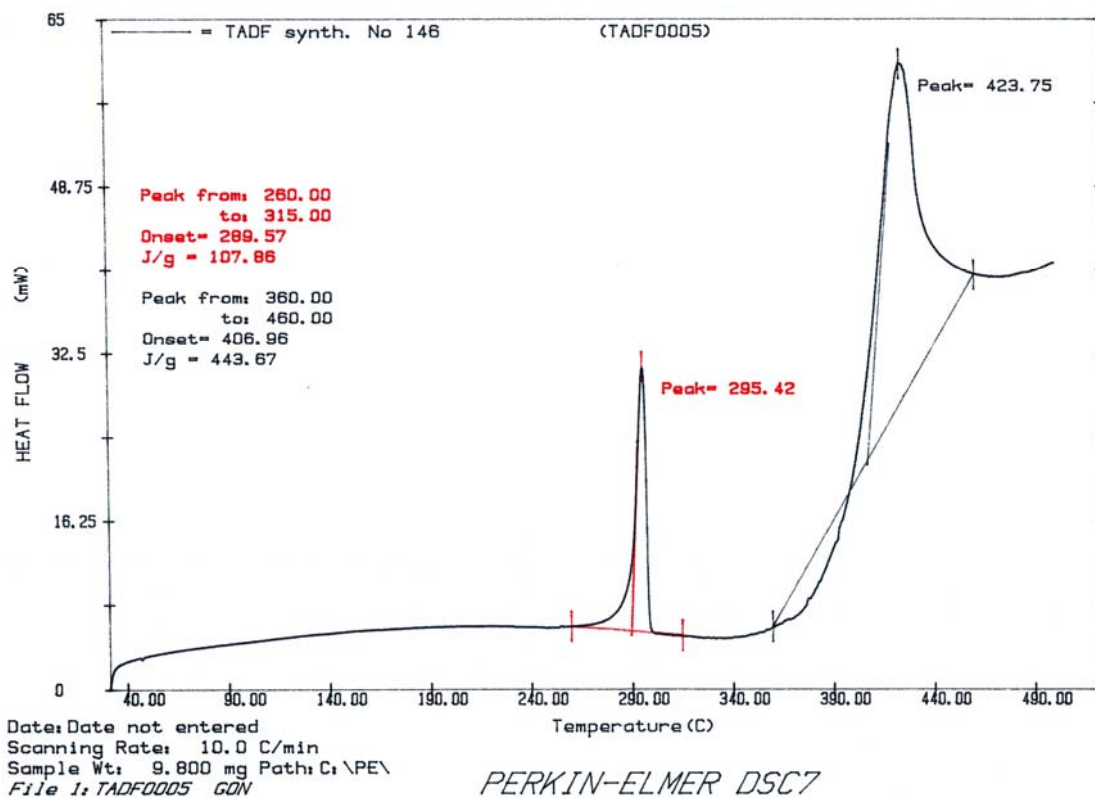
Figur 3.27 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 127.



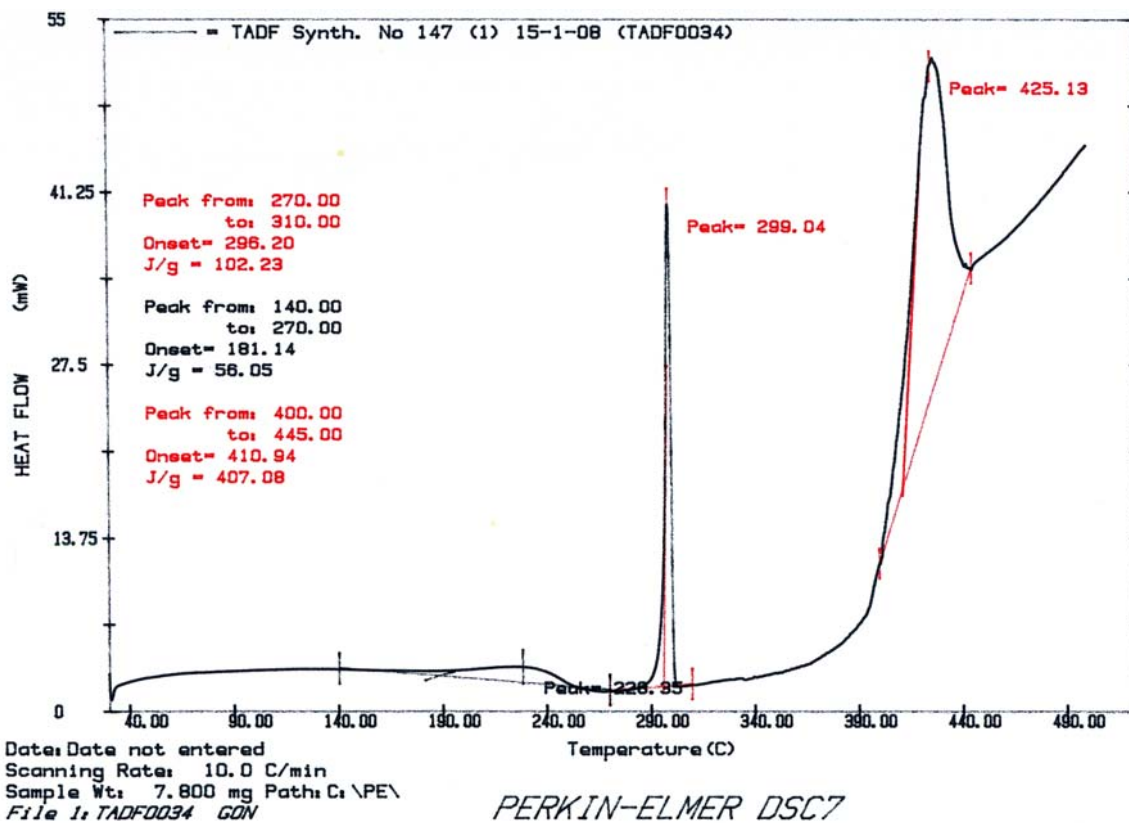
Figur 3.28 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 144.



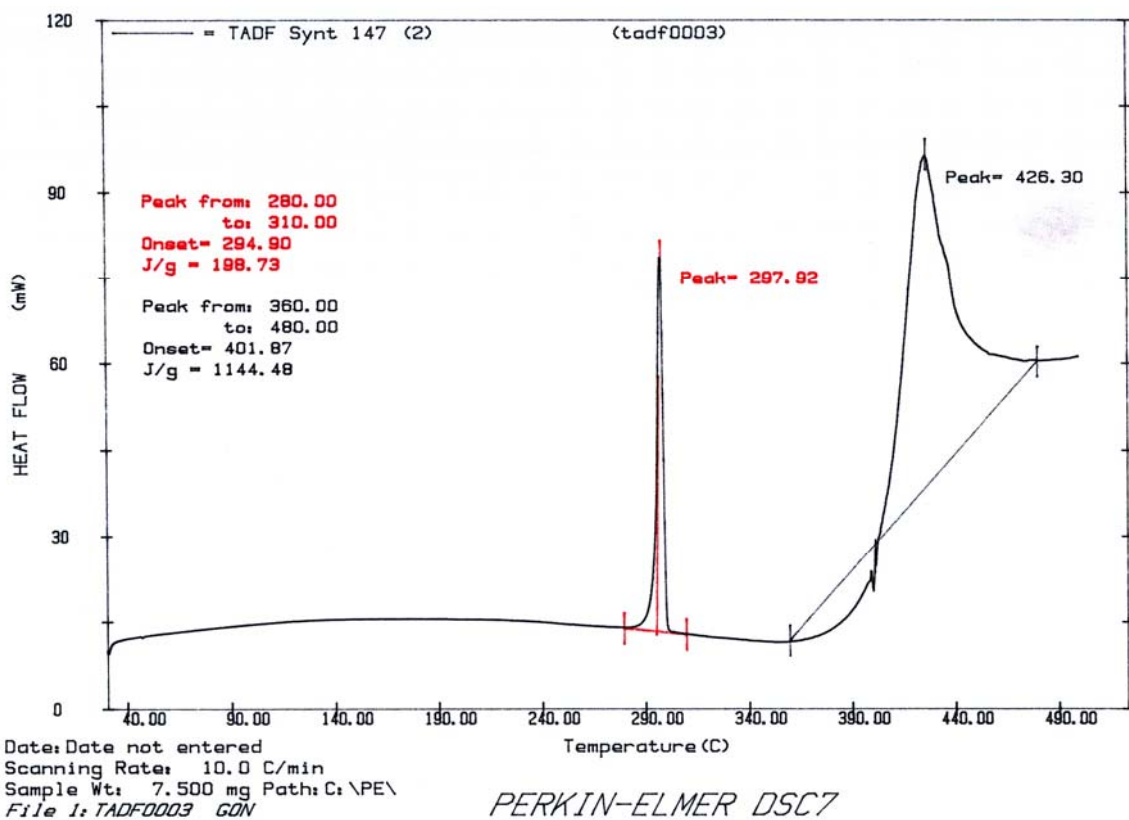
Figur 3.29 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 145.



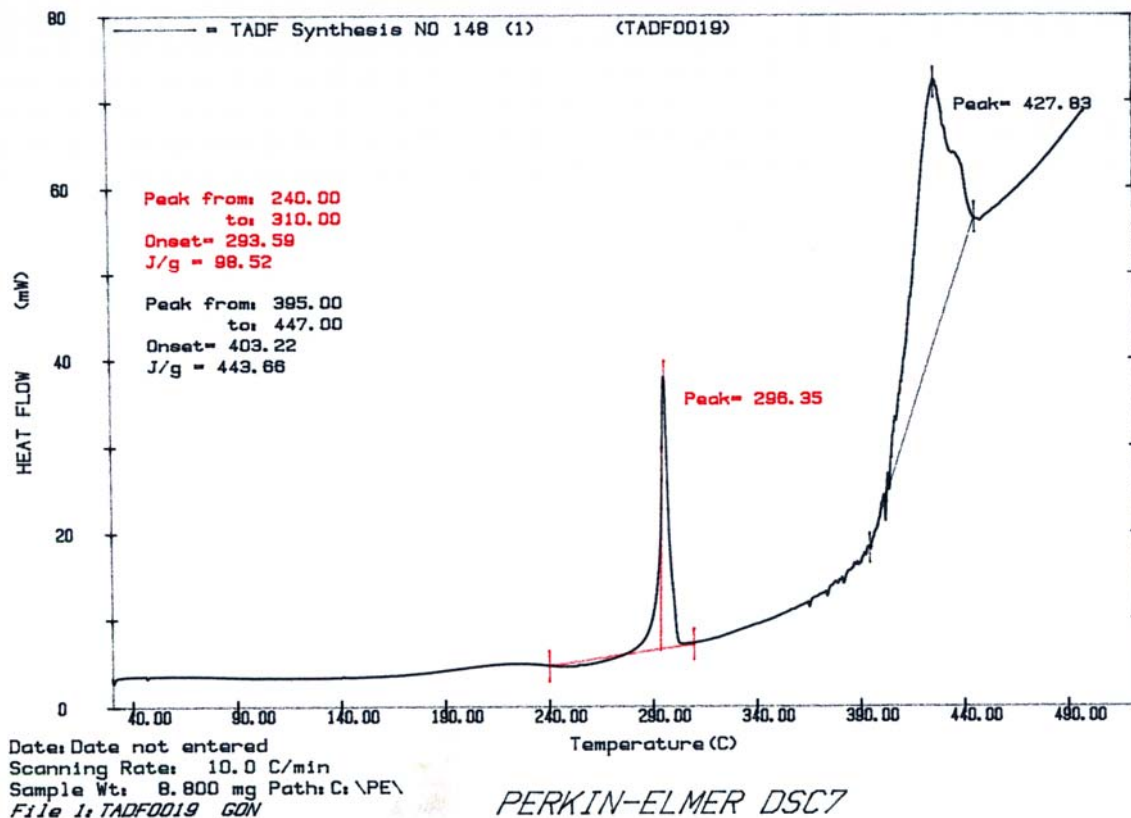
Figur 3.30 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 146



Figur 3.31 DSC termogram av TADFIW produkt fraksjon 1 fra syntese 147.



Figur 3.32 DSC termogram av TADFIW produkt fraksjon 2 fra syntese 147.



