

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 697 385 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**21.02.1996 Patentblatt 1996/08**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C06B 41/00**, C06B 25/34,  
C07D 213/89

(21) Anmeldenummer: **95110885.1**

(22) Anmeldetag: **12.07.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB GR IT LI SE**

(30) Priorität: **12.07.1994 DE 4424088**

(71) Anmelder:  
**DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT**  
**D-53840 Troisdorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Fiederling, Nikolaus, Dr.**  
**D-51375 Leverkusen (DE)**  
• **Ruloff, Cornelius, Dr.**  
**D-50931 Köln (DE)**

(54) **Metallkomplex-Verbindungen**

(57) Die Erfindung betrifft neue Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Me}(\text{DADPyOx})_x$ , worin Me für ein Übergangsmetallion, DADPyOx für

2,6-Diamino-3,5-dinitro-pyridin-1-oxid und x für 1, 2, 3 oder 4 steht, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

**EP 0 697 385 A1**

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Me}(\text{DAD-PyOx})_x$ , worin Me für ein Übergangsmetallion und x für 1, 2, 3 oder 4 steht, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung.

Unfälle mit Waffen und Waffensystemen, die auf die Empfindlichkeit der Explosivstoffe zurückzuführen waren, haben die Suche nach unempfindlichen, aber dennoch leistungsstarken Sprengstoffen in den letzten Jahren verstärken lassen. Während im Rahmen des LoVA-Konzepts ("Low Vulnerable Ammunition") dabei die Suche nach unempfindlichen Waffensystemen im Vordergrund steht, werden im Rahmen eines Teilaspektes dieses Konzeptes sogenannte IHE ("Insensitive High Explosive") erforscht. Zur Realisierung dieses Teilaspektes werden dabei im wesentlichen zwei Wege beschritten:

a) gezielte Synthese neuer, energiereicher, insensitiver Verbindungen;

b) Phlegmatisierung möglichst energiereicher, sensibler Explosivstoffe; beispielsweise Einbinden von RDX, HMX in Wachs oder Kunststoff-Matrices.

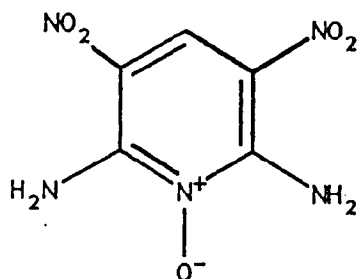
Die gezielte Herstellung energiereicher, insensitiver Explosivstoffe ist häufig nur über komplizierte, mit geringen Ausbeuten ablaufenden und damit teuren Synthesewegen möglich. Verbindungen, die auf diese Weise hergestellt werden, sind daher im allgemeinen von geringer wirtschaftlicher Bedeutung. Vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt her bietet zwar die Phlegmatisierung bekannter, auch in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung einschätzbarer, energiereicher Explosivstoffe Vorteile, doch ist sie auf der anderen Seite mit allen bekannten Problemen von Mehrphasensystemen wie beispielsweise Grenzflächenproblemen, Homogenität u.a. behaftet und erfordert oftmals einen erheblichen technischen Aufwand.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, auf einfache Weise neue Verbindungen bereitzustellen, die u.a. als insensitive, energiereiche Explosivstoffe Verwendung finden können.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch Verbindungen gemäß Anspruch 1, die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 5 hergestellt werden können. Durch die Komplexierung bestimmter Liganden mit bestimmten Komplexbildnern ändert sich die elektronische Umgebung der Ausgangssubstanz; Bindungskräfte lassen sich auf diese Weise variieren. Eine Variation der Bindungskräfte bedingt auf der anderen Seite aber auch eine Eigenschaftsveränderung der Ausgangssubstanz. In diesem Zusammenhang sei auf das System Cyclopentadien/Ferrocen verwiesen. Während Cyclopentadien einen Siedepunkt von 40 °C hat, zersetzt sich dessen Komplexverbindung mit Fe(II), das Ferrocen, erst oberhalb von 500 °C.

