

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

65270

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 17/04

Zgłoszono: 21.IX.1968 (P 129 167)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c, 133/10

Opublikowano: 20.IV.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Brzozowski, Stanisław Magielka

Właściciel patentu: Starogardzkie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”
Przedsiębiorstwo Państwowe, Starogard-Gdański
(Polska)

Sposób otrzymywania azotanu aminoguanidyny

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób otrzymywania azotanu aminoguanidyny, półproduktu w licznych reakcjach syntezy.

Znane metody syntezy azotanu aminoguanidyny opierają się najczęściej na azotniaku, z którego otrzymuje się kolejno cyjanamid, dwucyjanodwu-
amid, azotan guanidyny i nitroguanidynę — przetwarzaną następnie w aminoguanidynę drogą redukcji. Redukcję przeprowadza się pyłem cynkowym (niemiecki opis patentowy nr 59241), wodorem w obecności katalizatorów (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2033203) lub elektrolitycznie (niemiecki opis patentowy nr 167637).

Znany jest również prostszy sposób syntezy — pozwalający na bezpośrednią przemianę azotniaku w aminoguanidynę z wydajnością 48—56% (Ber. 44, 2713/1911) — polegający na rozcieraniu oziębionej do 0°C wodnej zawiesiny siarczanu hydrazyny i azotniaku, wraz z powstającym z niego cyjanamidem i osadem wodorotlenku wapniowego, w młynie kulowym przez 12 godzin. Sposób ten posiada jednak szereg niedogodności, z których na pierwszym miejscu wymienić można konieczność stosowania specjalnej konstrukcji młyna kulowego, pozwalającego na oziębienie mieszaniny reakcyjnej do temperatury 0°C, uciążliwy proces oddzielania siarczanu wapniowego, wydzielającego się przy niskiej temperaturze w postaci bardzo trudnej do sączenia soli, a przede wszystkim dużą labilność wydajności oraz jakości otrzymywanego produktu.

2

Wspomniana labilność wydajności i jakości produktu uwarunkowana jest zarówno czynnikami mechanicznymi, jak i chemicznymi. Czynniki mechaniczne — to wzajemna okluzja substratów i produktów oraz utrudniony kontakt pomiędzy trudno rozpuszczalnym w wodzie siarczanem hydrazyny i powstającym z hydrolizy azotniaku trudno rozpuszczalnym wodorotlenkiem wapniowym, a tym samym utrudniony również przebieg reakcji pomiędzy wytwarzanymi w tych przemianach cyjanamidem i hydrazyną.

Czynniki chemiczne — to z kolei istniejąca w warunkach prowadzenia procesu możliwość wielokierunkowych ubocznych przemian cyjanamidu, prowadzących do mocznika, amoniaku i węglanu wapniowego, guanidyny, dwucyjanodwuamidu, melaminy i innych. Zalecane prowadzenie procesu w temperaturze 0°C tylko w nieznacznym stopniu zapobiega tym przemianom. Sprzyja im bowiem długotrwałe przetrzymywanie wolnego cyjanamidu, powstającego już na początku procesu, a przede wszystkim alkaliczne środowisko (pH = 8—12). Środowisko takie, warunkowane hydrolizą azotniaku do cyjanamidu i wodorotlenku wapniowego, utrzymuje się niemal do końca procesu, gdyż zobojętnienie trudno rozpuszczalnego wodorotlenku wapniowego prowadzone jest za pomocą kwasu siarkowego związanego z hydrazyną w ich soli o małej rozpuszczalności, pomniejszonej dodatkowo przez obniżenie temperatury do 0°C.

Okazało się, że można uniknąć wymienionych niedogodności i otrzymać produkt w technicznie dogodny sposób i z wysoką wydajnością, jeżeli według wynalazku reakcję siarczanu hydrazyny z azotniakiem przeprowadza się w temperaturze podwyższonej do 60—70°C, w środowisku wodnym słabo kwaśnym o pH w zakresie 2—7, które utrzymuje się samorzutnie przy stopniowym wprowadzaniu azotniaku do ogrzanego uprzednio roztworu siarczanu hydrazyny.

Stwierdzono, że w tych warunkach zaznacza się dominujący udział pożądanej reakcji addycji hydrazyny do cyjanamidu, na co składa się obecność jonów wodorowych katalizujących ten typ reakcji, zwiększenie jej szybkości przez podwyższenie temperatury, co z kolei stało się możliwe dzięki stosunkowo dużej trwałości cyjanamidu w roztworach słabo kwaśnych oraz dzięki zastosowaniu dozowania azotniaku, przy którym czasokres przebywania w roztworze powstającego wolnego cyjanamidu, a tym samym i możliwości jego reakcji ubocznych ograniczono praktycznie do minimum.

Podany niżej przykład wyjaśnia bliżej sposób według wynalazku.

Przykład. Do roztworu 130 g siarczanu hydrazyny w 1000 ml wody, podgrzanego do temperatury 60—70°C, w ciągu 1—2 godzin dodaje się stopniowo 300 g azotniaku, utrzymując pH środo-

wiska w zakresie 2—7. Po dodaniu azotniaku całość miesza się jeszcze w temperaturze 60—70°C w ciągu 30 minut, a następnie oziębia do temperatury 20°C i po dalszych 6 godzinach mieszania w tej temperaturze, oddziela osad siarczanu wapniowego, który dodatkowo przemywa się 500 ml wody. Ługi właściwe i przemysłowe łączy się razem. Otrzymuje się około 1350 ml wodnego roztworu aminoguanidyny, który zakwasza się rozcieńczonym kwasem azotowym (1 : 1) do wartości pH = 5.

Zawartość azotanu aminoguanidyny w roztworze wynosi 129 g, co odpowiada 94% wydajności teoretycznej.

Celem wydzielenia stałego azotanu aminoguanidyny, otrzymany roztwór zagęszcza się pod normalnym ciśnieniem do objętości 250 ml i pozostawia do krystalizacji. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się 118 g krystalicznego azotanu aminoguanidyny o zawartości 90%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania azotanu aminoguanidyny z azotniaku i siarczanu hydrazyny **znamienny tym**, że reakcję azotniaku z siarczanem hydrazyny przeprowadza się w wodnym środowisku kwaśnym lub obojętnym, przez stopniowe wprowadzenie azotniaku do ogrzanego roztworu siarczanu hydrazyny, korzystnie w temperaturze 60—70°C.