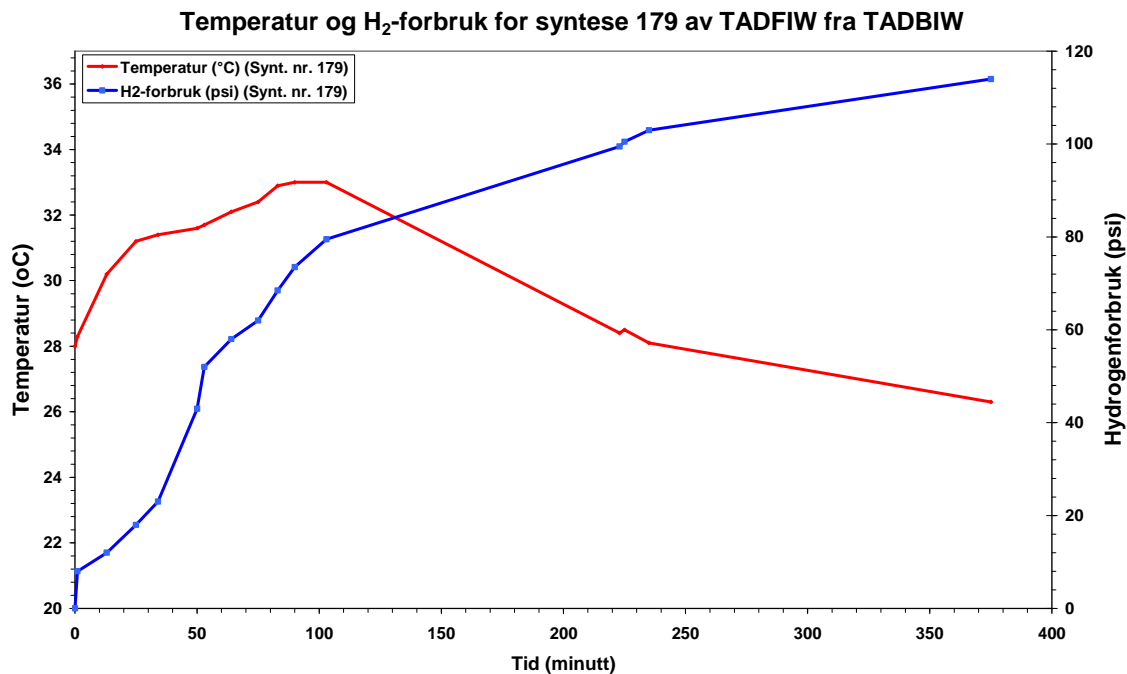
Figur 3.33 DSC termogram av TADFIW produkt fraksjon 1 fra syntese 148.

3.4 Oppskalering og måling av temperatur

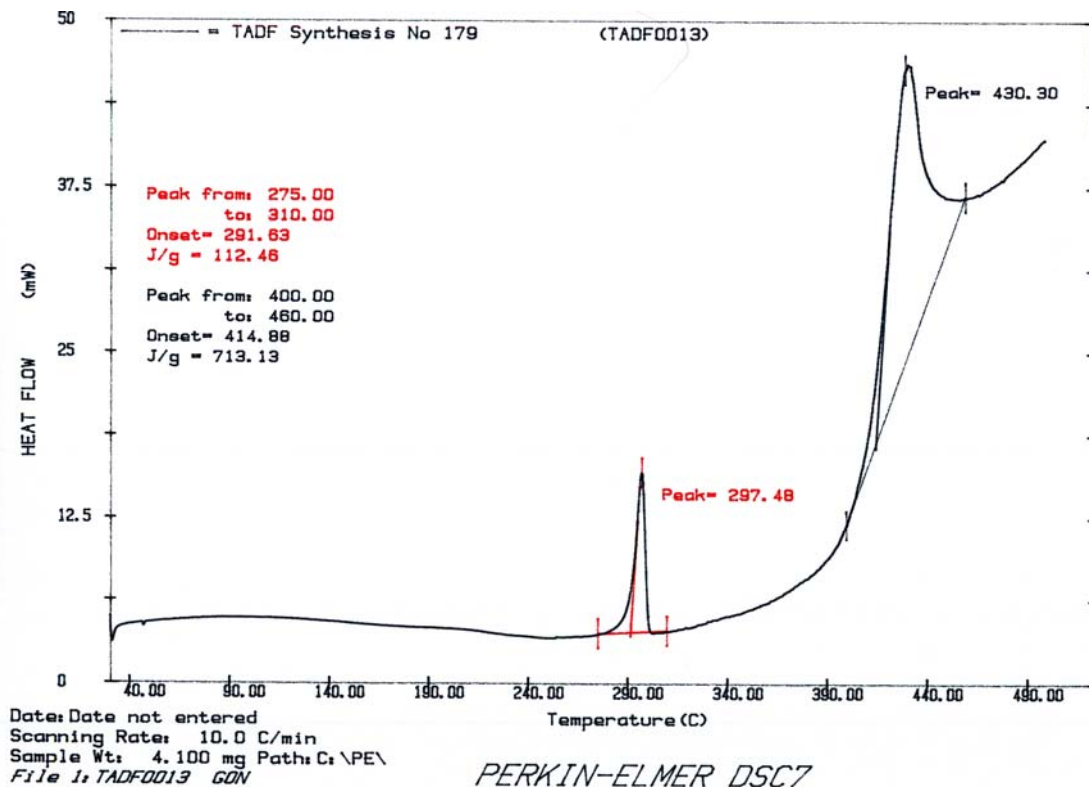
Neste trinn i utviklingen av syntesen av TADFIW var å gå over til å benytte en 2-litersreaktor i stedet for en 1-litersreaktor. I utgangspunktet var behovet for oppskalering størst for trinn 2, fremstilling av TADBIW, men siden vi benytter samme apparatur i både trinn 2 og trinn 3 ble 2-litersreaktoren benyttet også for trinn 3. Siden vi nå hadde installert temperaturmåle- og registreringsutstyr ble også temperatur i reaksjonsblanding under hydrogeneringen for noen synteser av TADFIW fortløpende registrert. I motsetning til for TADBIW hadde vi i utgangspunktet ikke noe frykt for at hydrogenering av TADBIW skulle medføre overoppheting og derav en reaksjon ute av kontroll, siden vår apparatur ikke er utstyrt med kjøling.

For syntesene 179-210 ble det benyttet råvarer av samme type og kvalitet som for tidligere synteser (115-148). Forskjellen var mengdene samt størrelse på reaktoren som var økt til 2-liter. I tillegg kunne 4- liters hydrogentanken fylles direkte fra stor flaske uten at reaksjonen måtte stoppes. Etter at TADBIW/katalysator og maursyren var tilsatt reaktoren ble ny katalysator tilsatt og reaktor umiddelbart satt under hydrogenatmosfære og trykk. Tre uttømminger ble fortløpende gjennomført før kontinuerlig risting ble i gang satt. Temperaturen ble avlest hver gang reaktor måtte tilføres mer hydrogen og resultatet med hensyn på hydrogenforbruk og temperatur i reaksjonsblandingen som funksjon av tiden fra hydrogeneringen ble startet er for syntese 179 gitt i figur 3.34. Figuren viser at temperaturen

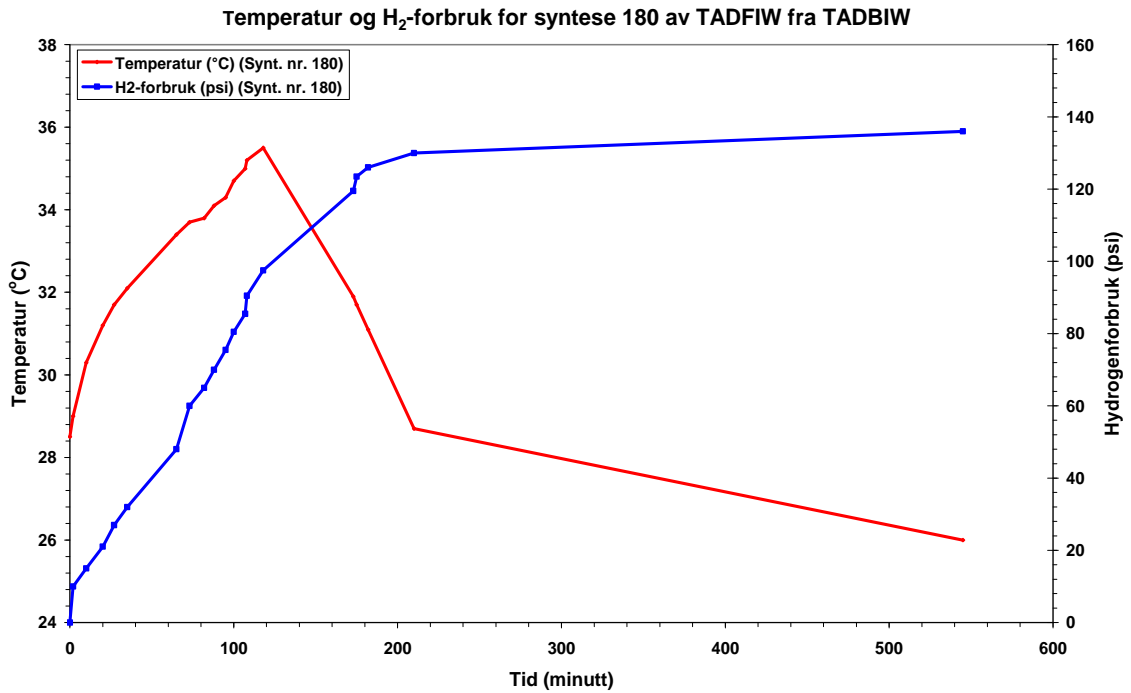
øker jevn med forbruket av hydrogen i omlag 100 minutter for så å avta samtidig som hydrogenforbruket avtar. Økningen i temperatur på 5-6 °C i reaksjonsblandingen er minimal og medfører ingen trussel. DSC termogram i figur 3.35 viser forventet smeltepunkt og renhet på isolert TADFIW produkt.



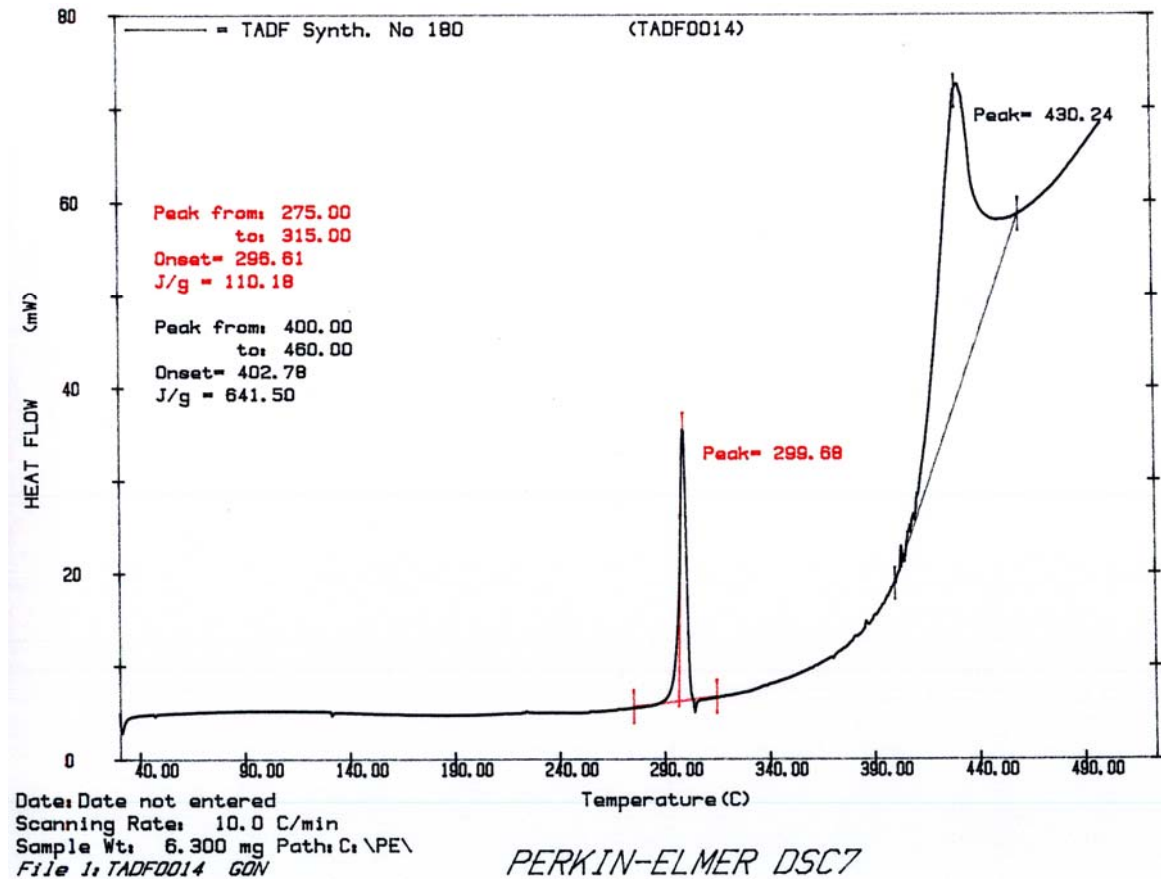
Figur 3.34 Temperatur og hydrogenforbruk for syntese 179 av TADFIW fra TADBIW.