Von entscheidender Bedeutung für die erfindungsgemäße Lösung ist die Wahl bestimmter Ausgangsverbindungen, die aufgrund ihrer Struktur als Liganden für komplexbildende Metalle dienen können. Nur bei der Auswahl bestimmter Liganden läßt sich das erfindungsgemäße Ziel, neue, insensitive, energiereiche Explosivstoffe bereitzustellen, auch erreichen. Aminonitroguanidin (ANQ) läßt sich zwar mit dem Komplexbildner  $\text{Cu}^{2+}$  zum Kupfer-bis-Aminonitroguanidin-nitrat umsetzen, doch zersetzt sich der Komplex bereits bei ca. 90 °C, während die Ausgangsverbindung, das ANQ, sich erst bei 184 °C zersetzt.

Erfindungsgemäß wurde das 2,6-Diamino-3,5-dinitro-pyridin-1-oxid, im folgenden DADPyOx genannt, ausgewählt und komplexiert. DADPyOx kann beispielsweise durch Dinitrierung des 2,6-Diaminopyridins und anschließender Oxidation des entstandenen 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridins mit Wasserstoffperoxid hergestellt werden. DADPyOx stellt einen Explosivstoff dar, der energiereich und relativ temperaturstabil ist (vgl. DE-OS 39 20 336). Aufgrund seiner Struktur



läßt sich DADPyOx mit Übergangsmetallionen komplexieren. Als Übergangsmetalle werden Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Silber oder Zink in ihren jeweils möglichen Oxidationsstufen eingesetzt.

Die Herstellung der neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in der Weise, daß DADPyOx in einem geeigneten Suspensionsmittel, beispielsweise Eisessig, Dimethylformamid oder Wasser, besonders bevorzugt in Eisessig suspendiert und das entsprechende Übergangsmetallsalz, beispielsweise das entsprechende Chlorid, Sulfat, Carbonat

oder Nitrat, vorzugsweise das entsprechende Übergangsmetallnitrat in fester Form portionsweise zugegeben wird. Gegebenenfalls kann die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt werden. Im Hinblick auf möglichst optimale Ausbeuten werden stöchiometrische Mengen der Reaktionspartner bevorzugt. Als Anhaltspunkt für die einzusetzende Menge an Suspensionsmittel kann gelten: 100 ml Suspensionsmittel pro 1 g DADPyOx. Falls erforderlich, wird eine eventuell gebildete Säure neutralisiert. Nach Beendigung der Reaktion wird der entstandene Feststoff abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Auf diese Weise war es überraschenderweise möglich, neue, insensitive, energiereiche Verbindungen der Formel  $\text{Me}(\text{DADPyOx})_x$  bereitzustellen. Hierbei steht Me für Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Silber oder Zink in ihren jeweils möglichen Oxidationsstufen und x für 1, 2, 3 oder 4. Die neuen Verbindungen sind äußerst temperaturstabil, während die für einen energiereichen Explosivstoff entscheidenden anderen Eigenschaften im wesentlichen nicht nachteilig beeinflusst werden. Dies ist umso überraschender, als im allgemeinen Metallionenzusätze bei Explosivstoffen als Ballast betrachtet werden, die eine wesentliche Verringerung der Detonationsgeschwindigkeit erwarten lassen. Überraschenderweise werden erfindungsgemäß Verbindungen erhalten, die unter gleichen Meßbedingungen Detonationsgeschwindigkeiten in etwa gleicher Größenordnung wie die der Ausgangsverbindung aufweisen.

