

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 299

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.01.75 (P. 177187)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP

C07c 125/06

Int. Cl.².

C07C 125/06

CZYTELNIA

Ur. edu. Patentowego

Twórcy wynalazku: Konrad Sawicki, Maria Bielska, Ryszard Heinrich,
Jacek Majewski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania cyjanokarbaminianu metylowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cyjanokarbaminianu metylowego z technicznego azotniaku. Cyjanokarbaminian metylowy jest półproduktem do otrzymywania estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego znajdującego zastosowanie w ochronie roślin.

Znana jest metoda wytwarzania cyjanokarbaminianu metylowego przez działanie chloromrówczanu metylowego na zawiesinę technicznego cyjanamidku wapniowego w wodzie. Po filtracji mieszaniny reakcyjnej uzyskuje się wodny roztwór soli wapniowej cyjanokarbaminianu metylowego stosowany do otrzymywania estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego.

Wolny cyjanokarbaminian metylowy otrzymuje się przez zakwaszenie roztworu i ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym. Metoda ta jest niekorzystna ze względu na stosowanie znacznego nadmiaru chloromrówczanu metylowego około 1,6 mola na 1 mol cyjanamidku wapniowego. Zwiększenie w stosunku do stechiometrycznego zużycia chloromrówczanu spowodowane jest obecnością w technicznym cyjanamidku wapniowym tlenku wapniowego i karbidu. Przy stosowaniu mniejszej ilości chloromrówczanu metylowego roztwór soli wapniowej cyjanokarbaminianu metylowego jest silnie alkaliczny, nietrwały przy dłuższym przechowywaniu wskutek tworzenia się w nim obfitej zawiesiny co zmniejsza jego wartość jako półproduktu do syntezy estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego.

Powyższe niedogodności eliminuje sposób wytwarzania cyjanokarbaminianu metylowego według wynalazku polegający na działaniu na zawiesinę azotniaku w wodzie chloromrówczanem metylowym i kwasem mineralnym w ilości 0,3–1,5 równoważnika na 1 mol cyjanamidku wapniowego zawartego w azotniaku. Pozwala to zmniejszyć zużycie chloromrówczanu metylowego do 1–1,2 mola na mol cyjanamidku wapniowego i w związku z tym znacznie obniżyć koszty produkcji.

W celu otrzymania cyjanokarbaminianu metylowego sposobem według wynalazku zawiesinę azotniaku poddaje się działaniu chloromrówczanu metylowego w ilości 1–1,2 mola na 1 mol znajdującego się w azotniaku cyjanamidku wapniowego, a następnie dodaje się kwas mineralny w celu obniżenia wartości pH do 7–9 w mieszaninie reakcyjnej. Zamiast kolejnego dodawania do zawiesiny azotniaku chloromrówczanu metylowego, a następnie kwasu mineralnego można dodawać mieszaninę tych związków. Po filtracji mieszaniny reakcyjnej uzyskuje

się roztwór soli wapniowej cyjanokarbaminianu metylowego stosowany jako półprodukt do syntezy estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego. Określona na podstawie analizy potencjometrycznej roztworu wydajność reakcji wynosi około 90% w przeliczeniu na użyty do syntezy cyjanamidak wapniowy. Otrzymany sposobem według wynalazku roztwór soli wapniowej cyjanokarbaminianu metylowego może być przechowywany przez dłuższy czas bez zmiany jego własności fizycznych i chemicznych. Wolny cyjanokarbaminian metylowy może być otrzymany z roztworu soli wapniowej przez jego zakwaszenie i ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym.

P r z y k ł a d. Do 400 ml wody wprowadza się 105,5 g azotniaku nieolejowanego zawierającego 50% cyjanamidku wapniowego (0,657 mola). Po 15 min. mieszania do utworzonej zawiesiny dodaje się powoli 63,5 g (0,657 mola) technicznego chloromrówczanu metylowego o czystości 98%, utrzymując stale temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 40–45°. Po zakończeniu dozowania chloromrówczanu metylowego dozuje się 79,3 g (0,78 mola HCl) stężonego kwasu solnego do momentu gdy pH mieszaniny reakcyjnej osiągnie wartość 8,5. Po zakończeniu dozowania reagentów zawiesinę ogrzewa się w temperaturze 40–45° w ciągu 1 godziny, oziębia do temperatury 30° i filtruje uzyskując 560 g roztworu soli wapniowej cyjanokarbaminianu metylowego. Zawartość produktu w roztworze oznaczona metodą potencjometrycznego miareczkowania wynosi 10,2% w przeliczeniu na wolny cyjanokarbaminian metylowy (0,571 mola) co stanowi 87% wydajności teoretycznej. W celu wydzielenia wolnego cyjanokarbaminianu metylowego, oziębiony do temperatury 5° roztwór zakwasza się 54,6 g stężonego kwasu solnego i ekstrahuje 6-krotnie porcjami po 25 g chlorku metylenu. Ekstrakt suszy się nad 25 g bezwodnego siarczanu sodowego lub 15 g bezwodnego siarczanu magnezowego a następnie oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mm Hg) chlorek metylenu nie przekraczając w kolbie destylacyjnej temperatury 20°. Otrzymuje się 13,2 g jasnożółtego oleju, który oznaczono metodą spektrografii masowej jako czysty cyjanokarbaminian metylowy. Współczynnik $n_D^{20} = 1,4408$. Po kilku godzinach przechowywania w temperaturze obniżonej następuje powolny rozkład produktu z wydzieleniem obfitego osadu i zmianą współczynnika załamania.

Próby destylacji cyjanokarbaminianu metylowego pod zmniejszonym ciśnieniem także powodują jego rozkład.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cyjanokarbaminianu metylowego przez działanie na zawiesinę technicznego azotniaku w wodzie chloromrówczanem metylowym, a następnie filtrację mieszaniny reakcyjnej, zakwaszenie uzyskanego roztworu soli wapniowej cyjanokarbaminianu metylowego i ekstrakcję wolnego cyjanokarbaminianu metylowego rozpuszczalnikiem organicznym, z n a m i e n n y t y m, że reakcję azotniaku z chloromrówczanem metylu prowadzi się w obecności kwasu mineralnego stosowanego w ilości 0,3–1,5 równoważnika na 1 mol cyjanamidku wapniowego zawartego w azotniaku.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do zawiesiny azotniaku w wodzie wprowadza się kolejno chloromrówczan metylowy i kwas mineralny albo mieszaninę tych związków.