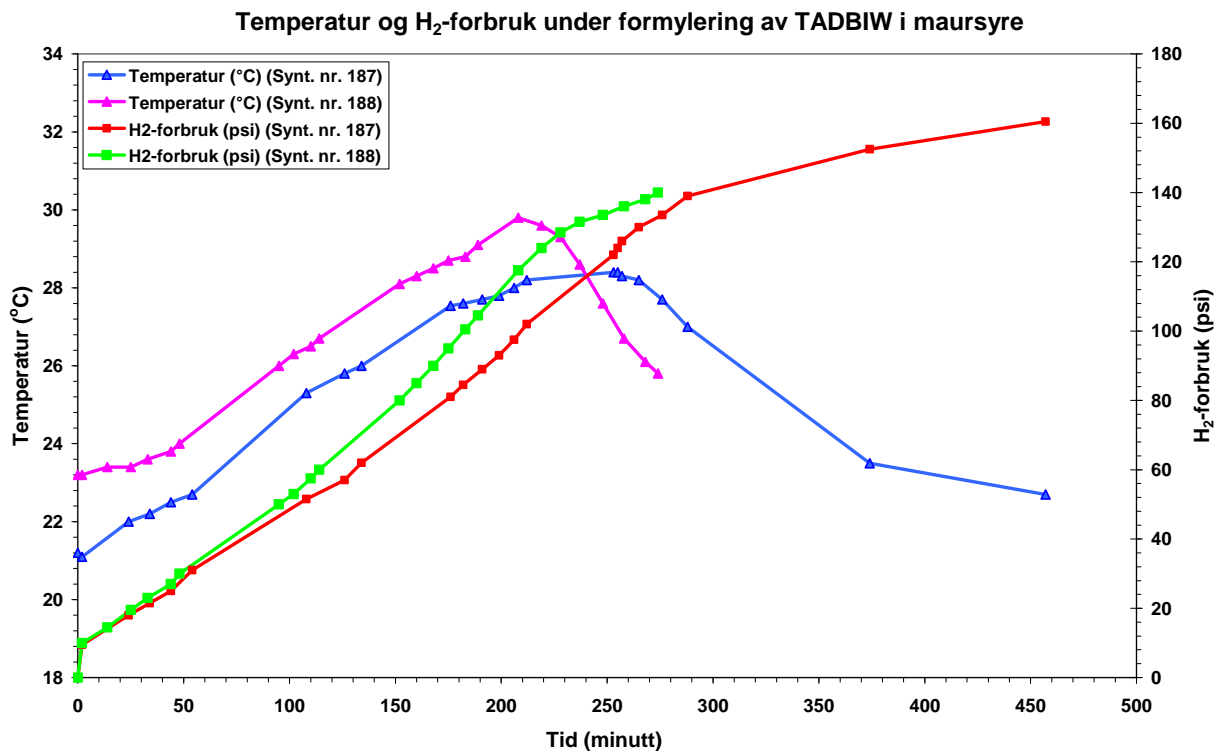
Figur 3.35 DSC termogram av TADFIW produkt fra syntese 179.



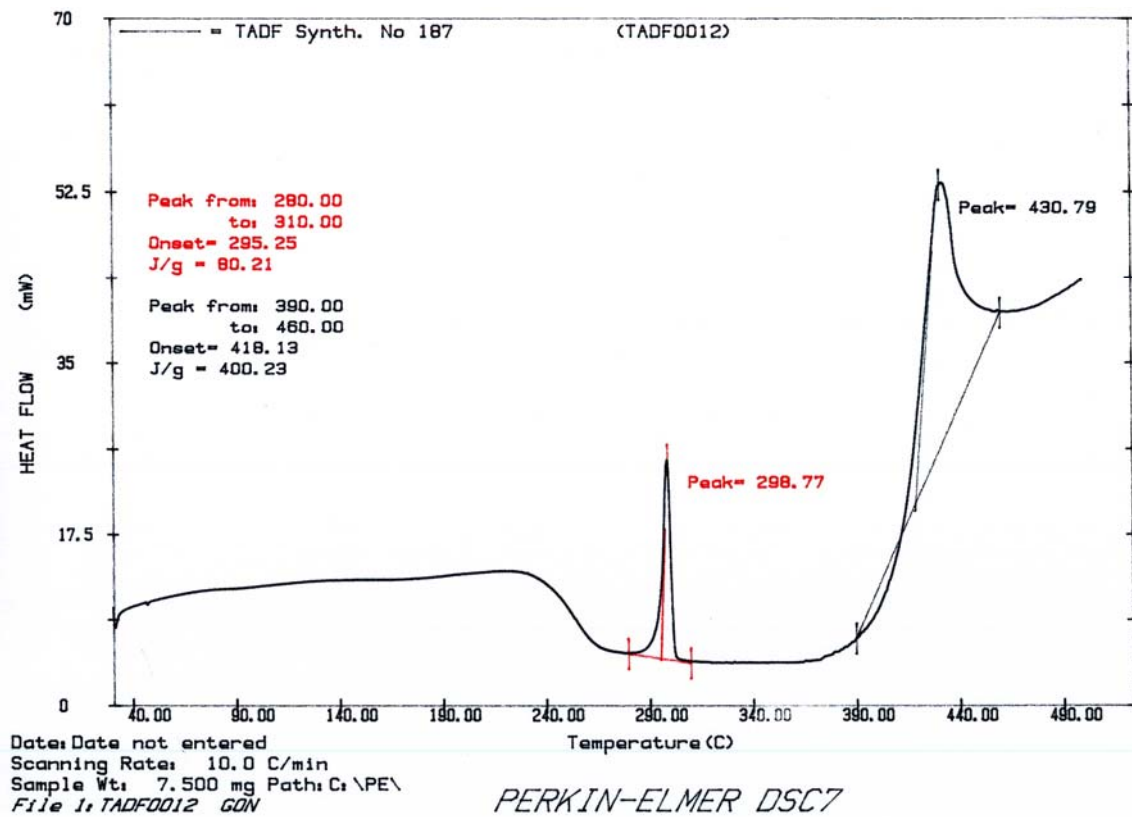
Figur 3.36 Temperatur og hydrogenforbruk for syntese 179 av TADFIW fra TADBIW.



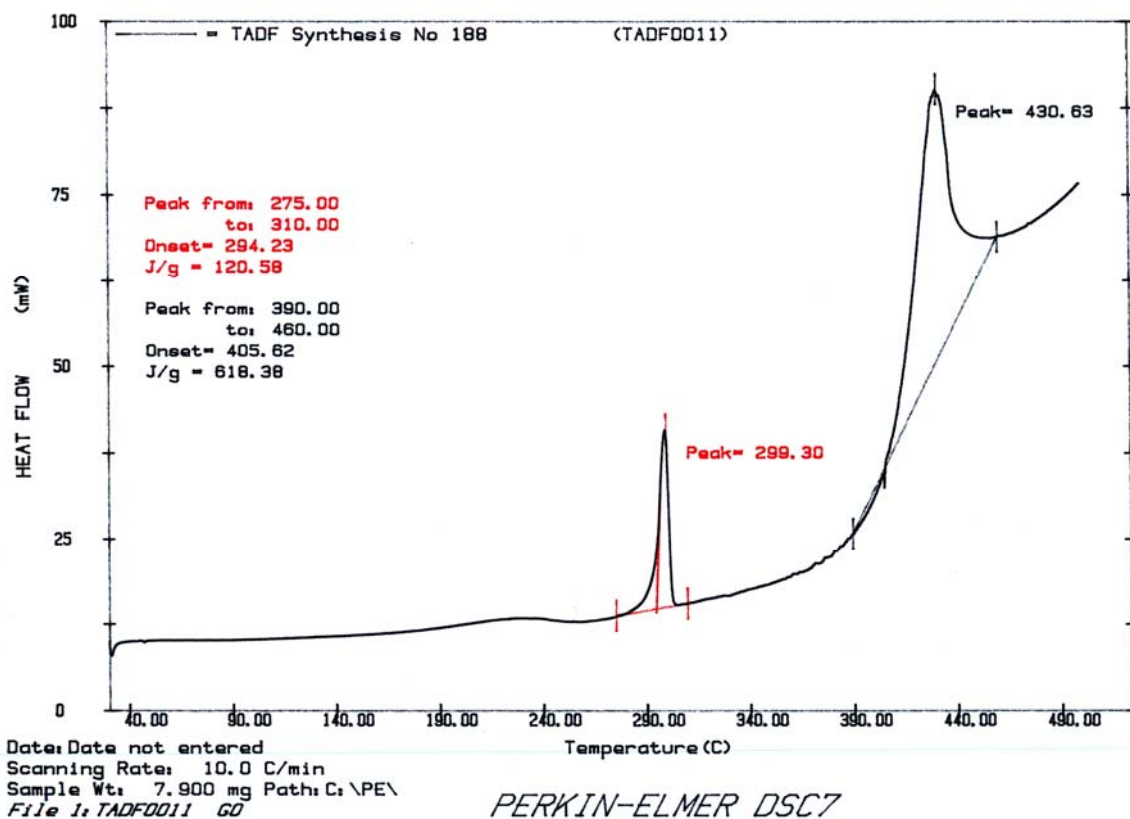
Figur 3.37 DSC termogram for TADFIW produktet fra syntese 180.



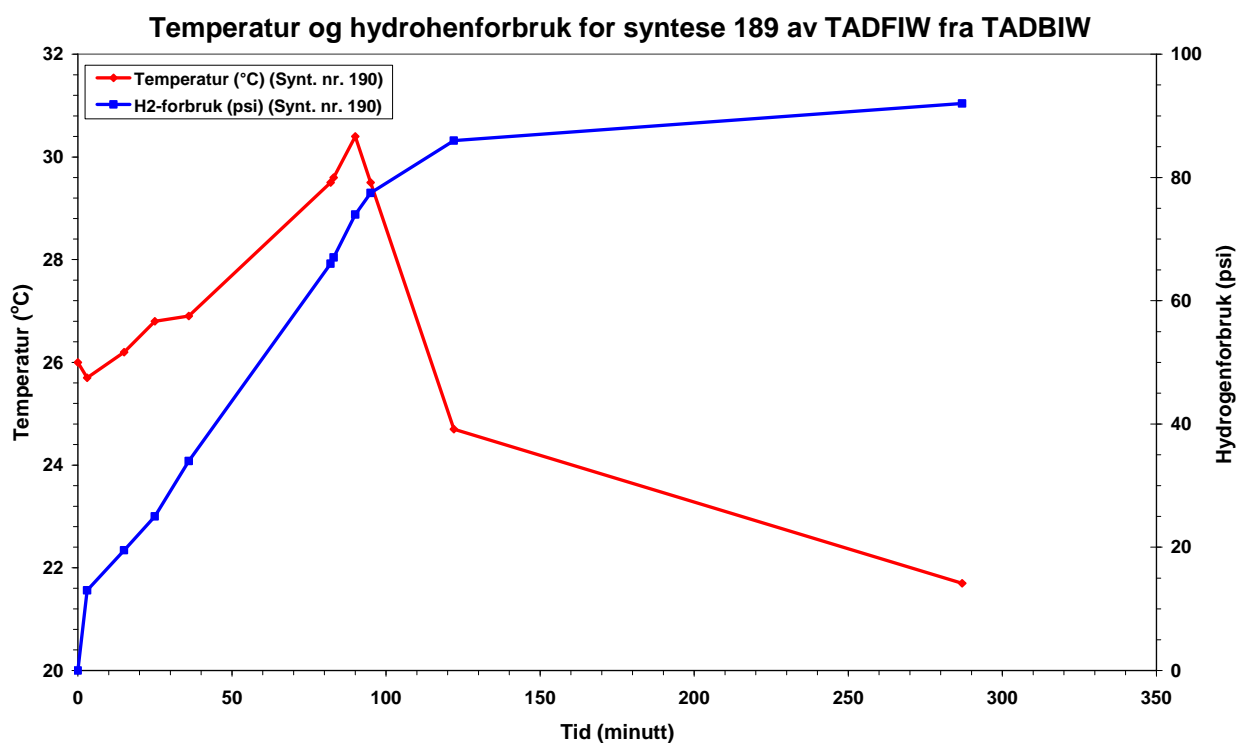
Figur 3.38 Temperatur og hydrogenforbruk for syntese nr 187 og 188.