Die neuen Verbindungen sind in ihren mechanischen Eigenschaften denen von TNT vergleichbar. Für die erfindungsgemäßen Verbindungen  $\text{Ni}(\text{DADPyOx})_2$  und  $\text{Cu}(\text{DADPyOx})_2$  ergaben sich die in der Tabelle I angegebenen Werte:

Tabelle I

|                               | Schlag- | Reibempfindlichkeit |
|-------------------------------|---------|---------------------|
| $\text{Cu}(\text{DADPyOx})_2$ | 15 J    | > 360 N             |
| $\text{Ni}(\text{DADPyOx})_2$ | 15 J    | 240 N               |
| DADPyOx                       | 15 J    | > 360 N             |
| TNT                           | 15 J    | > 360 N             |

Die überraschend hohe Temperaturstabilität zeigt Tabelle II:

Tabelle II:

|                               | Zersetzungspunkt |
|-------------------------------|------------------|
| $\text{Cu}(\text{DADPyOx})_2$ | 364 °C           |
| $\text{Ni}(\text{DADPyOx})_2$ | 370 °C           |
| DADPyOx                       | 355 °C           |
| TNT                           | 300 °C           |

Die Detonationsfähigkeit wurde im sogenannten "Grenzinitialtest" (H. Jobelius, H. Zöllner; 22. Int. Jahrestagung des Fraunhoferinstitutes f. Treibmittel- und Explosivstoffe, ICT, Karlsruhe; (1991), Seite 79-1 bis 79-13) bestimmt. Dabei wurden in einem Standard-Kapselaufbau, mit Kapseldurchmessern von 7 bis 8 mm, zwischen 50 und 100 mg der zu testenden Substanz mit verschiedenen Mengen Bleiazid überschichtet und initiiert. Als Nachweis einer Detonation wurde der Durchschlag durch eine Bleiplatte verwendet. Als Vergleichssubstanzen wurden PETN, Tetryl und HMX verwendet. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle III. Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Verbindungen, wie sich im Grenzinitialtest zeigen ließ, bereits in relativ geringen Durchmessern detonationsfähig.

Tabelle III:

|                               | Grenzinitial |
|-------------------------------|--------------|
| $\text{Cu}(\text{DADPyOx})_2$ | 30 mg        |
| $\text{Ni}(\text{DADPyOx})_2$ | 20 mg        |
| PETN                          | 10 mg        |
| Tetryl                        | 20 mg        |
| HMX                           | 40 mg        |

Die ungefähre Detonationsgeschwindigkeit wurde im Labormaßstab mit einem einfachen Versuchsaufbau mit SIP-Druckaufnehmern ("Stoßwelleninduzierte Polarisation") (F.E. Allison; J.Appl.Phys. **36** (1965), 211; GE. Hauver; J.Appl.Phys. **36** (1966), 2113) durchgeführt. Das gewählte Verfahren bietet den Vorteil, daß es bereits mit Substanzmengen bis zu 2 g durchzuführen ist. Neben dem Nachweis der Detonationsfähigkeit und einer Abschätzung der De-

tonationsgeschwindigkeit läßt sich auch der Detonationsdruck grob abschätzen. Für  $\text{Cu}(\text{DADPyOx})_2$  wurde eine Detonationsgeschwindigkeit von ca. 5.500 m/s und ein Detonationsdruck von ca. 150 kbar, bei einer Pressdichte von 1,46 g/ml bestimmt; für  $\text{Ni}(\text{DADPyOx})_2$  ergab sich eine Detonationsgeschwindigkeit von ca. 5.400 m/s. Die maximale Dichte wurde in einem Pyknometer für  $\text{Cu}(\text{DADPyOx})_2$  zu 2,07 g/ml, für  $\text{Ni}(\text{DADPyOx})_2$  zu 2,03 g/ml bestimmt. Unter gleichen

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind neu. Sie lassen sich aufgrund ihrer Eigenschaften als Explosivstoffe verwenden und beispielsweise in Sprengkapseln einsetzen. Sie können u.a. die in Sprengkapseln üblichen Sekundärsprengstoffe ersetzen. Außerdem können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Abbrandmoderatoren z.B. in Festtreibstoffen verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

#### Beispiel 1:

2,273 g (10,57 mmol) DADPyOx werden in 200 ml Eisessig suspendiert. - Dazu werden unter Rühren 1,289 g (5,34 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als Feststoff portionsweise gegeben. Die Farbe schlägt dabei von gelb nach grün um. Der Feststoff wird abgesaugt und dreimal mit 30 ml Eisessig gewaschen. Nach Trocknung über Nacht an der Luft wird bei  $10^{-2}$  Torr weiter getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,00 g (76 % d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuN}_{10}\text{O}_{10}$        $M = 491,776 \text{ g/mol}$

