

x1.3

547.333 541.61

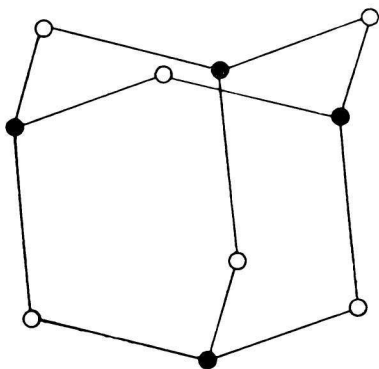
## KŠTRUKTÚRE HEXAMETYLÉNTETRAMÍNMONOHYDROCHLORIDU

B. STEHLÍK, M. GATTERMAYER

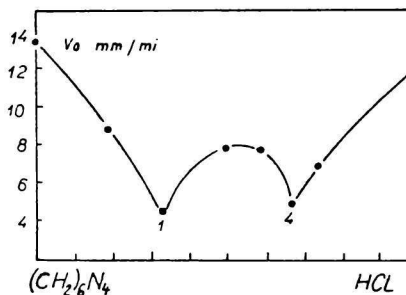
H. 10/54

~~Vojenská technická akademie v Brně~~

V osmometrických štúdiách s použitím trstinovej blany sa ukázalo, že amíny tvoria okrem normálnych hydrochloridov aj hydrochloridy anomálne, v ktorých je vodíkový ión obkolesený dusíkmi dvoch alebo i viacerých molekúl. Bolo preto zaujímavé skúsiť, ako sa bude tvoriť anomálny hydrochlorid hexametyléntetramínu, ktorý podľa elektronografického výskumu [1] má štruktúru znázornenú na obr. 1. K uhlíkom zoskupeným do osemstenu sa viažu dusíky ihlanovite namierenými väzbami.



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 2 predstavuje diagram závislosti počiatkovej rýchlosti osmózy od zloženia zmesi roztokov m/4 hexametyléntetramínu a m/2 kyseliny chlorovodíkovej. Krivka má dva zlomy. Jeden ukazuje na normálny hydrochlorid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 4\text{HCl}$  a druhý na anomálny hydrochlorid  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ .

Pri normálnom hydrochloride sa zrejme adujú vodíkové ióny ku všetkým rovnocenne rozmiestným dusíkom. Vysvetlenie štruktúry anomálneho hydrochloridu si však vyžiadalo ďalšie skúmanie. A bolo aj treba rozšíriť *doterajšie pravidlá* o adičných zlúčeninách jednomocných alkoholov k amínovým dusíkom, ktoré indikuje trstinová blana.

Keď niet v molekule okrem dusíka inej polárnej skupiny, alkoholy sa neadujú. Príkladom takýchto látok s alkoholovým číslom 0 je čpavok [2] alebo metylamín [3].

Keď sú v molekule aj iné polárne skupiny, amínový dusík má alkoholové číslo 0,5. To znamená, že 1 alkohol sa aduje k 2 dusíkom dvoch molekúl. Príkladom je anilín alebo pyridín [4].

Tak isto sa chová aj hexametyléntetramín s butanolom. Butanolové číslo  $2 = 4 \cdot 0,5$ . Butanol je však viazaný cez voľnú k dvojom dusíkom tej istej molekuly.

Pri normálnych hydrochloridoch sa vždy ku koordinovanému vodíkovému iónu adujú 2 butanoly alebo 3 nižšie alkoholy. Príkladom je salmiak alebo metylamínhydrochlorid s butanolovým číslom 2 a metanolovým číslom 3. Tak isto sa chová aj normálny hydrochlorid hexametyléntetramínu, ktorý má butanolové číslo  $8 = 4 \cdot 2$ . Pri látkach s viacerými polárnymi skupinami sa však vzbudzuje polarita amínových vodíkov. Príkladom je anilínhydrochlorid s butanolovým číslom  $4 = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1$  a metanolovým číslom  $5 = 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1$ .