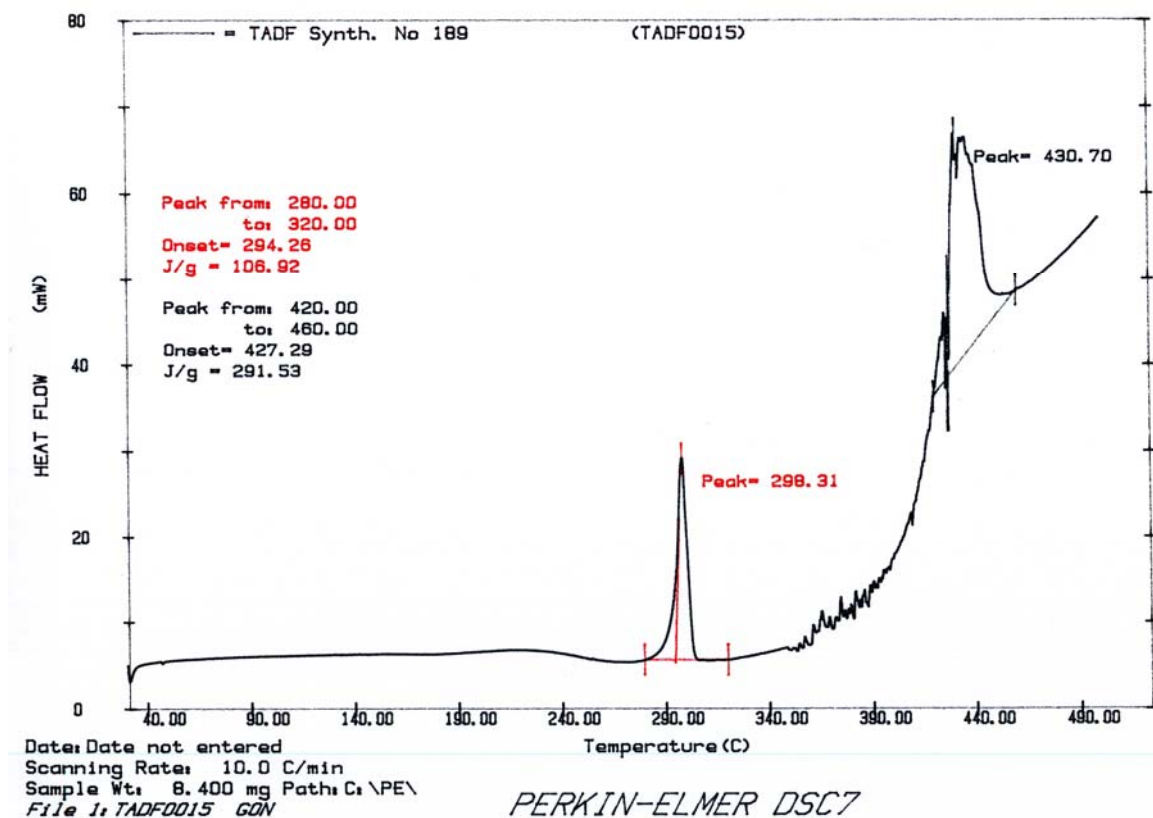
Figur 3.39 DSC termogram av TADFIW syntese 187.



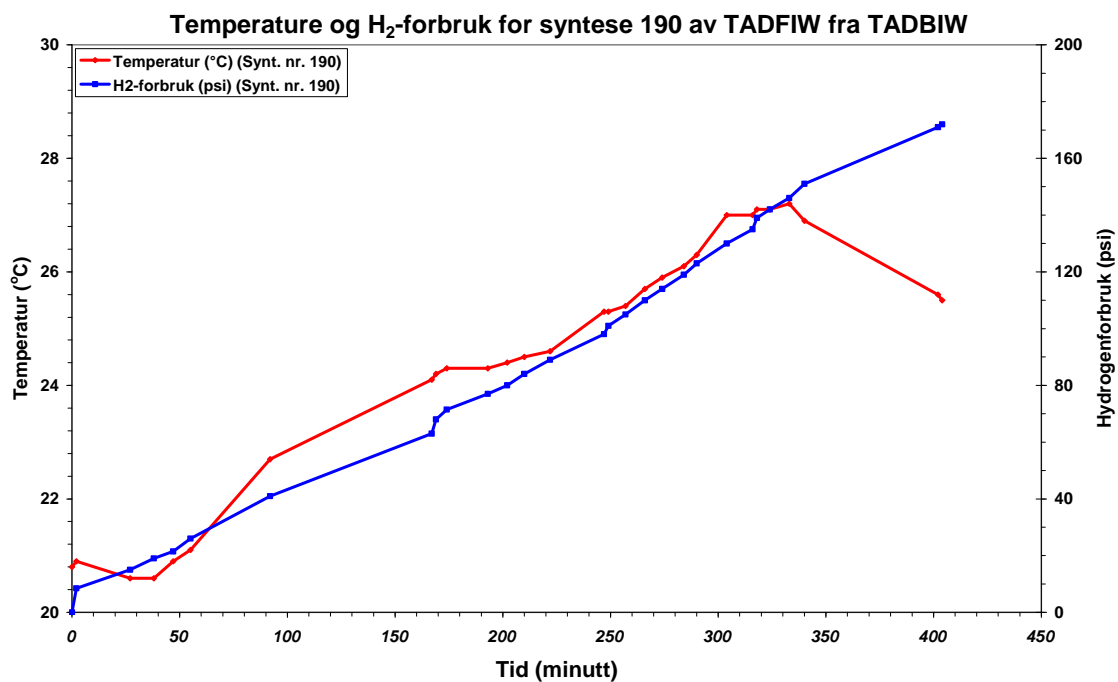
Figur 3.40 DSC termogram av TADFIW syntese 188.



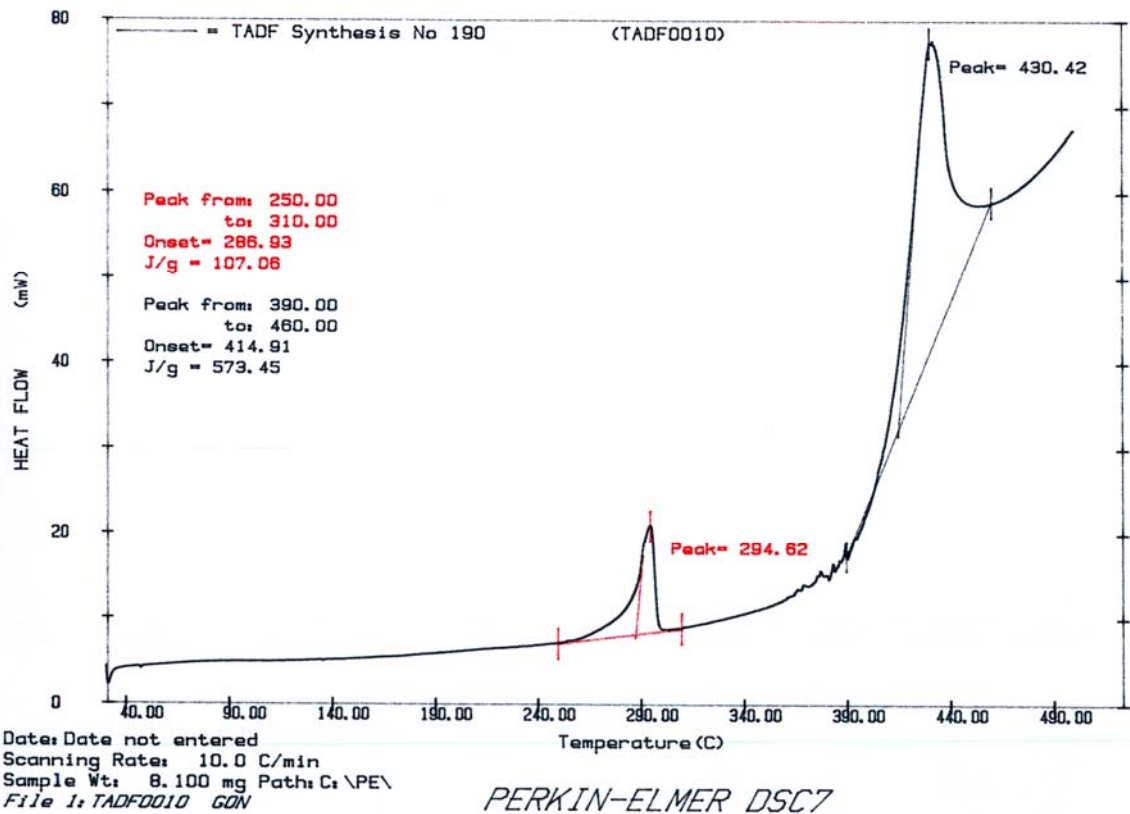
Figur 3.41 Temperatur og hydrogenforbruk for syntese 189 av TADFIW fra TADBIW.



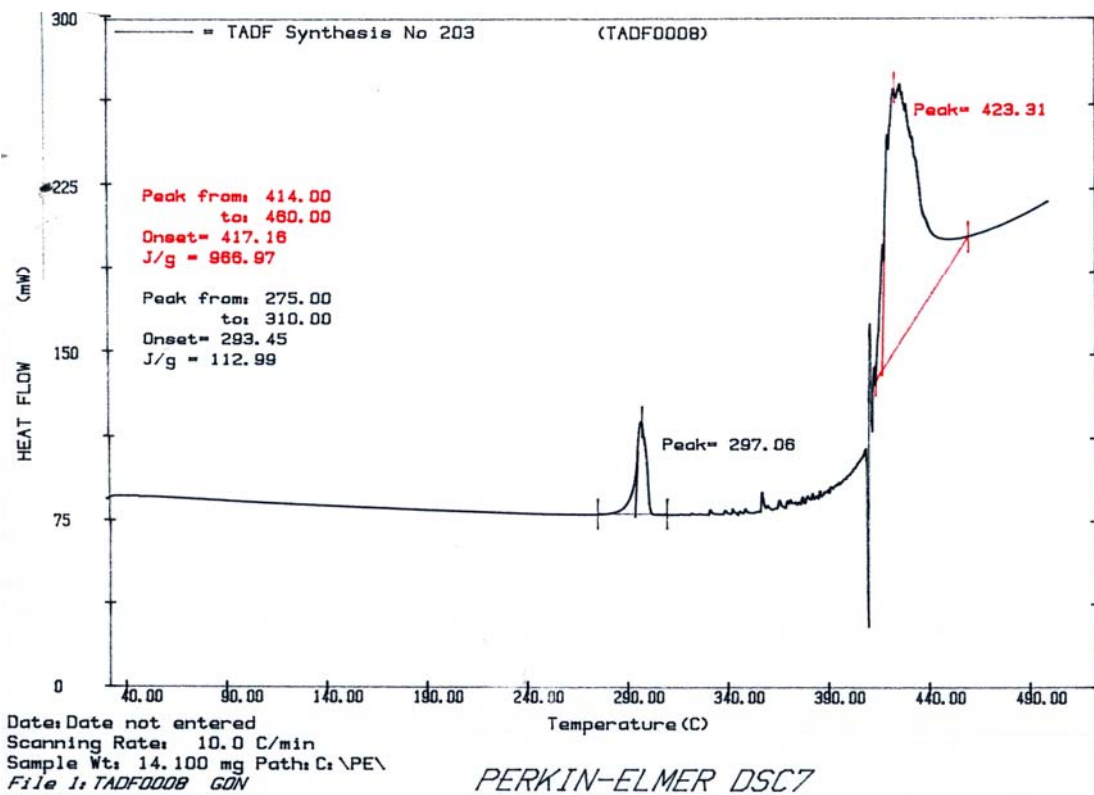
Figur 3.42 DSC termogram av TADFIW syntese 189.



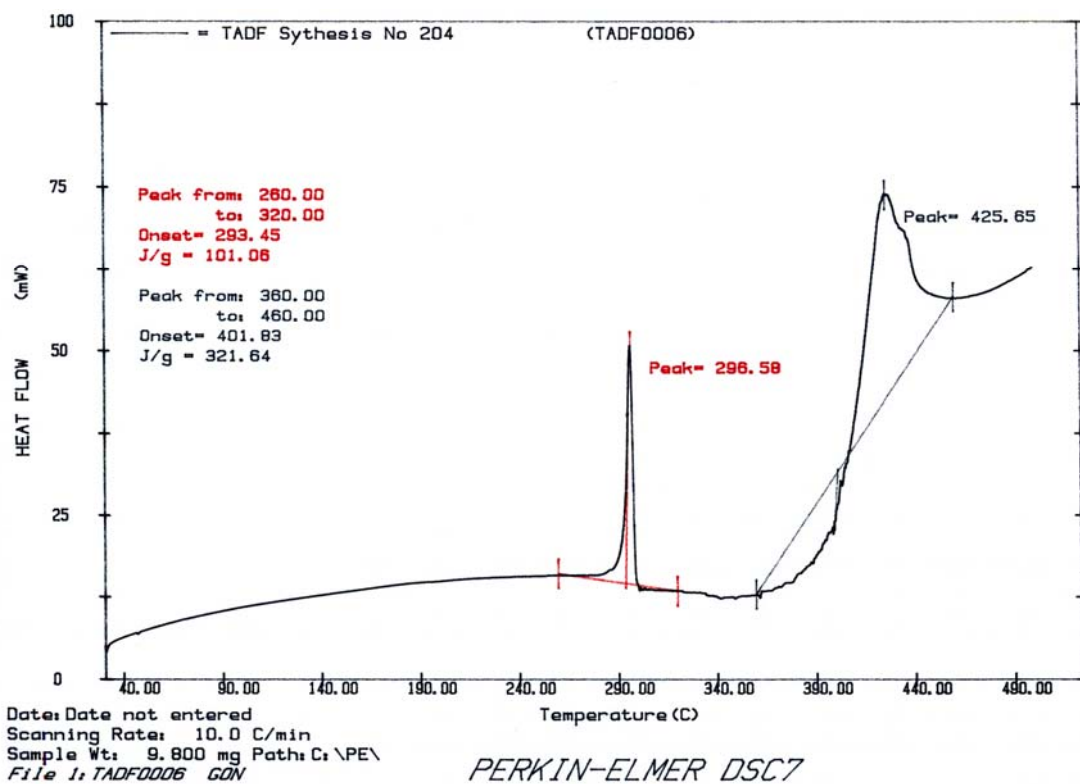
Figur 3.43 Temperatur og hydrogenforbruk for syntese 190 av TADFIW fra TADBIW.