Zersetzungspunkt      keine Zersetzung bis 360 °C

Farbe      ockergelb

| Elementaranalyse: |         |        |         |         |
|-------------------|---------|--------|---------|---------|
|                   | C       | H      | N       | Cu      |
| ber.              | 24,42 % | 1,64 % | 28,48 % | 12,92 % |
| gef.              | 25,14 % | 1,80 % | 28,69 % | 12,41 % |

#### Beispiel 2:

5,022 g (23,35 mmol) DADPyOx werden in 500 ml Eisessig suspendiert. Dazu werden bei Raumtemperatur unter Rühren 3,394 g (11,67 mmol)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Feststoff portionsweise gegeben. Die Suspension hat eine leuchtend gelbe Farbe. Es wird unter Rühren bis zum Rückfluß erhitzt und 1,5 h gehalten. Bei einer Innentemperatur oberhalb von 100 °C schlägt die Farbe innerhalb kurzer Zeit dabei in rötlich-braun um. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abgesaugt und dreimal mit 50 ml Eisessig gewaschen. Nach Trocknung über Nacht an der Luft wird bei  $10^{-2}$  Torr weiter getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,39 g (60 % d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NiN}_{10}\text{O}_{10}$        $M = 486,930 \text{ g/mol}$

Zersetzungspunkt      keine Zersetzung bis 360 °C

Farbe      rötlich-braun

| Elementaranalyse: |         |        |         |         |
|-------------------|---------|--------|---------|---------|
|                   | C       | H      | N       | Cu      |
| ber.              | 24,67 % | 1,66 % | 28,77 % | 12,06 % |
| gef.              | 25,14 % | 1,66 % | 28,44 % | 11,73 % |

#### Patentansprüche

1. Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel  $\text{Me}(\text{DADPyOx})_x$ , worin Me für ein Übergangsmetallion und x für

1, 2, 3 oder 4 steht.

2. Metallkomplexverbindung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Me für Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Silber oder Zink in ihren jeweiligen Oxidationsstufen steht und x den jeweiligen Oxidationsstufen entspricht.

3. Metallkomplexverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel  $\text{Cu}(\text{DADPyOx})_2$  entspricht.

4. Metallkomplexverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel  $\text{Ni}(\text{DADPyOx})_2$  entspricht.

5. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Me}(\text{DADPyOx})_x$ , worin Me für ein Übergangsmetallion und x für 1, 2, 3 oder 4 steht, **dadurch gekennzeichnet**, daß DADPyOx mit dem entsprechenden Übergangsmetallsalz, vorzugsweise mit dem entsprechenden Übergangsmetallchlorid, -sulfat, -carbonat oder -nitrat in einem geeigneten Suspensionsmittel umgesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexverbindungen gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Suspensionsmittel Eisessig, Dimethylformamid oder Wasser, vorzugsweise Eisessig verwendet wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexverbindungen gemäß Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Übergangsmetallsalze  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wird.

8. Verwendung der Metallkomplexverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als unempfindliche, hochtemperaturstabile Explosivstoffe.

9. Verwendung der Metallkomplexverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in Sprengkapseln.

10. Verwendung der Metallkomplexverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Abbrandmoderatoren.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 0885

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                            | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 648 808 (INSTITUT FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHES DE SAINT-LOUIS)<br>* Seite 5, Zeile 23 - Zeile 30; Anspruch 1; Beispiel 4 * | 1,5,8-10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | C06B41/00<br>C06B25/34<br>C07D213/89    |
| D                                                                                                                                                                                                                                                    | & DE-A-39 20 336<br>-----                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int.Cl.6)     |
|                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | C06B<br>C07D                            |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                         |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                    | Abschlußdatum der Recherche<br>13. November 1995                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Prüfer<br>Schut, R                      |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                         |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                    | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                         |

EPO FORM 1503 (01.87) (P04C03)