Pri anomálnych hydrochloridoch je vodíkový ión obkolesený koordinovanými molekulami, a preto sa k nemu alkoholy neadujú. Napr.  $(\text{NH}_3)_4\text{H}^+$  má alkoholové číslo 0. Ústredný ión vzbudzuje však často polaritu vodíkov amínovej skupiny, ako je to napr. pri  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}^+$  s alkoholovým číslom 4. Niekedy sa anomálny hydrochlorid alkoholom rozbíja na normálny hydrochlorid a na amín, ako je to napr. pri metylamíne alebo aloxáne [5].

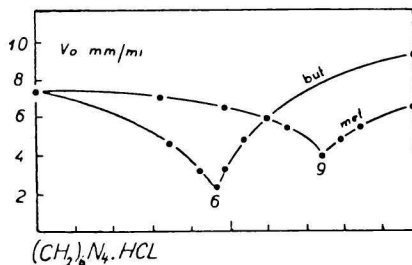
Metanolové číslo hexametyléntetramínu je 4. Výklad tohto čísla si vyžaduje nové rozšírenie pravidiel.

Pri nahromadení polárnych skupín v molekule sa polarita dusíka natolko zvýši, že sa ku každému dusíku aduje po 1 alkohole. Tak isto sa chová aj hydrazín, ktorý má alkoholové číslo 2. Butanolové číslo jeho soli  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  sa rovná 5, čo poukazuje na vzbudenie polarity vodíkov tej amínovej skupiny, ku ktorej sa koordinuje vodíkový ión.

Butanolové číslo hydroxylamínu je 1. Alkoholové čísla hydrochloridu hydroxylamínu ukazujú, že ide o adíciu alkoholu k amínovej skupine a nie ku skupine hydroxylovej. Metanolové číslo 5 znamená koordináciu 3 metanolov k  $\text{H}^+$  a 2 ku dvojom amínovým vodíkom. Butanolové číslo 4 je menšie o 1, pretože sa k  $\text{H}^+$  koordinujú iba 2 metanoly. Pre hydroxyl nezvyšuje nijaký alkohol.

Súhrnom sme zistili toto: Tak ako pri hydroxylovej skupine rastie alkoholové číslo od 0 pri jednomocných alkoholoch cez 0,5 pri  $\alpha$ -glykoloch na 1 pri glycerole a ďalej cez 2 a 3 pri karbónových kyselinách až ku 5 pri kyseline fosforečnej [6], rovnako aj pri amínovej skupine rastie od 0 pri metylamíne cez 0,5 pri anilíne na 1 pri hydrazíne a dá sa čakať, že môže rásť aj ďalej. Potvrďuje to *hexametyléntetramínmonohydrochlorid*.

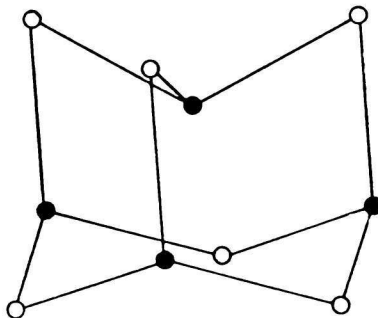
Z butanolového čísla  $6 = 2.3$  a metanolového čísla  $9 = 3.3$  (obr. 3) je zřejmé, že adičnými centrami sú 3 dusíky, ktorých polarita vzrástla vplyvom vodíkového iónu. Štvrtý dusík, ku ktorému sa koordinuje vodíkový ión, ani sám vodíkový ión alkoholy neadujú.



Obr. 3.

Tento výklad uvedených alkoholových čísiel sa potvrdzuje podľa osmometrického kľúča [7] tým, že sa celé číslo vytrie, keď sa blana ponorí do ekvibutarundálneho roztoku sacharózy. Tým sa totiž dokazuje, že alkoholy sa neadujú k vodíkovému iónu.

Ako si máme predstaviť štruktúru molekuly, v ktorej je koordinovaný vodíkový ión natoľko zatvorený, že sa k nemu nemôžu alkoholy adovať? Koordinovaný vodíkový ión sa dozaista silne priťahuje k zvyšným trom dusíkom



Obr. 4.

a tým súčasne zvyšuje ich polaritu. Dusík, ku ktorému sa vodíkový ión koordinuje, má dozaista svoje väzby rozložené ihlanovite. Zostáva tu možnosť, že ihlan je obrátený, ako ukazuje obr. 4. Táto štruktúra vyhovuje uvedeným predstavám.