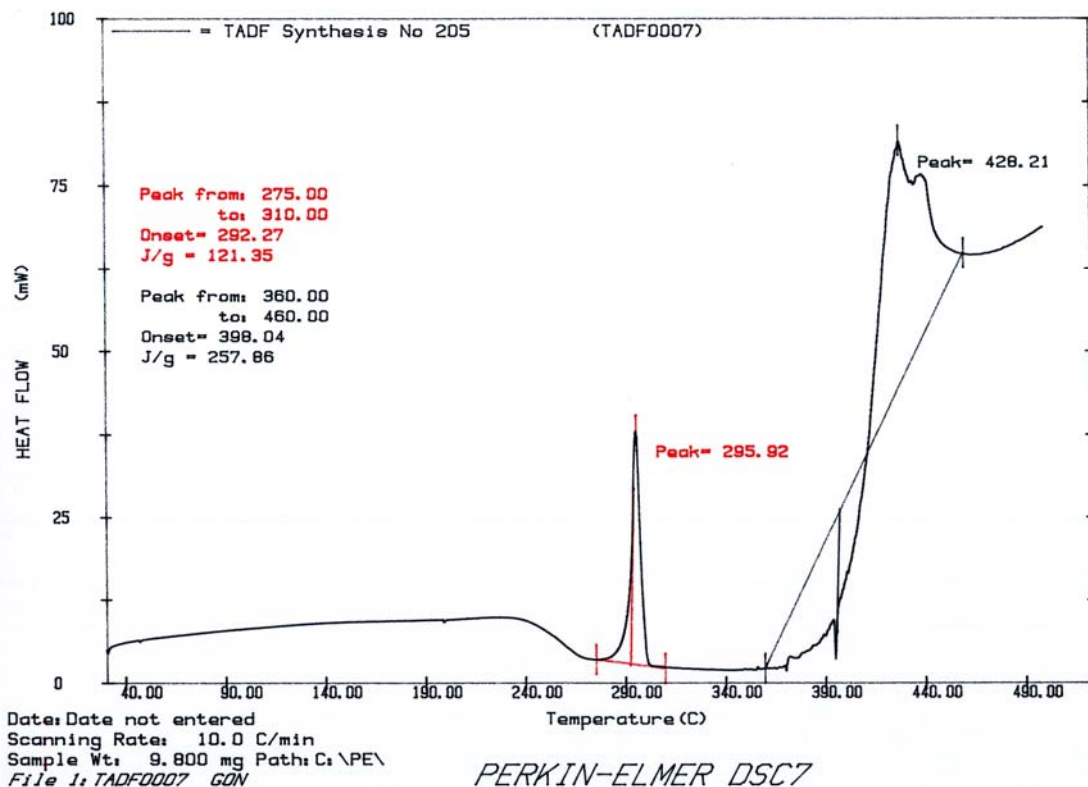
Figur 3.44 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 190.



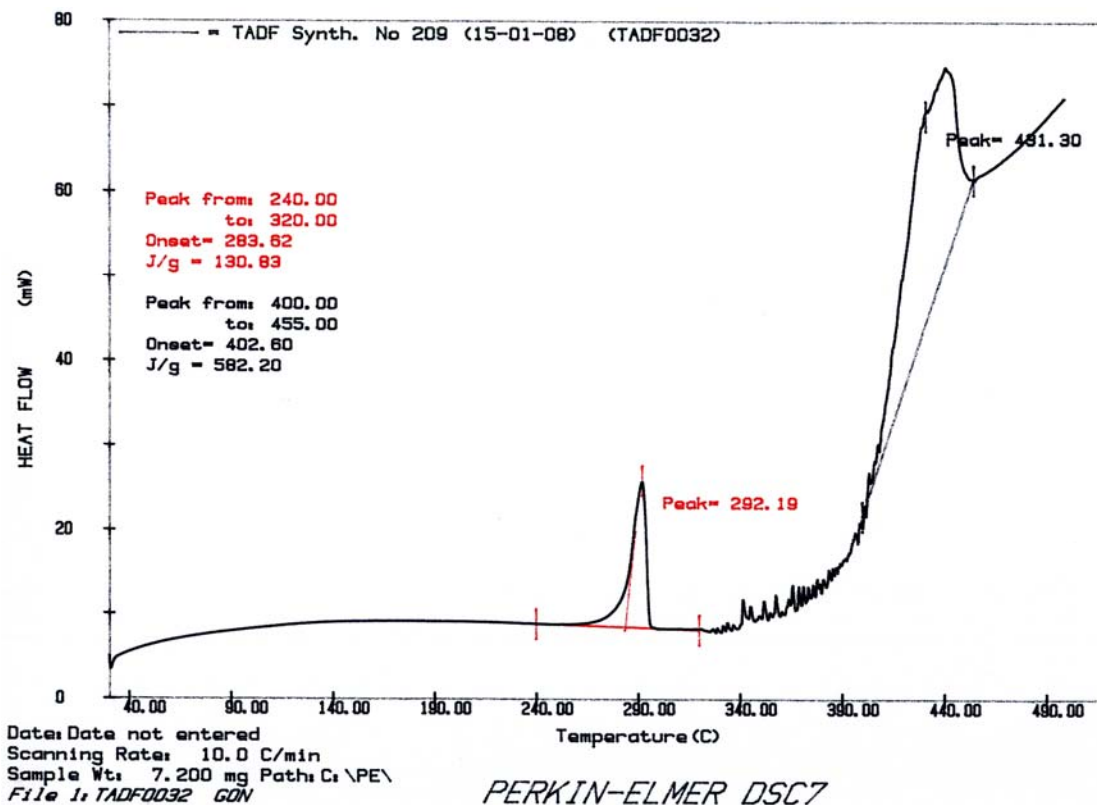
Figur 3.45 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 203.



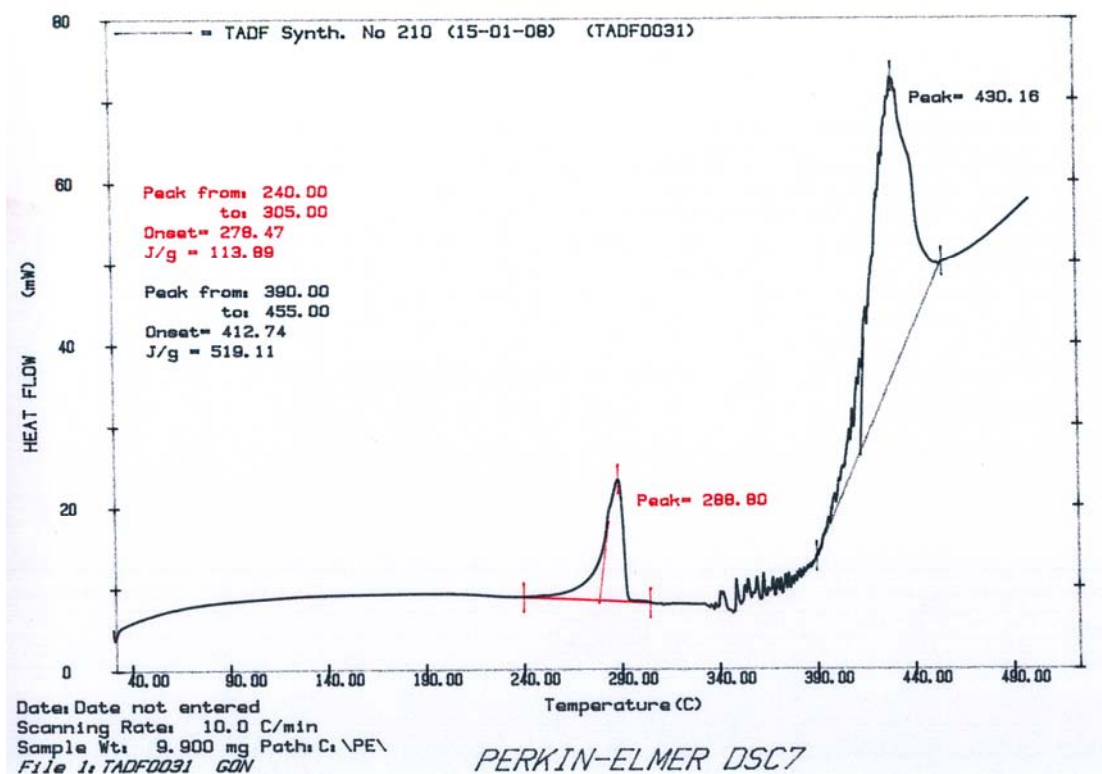
Figur 3.46 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 204.



Figur 3.47 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 205.



Figur 3.48 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 209.



Figur 3.49 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 210.

Dato	Syntese Nr.	TADBIW (g)	Maursyre (g)	Katalysator (g)	H ₂ forbruk (psi) ¹	Utbytte TADFIW *		
						(g)	(mol)	(%)
17/8-07	179	400.11 g (152-160)	459.75	16.39	131	195.97	0.4995	43.62
15/8-07	180	440.90 (161-171)	584.06	17.81	164.5	223.68	0.5701	40.74
31/8-07	187	534.46 (172,173,174, 177)	566.61	20.16	162	246.58	0.6284	
3/9-07	188	535,22 (175,176,181)	500.00	21.99	158	232.88	0.5935	51.95
4/9-07	189	340.74	363.73	14.61	98.5	162.72	0.4147	
26/9-07	190	711.12 (183,184,185,186)	814.38	25.56	203.5	283.00	0.7213	46.07
27/11-07	203	740.10	984.28	25.19	221	361.20	0.9206	60.43
29/11-07	204	739.54	921.91	28.02	219.5	375.82	0.9578	62.87
5/12-07	205	738.56	910.60	25.47	218.5	342.79	0.8736	57.35
7/1-08	209	376.61 (206+207)	420.18	15.11	117	144.35	0.3679	48.30
8/1-08	210	156.68	252.65	8.66	60	41.55	0.1059	
Totalt						2190.89		

¹ 1 psi=0.011 mol *Beregnet ut fra benyttet mengde HBIW

Tabell 3.6 Forbruk av råvarer og utbytte av TADFIW for noen synteser i 2-liter glassreaktor.

Tabell 3.6 oppsummerer betingelsene for de første oppskalerte syntesene av TADFIW gjennomført i 2-liters reaktor. Utbytte varierer noe men som tidligere nevnt er den store usikkerheten knyttet til hvor mye TADBIW som blir dannet i trinn 2.

Temperaturen i reaksjonsblandingen ble målt for 6 av syntesene i tabell 3.6 og viser at som for syntese 179 at økningen fra start til maksimum kun er 5-6 °C. Noe som kan tyde på at man kan hydrogenere mange kilo TADBIW ved rom temperatur før det blir kritisk med hensyn på oppvarming. Reaksjonen er kun moderat eksoterm.

I figurene 3.34-3.49 er det gitt DSC termogram fra alle syntesene i tabell 3.6 samt plot av temperaturen og hydrogenforbruk som funksjon av tiden fra start av hydrogeneringen for de 6 syntesene som den ble målt. DSC termogrammene viser et smeltepunkt som forventet og at samtlige produkt har en god renhet.

3.5 Avsluttende forsøk

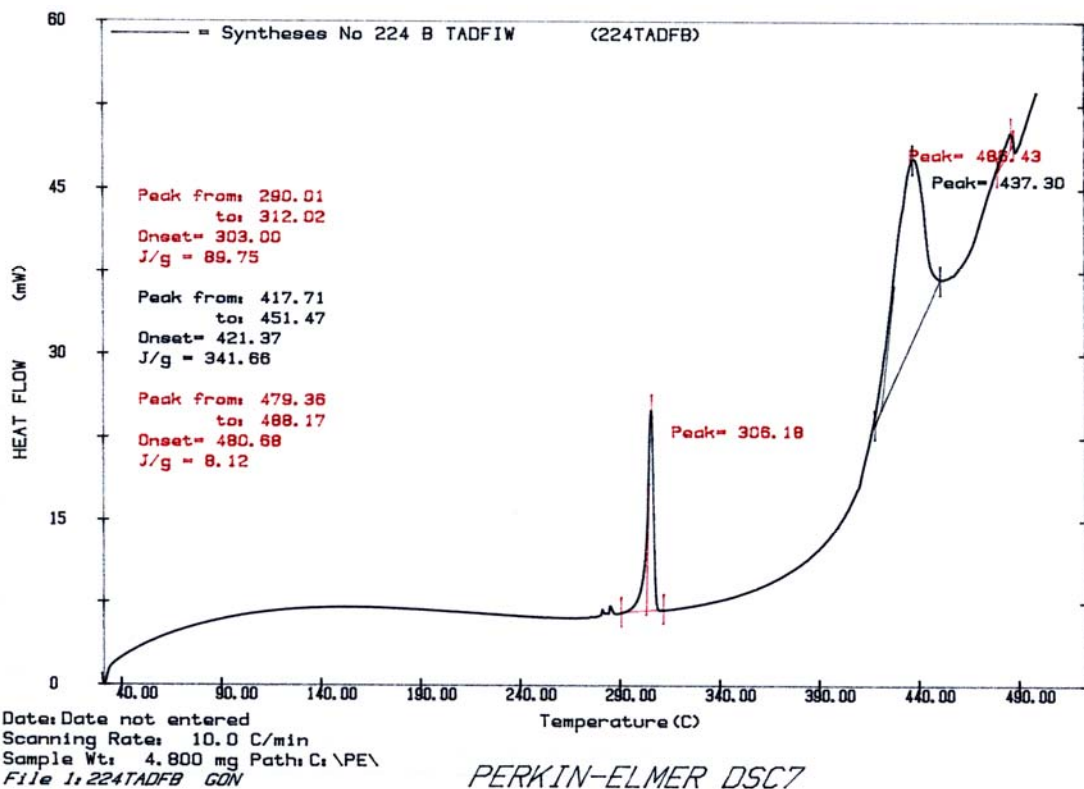
I tabell 3.7 er de avsluttende syntesene av TADFIW oppsummert. For majoriteten av syntesene har det vært benyttet utbytte fra 4 TADBIW synteser og resultatet er et relativt stabilt utbytte av TADFIW. Tabellen viser at der er en bedre sammenheng mellom forbruket av hydrogen og mengden isolert produkt enn mellom produkt og mengde TADBIW.

Dato	Syntese nr.	TADBIW (g)	Maursyre (g)	Katalysator (g)	H ₂ -forbruk (psi) ¹	Utbytte TADFIW *		
						(g)	(mol)	(%)
25/4-08	224	684.12 (211,212,215,216)	938.26	31.93	210	328.99	0.8385	54.87
28/4-08	225	664.20 (214,217,218,223)	929.89	27.71	202	318.18	0.8109	53.12
18/5-08	240	719.19 (213,219,220,221)	965.27	27.13	221	339.83	0.8661	56.71
19/5-08	241	717.30 (222,226,227,231)	983.95	26.42	213.5	301.85	0.7693	50.32
20/5-08	242	716.56 (228,229,230,232)	905.68	25.90	215	327.90	0.8357	54.68
24/5-08	243	716.08 (233,234,235,236)	922.19	27.69	219.5	338.01	0.8615	56.44
25/5-08	244	502.19 (237,238,239)	668.19	21.32	152	236.69	0.6032	52.70
4/6-08	245	109.98	272.17	11.92	47			
Totalt			Benyttet HBIW 7.309 kg eller 10.31mol			2191.45	5.5851	54.17

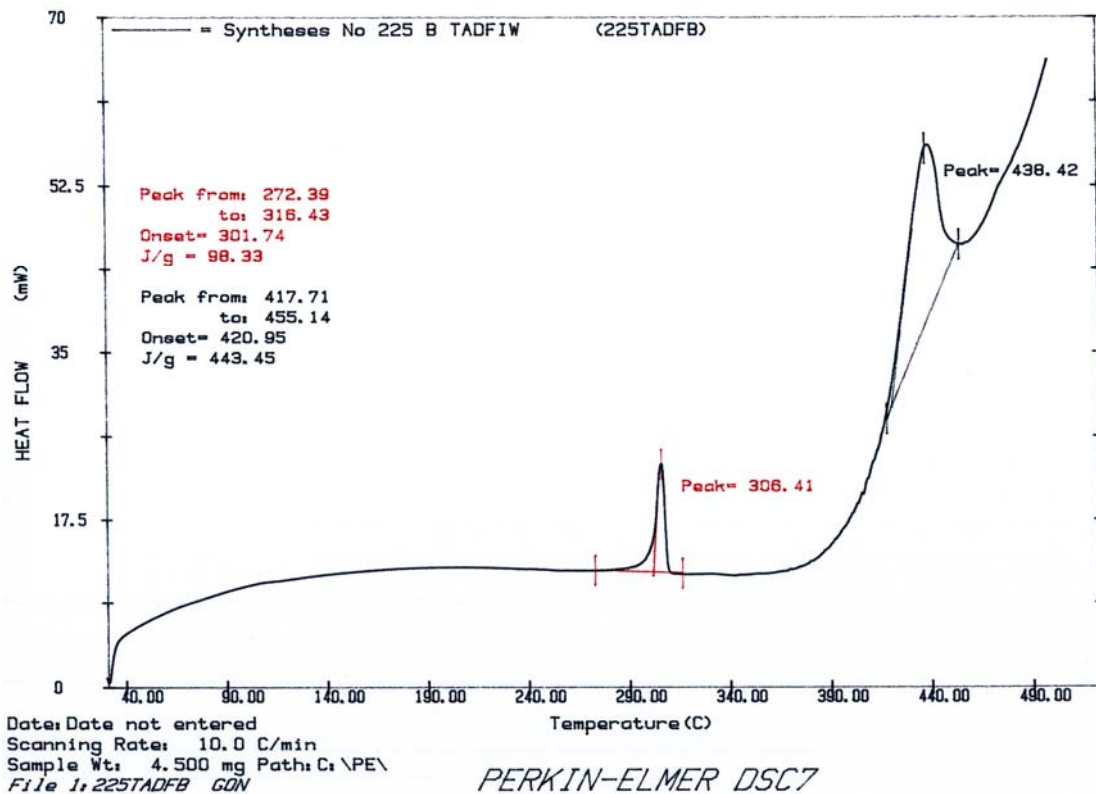
¹ 1 psi=0.011 mol *Beregnet ut fra benyttet mengde HBIW

Tabell 3.7 Benyttet mengde reagenser samt utbyttet for noen oppskalerte synteser av TADFIW.

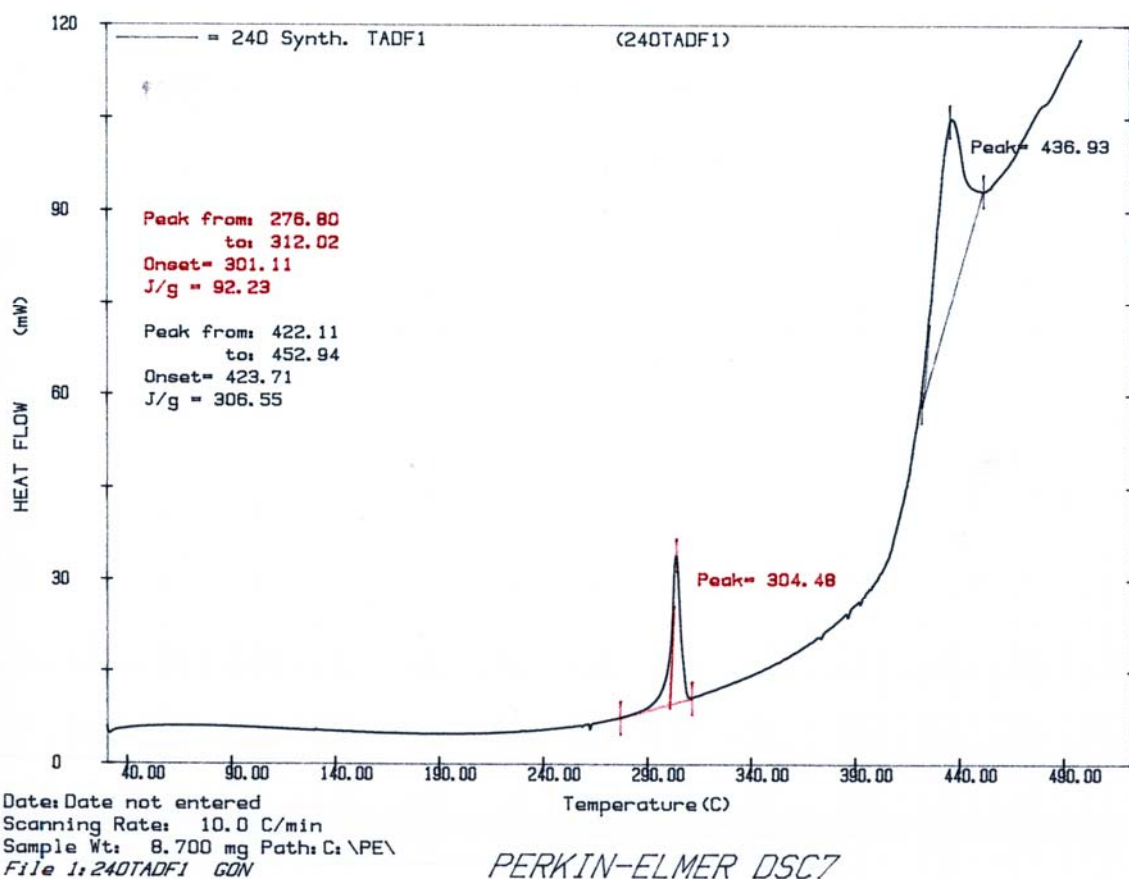
I figurene 3.50 til 3.56 er det gitt DSC termogram for samtlige produkter. For de fire første diagrammene er temperaturskalaen feil med 8-9 °C. Med andre ord ligger alle smeltepunktene 8-9 °C lavere enn tallet oppgitt på diagrammet. Derfor er det reelle smeltepunktet 296±2 °C for samtlige produkt i tabell 3.7



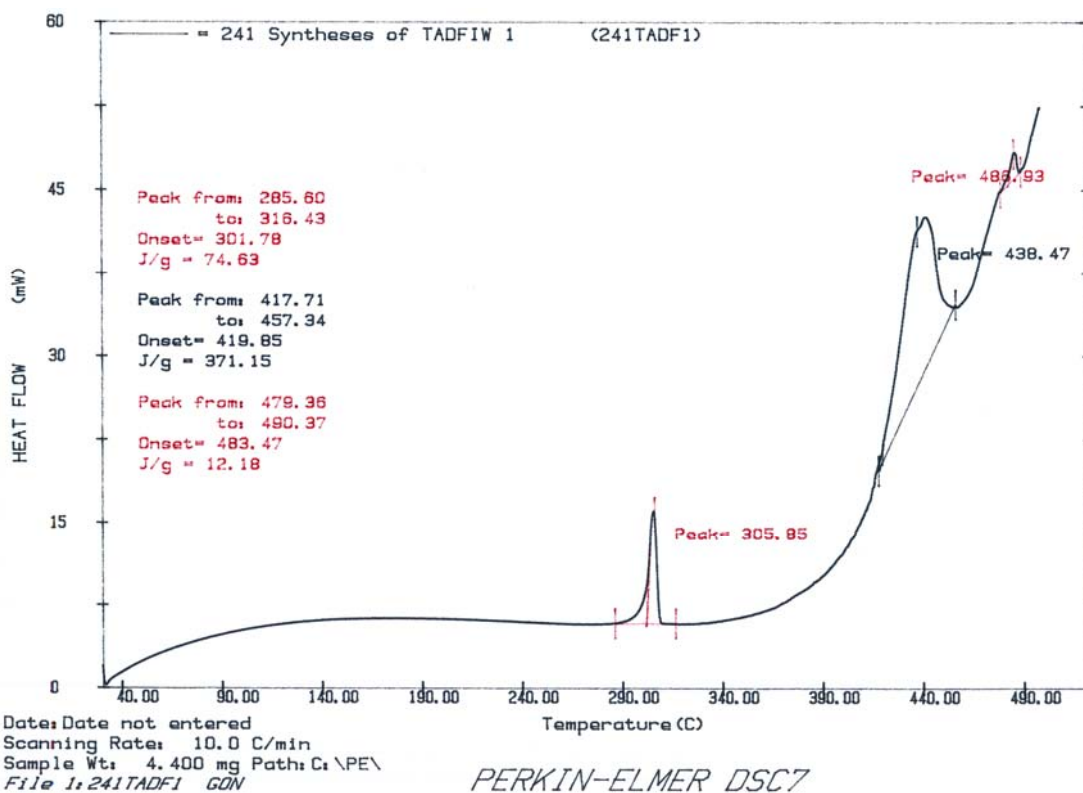
Figur 3.50 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 224.