Obrátený ihlan väzieb dusíka spôsobuje, že väzbové uhly prilahlých uhlíkov sú silne deformované, a preto menej pevné.

Keď predpokladáme, že pri nitrácii hexametyléntetramínu vzniká vopred anomálna soľ s deformovanými väzbami, stáva sa zrejším, prečo dochádza k roztrhnutiu týchto väzieb za vzniku hexogénu.

### Pokusná časť

Roztoky m/4 hexametyléntetramínu a jeho hydrochloridov, ako aj roztok m/5 hydroxylamínmonohydrochloridu sa miešali s m/2 butanolom alebo m/1 metanolom a meranie sa konalo obvyklým spôsobom.

Pri meraniach s m/4 hydrazínom a jeho monohydrochloridom i pri meraní s m/2 hydroxylamínom sa použila diferenciálna metóda [7]. Roztoky sa pripravili z  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  alebo z  $NH_2OH \cdot HCl$  neutralizáciou hydroxydom sodným a do valca sa dal roztok chloridu sodného tej istej koncentrácie, akú mal aj v blane.

Pri osobitnom meraní sa m/4  $(CH_2)_6N_4 \cdot HCl$  riedil vždy na roztok 0,05 m, t. j.  $0,05 \times 6 = 0,30$  butarundálny. Do valca sa dával ekvibutarundálny roztok sacharózy, t. j. roztok  $0,30 \cdot 8 = 0,075$  m.

### Súhrn

Osmometrická štúdia hexametyléntetramínmonohydrochloridu viedla k štruktúre znázornenej na obr. 3. Vodíkový ión koordinovaný k jednému dusíku sa priťahuje k zvyšným trom dusíkom. So spôsobenou deformáciou väzieb troch uhlíkov súvisí roztrhávanie týchto väzieb pri výrobe hexogénu.

### О СТРОЕНИИ СОЛЯНОКИСЛОГО ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА

Б. СТЕГЛИК, М. ГАТТЕРМАЙЕР  
*Военная техническая академия, Брно*

### Выводы

Осмометрическим изучением солянокислого гексаметилентрамина определено строение, изображенное на рис. 3, которое характеризуется обратной связью сцепления азота с координированным ионом водорода, который притягиван к остальным трем атомам азота и повышает их полярность. В связи с возникшей деформацией сцепления трех углеродов вероятно находится их разрыв при получении гексогена.

Получено в редакции 15-го ноября 1953 г.

# ZUR STRUKTUR DES HEXAMETHYLENTETRAMINMONOHYDROCHLORIDES

B. STEHLÍK, M. GATTERMAYER

*Technische Militärakademie in Brno*

## Zusammenfassung

Osmometrische Studien des Hexamethylentetraminmonohydrochlorides führten zur Struktur, die im Bild 3 veranschaulicht ist. Das dem einen Stickstoffatom zugeordnete Wasserstoffion führt durch Anziehung der übrigen drei Stickstoffatome zu deren erhöhter Polarität. Mit der verursachten Deformation der Bindungen der drei Kohlenstoffatome hängt das Aufreißen dieser Bindungen bei der Herstellung von Hexogen zusammen.

In die Redaktion eingelangt den 15. XI. 1953

## LITERATÚRA

1. Schomaker V., Shaffer P. A., J. Amer. chem. Soc. 69, 1555 (1947).
2. Stehlík B., Chem. zvesti 2, 261 (1948).
3. Stehlík B., Tkáč A., Lišková N., Chem. zvesti 4, 53 (1950).
4. Stehlík B., Chem. zvesti 3, 1 (1949).
5. Stehlík B., Chem. zvesti 3, 325 (1949).
6. Stehlík B., Tkáč A., Collection 14, 10 (1949).
7. Stehlík B., Chem. zvesti 6, 23 (1952).
8. Stehlík B., Chem. zvesti 6, 169 (1952).

Došlo do redakcie 15. XI. 1953