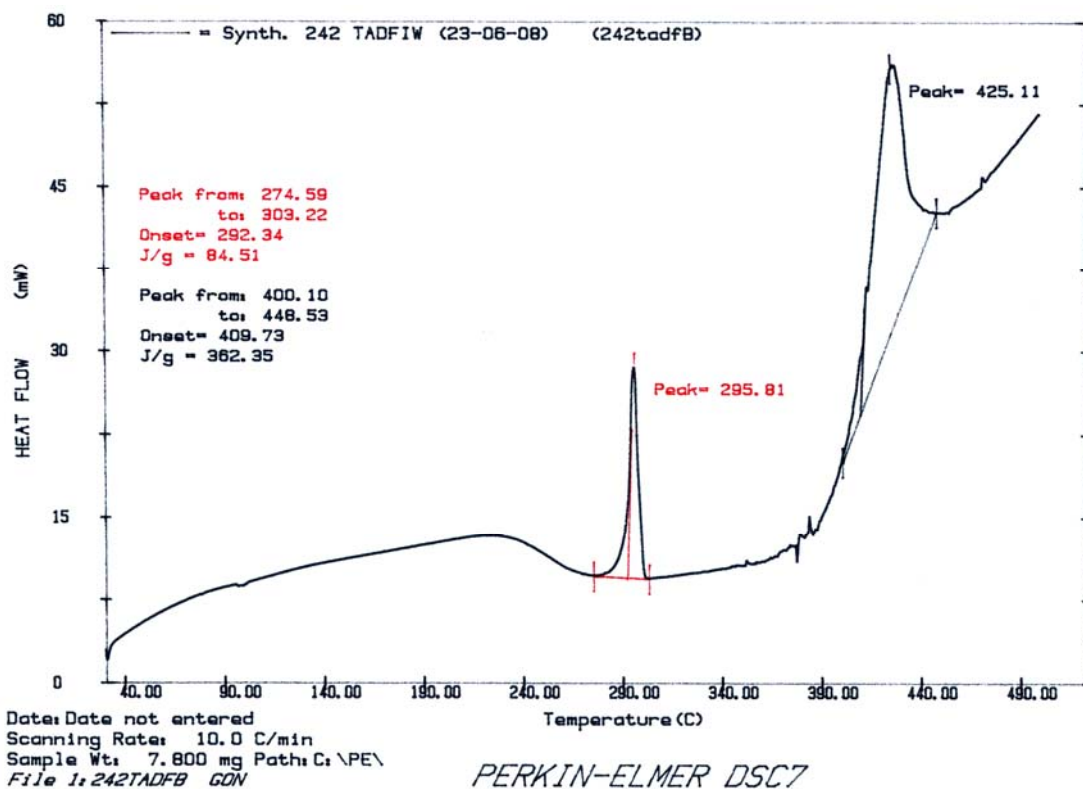
Figur 3.51 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 225.



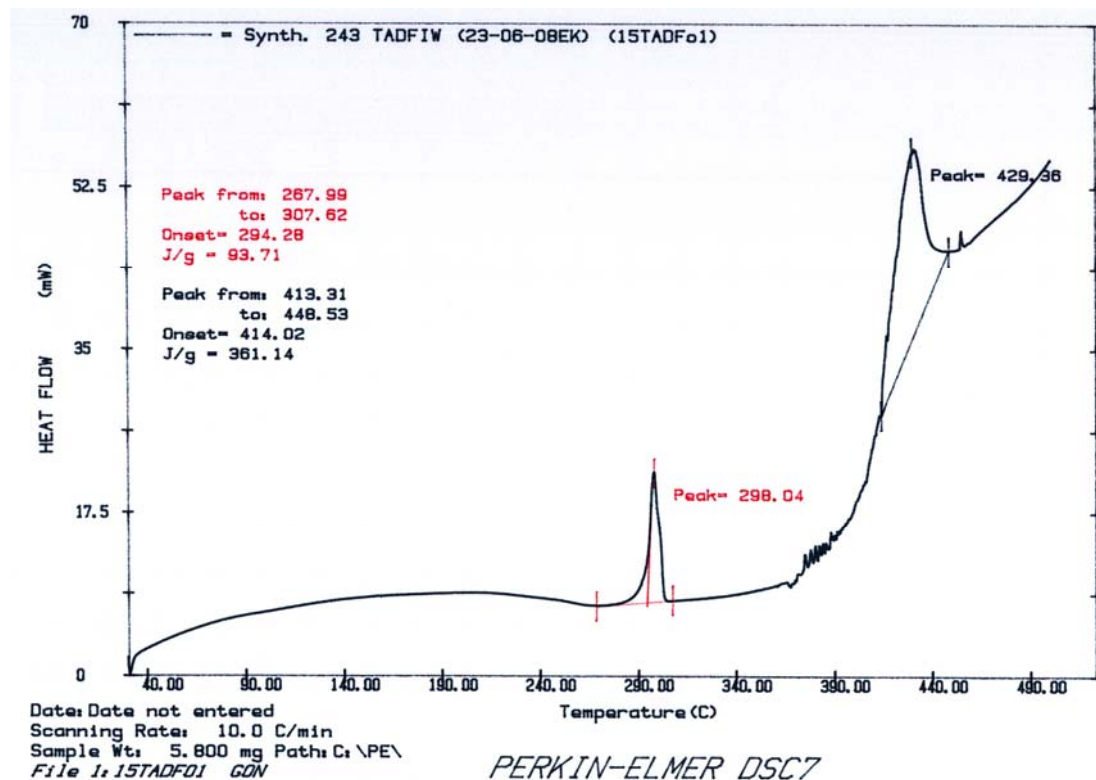
Figur 3.52 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 240.



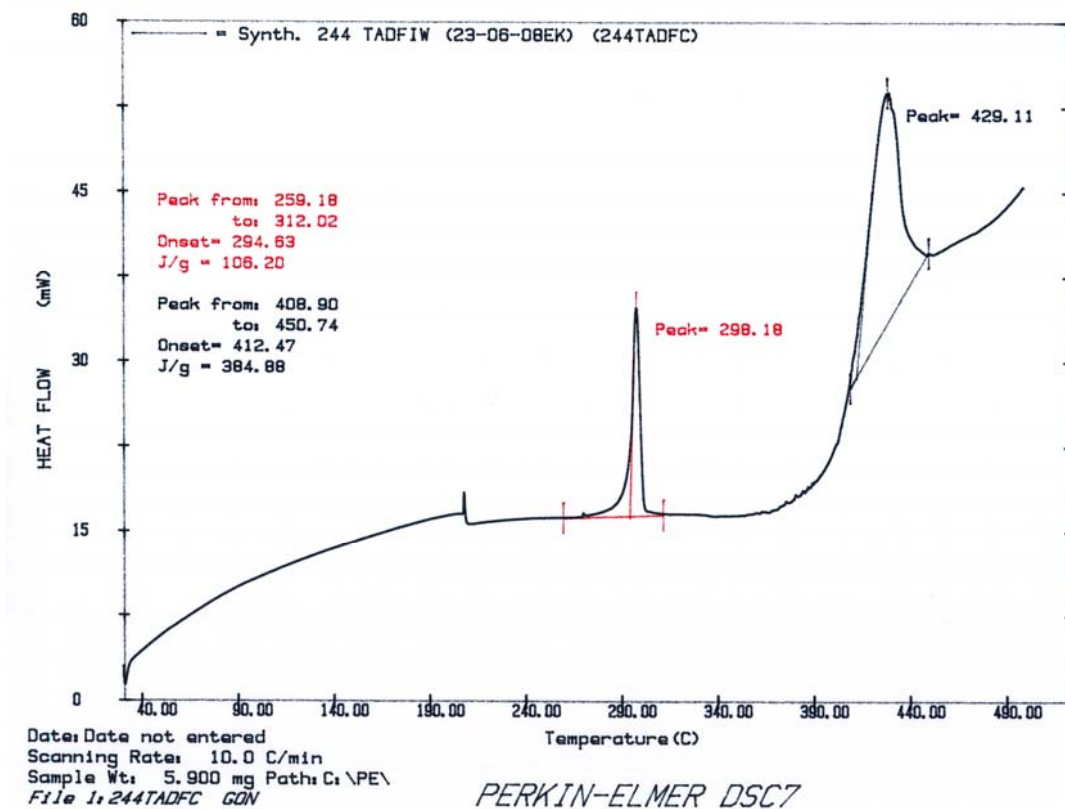
Figur 3.53 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 241.



Figur 3.54 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 242.



Figur 3.55 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 243.



Figur 3.56 DSC termogram av TADFIW produktet fra syntese 244.

Referanser

- 1) Arnold T. Nielsen. Caged Polynitramine Compound; US-A-5 693 794. patent granted Dec. 2. 1997. Filed Sep. 30. 1988.
- 2) Arnold T. Nielsen, Robin A. Nissan and David J. Vanderah, Clifford L. Coon, Richard D. Gilardi, Clifford F. George and Judith Flippen-Anderson (1990): Polyazapocyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 2. Formation of 2,4,6,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0⁵⁹.0^{3,11}]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines. *J. Org. Chem.* **55**. 1459-1466.
- 3) Gunnar Ove Nevstad: Syntese av HBIW – 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane. FFI-rapport 2008/02303.
- 4) Gunnar Ove Nevstad: Syntese av TADBIW – 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitane. FFI-rapport 2008/02328.
- 5) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials, EUCLID- CEPA 14-RTP14.10, DDP/FFI-WPR-04-01, 28 February 2004.
- 6) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. DDP/FFI-AR-04-01. 4 August 2004.
- 7) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. DDP/FFI-IR-05-01. 28 February 2005.
- 8) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. DDP/FFI-AR-05-01. 8 September 2005.
- 9) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. UEE-IR-05-01, 28 February 2005
- 10) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. DDP/FFI-WPR-06-02. 1 March 2006.
- 11) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. DDP/FFI-WPR-06-03. 28 August 2006.
- 12) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. DDP/FFI-IR-07-02. 18 February 2007.
- 13) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. CN/FFI-AR-07-04. 3 September 2007.
- 14) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials. EUCLID- CEPA 14-RTP14.10. CN/FFI-WPR-08-04. 12 March 2008.
- 15) Synthesis of Nitrocompounds for Use in Energetic Materials, EUCLID- CEPA 14-RTP14.10, CN/FFI-WPFR-08-05, 30 May 2008.

Appendix A Råvarer

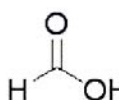
A.1 Maursyre

A.1.1 Egenskaper

© www.sigma-aldrich.com

06450 Formic acid

Fluka purum, ≥98.0% (T)



Molecular Formula	HCOOH
Molecular Weight	46.03
CAS Number	64-18-6
Beilstein Registry Number	1209246
MDL number	MFCD00003297
PubChem Substance ID	24845920
EG/EC Number	200-579-1

[Expand/Collapse All](#)

Price and Availability

Product Number	Your Price NOK	Available to Ship	Quantity	Actions
06450-250ML	113.71	29.08.2008 details...		
06450-1L	187.58	29.08.2008 details...		

Properties

vapor density	1.6 (vs air)
vapor pressure	44.8 mmHg (20 °C)
grade	purum
assay	≥98.0% (T)
autoignition temp.	1004 °F
expl. lim.	57 %
total impurities	~2% water
refractive index	<i>n</i> ₂₀ /D 1.370(lit.) <i>n</i> ₂₀ /D 1.371
bp	100-101 °C(lit.)
mp	8.2-8.4 °C(lit.)
density	1.22 g/mL at 25 °C(lit.)

References

Merck	<i>Merck</i> 13,4265
Beilstein	<i>Beil.</i> 2,IV,3
Fieser	<i>Fieser</i> 1,404 / <i>Fieser</i> 2,202 / <i>Fieser</i> 3,147 / <i>Fieser</i> 4,239 / <i>Fieser</i> 5,316 / <i>Fieser</i> 7,160 / <i>Fieser</i> 8,232 / <i>Fieser</i> 9,226 / <i>Fieser</i> 11,243 / <i>Fieser</i> 13,137
reference	<i>Corp MSDS</i> 1 (1), 1735:B / <i>FT-IR</i> 2 (1), 756:A / <i>FT-IR</i> 1 (1), 481:A / <i>IR-Spectra</i> (3), 284:A / <i>IR-Spectra</i> (2), 256:A / <i>NMR-Reference</i> 2 (1), 419:A / <i>RegBook</i> 1 (1), 533:A / <i>Sax</i> 6, 1453 / <i>Sigma FT-IR</i> 1 (1), 1394:A / <i>Structure Index</i> 1, 75:A:1 / <i>Vapor Phase</i> 3, 573:A

Safety

Hazard Codes	C
Risk Statements	35
Safety Statements	23-26-45
RIDADR	UN 1779 8/PG 2
WGK Germany	1
RTECS	LQ4900000
UEL	57.00%
LEL	18.00%
Flash Point(F)	118 °F
Flash Point(C)	48 °C

Figur App. 1 Egenskaper til maursyre gitt av Sigma-Aldrich.

A.1.2 HMS datablad

SIGMA-ALDRICH
Helse-, miljø- og sikkerhetsdatablad
Utskriftsdato: 08/AUG/2008
Revisjonsdato: 20/MAR/2007
Utgave 1.7
Forordning (EF) nr 1907/2006

1 - Identifikasjon av kjemikaliet og ansvarlig firma

Handelsnavn	Maursyre
Produktnr.	06450
Leverandør	Sigma-Aldrich Norway AS Tevlingveien 23 1081 Oslo Norge
Telefon	47 23 17 60 00
Faks	47 23 17 60 10
E-post adresse	eurtechserv@sial.com
Nødtelefon	Giftinformasjonssentralen 22 59 13 00

2 - Viktigste faremomenter

VIKTIGSTE FAREMOMENTER FOR HELSE OG MILJØ.
Sterkt etsende.

3 - Opplysninger om kjemisk sammensetning

Handelsnavn	CAS nr.	EC nr.	Annex I Indeksnr.
FORMIC ACID >=90% 00-0	64-18-6	200-579-1	607-001-
Formel	CH2O2		
Molekylvekt	46.03 AMU		
Synonymer	Acide formique (French) * Acido formico (Italian) * Ameisensäure (German) * Aminic acid* Formic acid (ACGIH:OSHA) * Formylic acid *Hydrogen carboxylic acid * Kwas metaniowy (Polish) * Kyselina mravenci (Czech) * Methanoic acid * Mierenzuur (Dutch) * RCRA waste number U123		

4 - Førstehjelpstiltak

INNÅNDING

Ved innånding, flytt straks den eksponerte til frisk luft. Ved åndedrettsstans, gi kunstig åndedrett. Ved pustevansker, gi oksygen.

HUDKONTAKT

Ved hudkontakt, skylle med mye vann i minst 15 minutter. Ta av forurensede klær og sko. Kontakt lege.

ØYEKONTAKT

Ved øyekontakt, skylle med mye vann i minst 15 minutter mens øyelokket løftes. Kontakt lege.

SVELGING

den Ved svelging, skylle munnen med vann forutsatt at
tilskadekomne ikke er bevisstløs. Kontakt lege.
Fremkall ikke brekning.

5 - Tiltak ved brannslukning

BRANNSLUKNINGSMIDLER

Egnet: Karbondioksid, pulver eller skum.

SPESIELLE FARER

Spesielle faremomenter: Ved brann dannes giftig røyk. Brennbar væske.

SPESIELT VERNEUTSTYR FOR BRANNMANNSKAP.

Bruk luftforsynt åndedrettsvern og verneklær for å unngå kontakt med hud og øyne.

6 - Tiltak ved utilsiktet utslipp

PERSONLIGE FORHOLDSREGLER VED LEKKASJE ELLER SØL

Evakuer området.

PERSONLIGE VERNETILTAK.

Bruk luftforsynt åndedrettsvern, gummistøvler og solide gummihandsker.

OPPRENSKNINGSMETODER

Dekk med tørr kalk eller natriumkarbonat, saml opp og oppbevar i en lukket beholder og videresend til avfallshåndtering. Ventilert og vask området etter at produktet er samlet opp.

7 - Håndtering og oppbevaring

HÅNTERING

Forholdsregler for sikker håndtering: Unngå innånding av damper. Unngå søl på klær, hud- og øyekontakt. Unngå langvarig eller gjentatt eksponering.

OPPBEVARING

Forholdsregler ved lagring: Hold beholderen tett lukket. Unngå varme og åpen ild. Myndighetenes retningslinjer og forskrifter for oppbevaring av brannfarlige varer skal nøye følges.

SPESIELLE BETINGELSER: Ventilert jevnlig. Kan utvikle trykk.

Åpnes forsiktig. Hygroskopisk.

8 - Eksponeringskontroll og personlig verneutstyr

PROSESSFORHOLD

Nøddusj og øyedusj anbefales. Må kun brukes i avtrekkskap.

GENERELLE HYGIENISKE RUTINER

Vask tilsølt tøy før det brukes igjen. Kast tilsølte sko. Vask grundig etter bruk.

GRENSEVERDIER

Land	Kilde	Type	Verdi
Polen		NDS	5 MG/M3
Polen		NDSch	15 MG/M3
Polen		NDSP -	

GRENSEVERDIER-DANMARK

Kilde	Type	Verdi
-------	------	-------

	AN	TWA	9 mg/m ³ 5 ppm
GRENSEVERDIER-TYSKLAND			
	Kilde	Type	Verdi
	TRGS	AN	9 mg/m ³ 5 ppm
Merknader: =1=			
ADMINISTRATIVE NORMER - NORGE			
	Kilde	Type	Verdi
		AN	9 mg/m ³ 5 ppm
GRENSEVERDIER-SVERIGE			
	Kilde	Type	Verdi
		LLV	(nivå) 5 mg/m ³ 3 ppm
GRENSEVERDIER-SVEITS			
	Kilde	Type	Verdi
	AN	AN	9.5 mg/m ³ 5 ppm
Merknader: C*			
GRENSEVERDIER-STORBRITANIA			
	Kilde	Type	Verdi
	AN	AN	9.6 mg/m ³ 5 ppm

PERSONLIG VERNEUTSTYR

Åndedrettsvern: Bruk åndedrettsvern og komponenter som er testet og godkjent etter standarder som NIOSH (US) or CEN (EU). Når risikovurdering viser at åndedrettsvern med filterapparat er hensiktsmessig, bruk helmaske med kombinasjonsfilter eller type ABEK-filter (EN 14387) som støtte til eksterne ventilasjonssystemer. Dersom åndedrettsvern er den eneste beskyttelsen, bruk luftforsynt åndedrettsvern med helmaske. Arbeidshansker: Bruk kjemikalieresistente vernehansker. Øyevern: Kjemiske vernebriller. Spesielle vernetiltak: Ansiktsskjerm (minst 20 cm

stort).

9 - Fysiske og kjemiske egenskaper

Fysikalsk tilstand	Form/konsistens:	Væske
Farge:	Fargeløs	
Egenskaper trykk	Verdi	Ved temperatur eller
pH	2.2	20°C Konsentrasjon: 2.2 g/l
Kokepunkt (intervall)	100.8 °C	760 mmHg
Smeltepunkt (intervall)	8.5 °C	
Flammepunkt kopp	48 °C	Metode: Lukket
Brennbarhet	Ikke tilgjengelig	
Selvantennelsestemperatur	540 °C	
Oksiderende egenskaper	Ikke tilgjengelig	
Eksplorative egenskaper	Ikke tilgjengelig	
Eksplasjonsgrenser	Nedre: 18 % Øvre: 57 %	
Damptrykk	44.8 mmHg 20 °C	

Tetthet (g/m ³)	1.2 g/cm ³	
Fordelingskoeffisient		
log Kow	Log Kow: - 0.540	
Viskositet	0.002 Pas 20 °C	
Damptetthet	1.6 g/l	
Mettet dampkonsentrasjon	Ikke tilgjengelig	
Fordampningshastighet	Ikke tilgjengelig	
Bulktetthet	Ikke tilgjengelig	
Dekomponeringstemperatur	Ikke tilgjengelig	
Innhold av løsningsmiddel	Ikke tilgjengelig	
Vanninnhold	Ikke tilgjengelig	
Overflatespenning	38 mN/m	15 °C
Ledningsevne	Ikke tilgjengelig	
Diverse data	Ikke tilgjengelig	
Løselighet	Løselighet i vann: Blandbar.	
Andre løsningsmidler:	GLYCEROL VERY SOLUBLE IN ACETONE MISCIBLE WITH	

10 - Stabilitet og reaktivitet

STABILITET

Stabilitetsforhold: Stabil.

Forhold som bør unngås: Fuktighet

Materialer som bør unngås: Sterke oksidasjonsmidler, Sterke baser, Finpulveriserte metaller.

FARLIGE NEDBRYTNINGSPRODUKTER

Farlige nedbrytningsprodukter: Karbonmonoksid, karbondioksid.

FARLIG POLYMERISERING

Farlig polymerisering: Vil ikke forekomme.

11 - Opplysninger om helsefare

RTECS-NR.: LQ4900000

AKUTT TOKSISITET

LDLO

Oral

Kvinne

2.44 mg/kg

Merknader: Vaskulært: Sjokk. Blod: Annen hemolyse med eller uten anemi. Ernærings- og brutto metabolisme: Endringer i: Metabolsk acidose.

LD50

Oral

Rotte

1100 mg/kg

Merknader: Atferd: Søvnighet (generelt nedsatt aktivitet). Lunger, brystkasse eller åndedrett: Dyspne

LC50

Innånding.

Rotte

15,000 mg/m³

15M

Merknader: Atferd: Søvnighet (generelt nedsatt aktivitet).Lunger, brystkasse eller åndedrett: Dyspne

LD50
Oral
Mus
700 mg/kg
Merknader: Atferd: Søvnighet (generelt nedsatt aktivitet). Lunger, brystkasse eller åndedrett:
Dyspne

LC50
Innånding.
Mus
6,200 mg/m³
15M
Merknader: Atferd: Søvnighet (generelt nedsatt aktivitet).Lunger, brystkasse eller åndedrett:
Dyspne
LD50
Intraperitoneal
Mus
940 MG/KG

LD50
Intravenøs
Mus
145 MG/KG

LD50
Oral
Hund
4000 mg/kg

RTECS IRRITASJONSDATA

Hud
Kanin
Merknader: Sterk irriterende effekt

Hud
Kanin
610 mg
Merknader: Åpen irritasjonstest

Øyne
Kanin
122 mg
Merknader: Sterk irriterende effekt

SENSIBILISERING

Sensibilisering: Langvarig eller gjentatt eksponering kan forårsake allergiske reaksjoner hos spesielt følsomme personer.

SYMPTOMER PÅ EKSPONERING

Symptomer på eksponering kan være brennende følelse, hoste, pipende åndedrett, strupekatarr, kortpustethet, hodepine, kvalme og oppkast. Innånding kan forårsake kramper, inflammasjon og ødem i strupehodet og bronkiene, kjemisk lungebetennelse og lungeødem. Stoffet er ekstremt ødeleggende for slimhinner, øvre luftveier, øyne og hud.

OPPTAKSVEI

Hudkontakt: Forårsaker etseskader.

Hudabsorpsjon: Kan være farlig ved hudkontakt.
Øyekontakt: Forårsaker etseskader.
Innånding: Stoffet er ekstremt skadelig for slimhinner og øvre luftveier. Kan være farlig ved innånding.
Svelging: Kan være farlig ved svelging.

MÅLORGAN

Lever. Sentralnervesystem. Blod. Nyrer.

KRONISK EKSPONERING - ARVESTOFFSKADELIG STOFF

Menneske
10 MMOL/L
Celletype: lymfosytt
Søsterkromatidutbytting.

Hamster
10 MMOL/L
Celletype: eggstokk
Cytogenetisk analyse

12 - Opplysninger om miljøfare

NEDBRYTBARHET

Nedbrytbarhet: > 90 %

ØKOTOKSIKOLOGISKE EFFEKTER

Testtype: EC50 Alger
Tid: 72 h
Verdi: 26.9 mg/l

Testtype: EC50 Daphnia
Art: Daphnia magna
Tid: 48 h
Verdi: 34.2 mg/l

Testtype: LC50 Fisk
Art: Leuciscus idus
Tid: 96 h
Verdi: 46.0 - 100.0 mg/l

ØVRIGE MILJØOPPLYSNINGER

BOD5: 8.6 %
COD: 34.8 %

13 - Fjerning av kjemikalieavfall

AVFALLSHÅNTERING

Kontakt en godkjent behandlings- eller mottaksstasjon for farlig avfall for destruksjon av dette materialet. Overhold alle statlige, kommunale og lokale miljøbestemmelser. Dette brennbare materialet kan brennes i en kjemisk forbrenningsovn utstyrt med etterbrenningskammer og skrubber.

14 - Opplysninger om transport

RID/ADR

UN nr.: 1779
Klasse: 8
PG: II
Subrisk: 3
Proper Shipping Name (int. nasj.): Formic acid

IMDG

UN nr.: 1779

Klasse: 8
PG: II
Subrisk: 3
Proper Shipping Name (int. nasj.): Formic acid
Forurensar akvatisk miljø: Nei
Forurensar sterkt akvatisk miljø: Nei

IATA

UN nr.: 1779
Klasse: 8
PG: II
Subrisk: 3
Proper Shipping Name (int. nasj.): Formic acid
Innånding forpakkingsgruppe I: Nei

15 - Opplysninger om lover og forskrifter

KLASSIFISERING OG MERKING I HENHOLD TIL EU-DIREKTIVER

ANNEX I INDEKSNR.: 607-001-00-0

NOTE: B

FAREMOMENTER: C

Etsende

RISIKOSETNINGER: 35

Sterkt etsende.

SIKKERHETSSETNINGER: 23-26-45

Unngå innånding av damp. Får man stoffet i øynene, skylld straks grundig med store mengder vann og kontakt lege. Ved uhell eller illebefinnende, kontakt lege øyeblikkelig (vis etiketten om mulig).

SPESIFIKK INFORMASJON FOR ET LAND

Tyskland

WGK: 1

ID-nummer: 210

KBwS-Beslutning

NORGE

Deklarasjonsnummer: 67085

16 - Andre opplysninger av betydning for helse, miljø og sikkerhet

GARANTI

Informasjonen over antas å være korrekt, men inkluderer ikke nødvendigvis all informasjon om stoffet og skal derfor bare brukes som veiledning. Sigma-Aldrich Inc. skal ikke bli holdt ansvarlig for noen som helst skade som følge av håndtering eller kontakt med produktet over. Se baksiden på fakturaen eller pakkseddelen for ytterligere betingelser for salg. Copyright 2008 Sigma-Aldrich Co. Det er kun tillatt å lage ubegrenset papirkopier til internt bruk.

ANVENDELSE/REFERANSER

Kun til forskning og analyse. Ikke til medisinsk bruk, husholdning eller annet bruk. Forskrift om klassifisering, merking m.v. av farlige kjemikalier, Statens forurensningstilsyn, Direktoratet for arbeidstilsynet, Direktoratet for brann og eksplosjonsvern, Oljedirektoratet, Produktregisteret.