



(19) UA (11) 16 960 (13) U
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12)

(21), (22) Заявка: u200511565, 05.12.2005

(24) Дата начала действия патента: 15.09.2006

(46) Дата публикации: 15.09.2006C07D 413/06
20060101AFI20060206BHUA C07D
213/61 20060101ALI20060206BHUA
C07D 213/89
20060101ALI20060206BHUA C07D
277/32 20060101ALI20060206BHUA
C07D 307/14
20060101ALI20060206BHUA

(72) Изобретатель:

Панасюк Александр Григорьевич, UA,
Шестозуб Анатолий Борисович, UA

(73) Патентовладелец:

Панасюк Александр Григорьевич, UA,
Шестозуб Анатолий Борисович, UA

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОГУАНИЛАЗИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

(57)

Способ получения нитрогуанилазида
$$\text{O}_2\text{NNH}-\text{C}-\text{N}_3$$

$$\parallel$$

$$\text{NH}$$

и его производных включает

нитрозирование N-нитро-N'-аминогуанидина (НАГ) в водной среде в присутствии соляной кислоты нитритом калия при молярном соотношении $\nu(\text{KNO}_2) / \nu(\text{НАГ}) = 1,1$ и обеспечении избытка воды 1,48 л H_2O /моль НАГ при температуре $\leq 20^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой реакционной смеси при комнатной температуре на протяжении определенного времени, выпаривание реакционной массы на протяжении длительного времени при той же температуре, трехстадийную экстракцию твердого остатка безводным диэтиловым эфиром в количестве 1,2 л $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ на 1 моль выходного НАГ, выпаривание эфирного экстракта и получение нитрогуанилазида (НГА) с выходом 77 %. При этом для нитроирования используют нитриты щелочных и

щелочноземельных металлов – MNO_2 ($\text{M}=\text{Na}, \text{Li}, \text{K}, 1/2\text{Ca}, 1/2\text{Mg}, 1/2\text{Ba}, 1/2\text{Sr}$) при молярном соотношении $\nu(\text{MNO}_2) / \nu(\text{НАГ}) = 1,05 - 1,15$, как кислоту применяют также $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HBr}$, его проводят при охлаждении, фильтруют реакционную массу и охлаждают, выдерживают ее при этих условиях 5-10 часов, фильтруют осадок, который высушивают и получают нитрогуанилазид с выходом 40-55 %, а водный раствор после фильтрования НГА экстрагируют диэтиловым эфиром в количестве $\nu((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}) / \nu(\text{НАГ}) = 0,3 - 0,45 \text{ л/моль}$ экстракт выпаривают и получают дополнительное количество НГА (15-40%).

Официальный бюлетьень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 9, 15.09.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 1 6 9 6 0 U

U A 1 6 9 6 0 U



(19) **UA** (11) **16 960** (13) **U**
 (51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
 UKRAINE
 STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
 PROPERTY

(12)

(21), (22) Application: u200511565, 05.12.2005

(24) Effective date for property rights: 15.09.2006

(46) Publication date: 15.09.2006 C07D 413/06
 20060101AFI20060206BHUA C07D
 213/61 20060101ALI20060206BHUA
 C07D 213/89
 20060101ALI20060206BHUA C07D
 277/32 20060101ALI20060206BHUA
 C07D 307/14
 20060101ALI20060206BHUA

(72) Inventor:

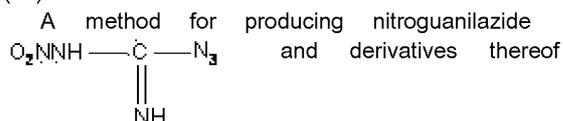
Panasiuk Oleksandr Hryhorovych, UA,
 Shestozub Anatolii Borysovyh, UA

(73) Proprietor:

Panasiuk Oleksandr Hryhorovych, UA,
 Shestozub Anatolii Borysovyh, UA

(54) method for producing nitroguanilazide and derivatives thereof

(57)



comprises nitrosation of
 N-nitro-N'-aminoguanidine (NAG) in the aqueous
 medium in the presence of sulphuric acid by
 potassium nitrite at a molar ratio of
 $\nu(\text{KNO}_2)/\nu(\text{NAG}) = 1,1$ and providing water
 excess of 1.48 l H₂O/mole of NAG at the
 temperature of $\leq 20^\circ\text{C}$ with subsequent keeping
 the reaction mixture at the room temperature
 during specified time, evaporation of reaction
 mass during a long time at the same temperature,
 three-stage extraction of solid remainder by
 anhydrous diethyl ether at the amount of 1.2 l
 (C₂H₅)₂O per 1 mole of output NAG, evaporation of
 ether remainder and obtaining nitroguanilazide
 (NGA) with an output of 77 %. At that for

nitrosation nitrites of alkaline
 andalkaline-earth metals – MNO₂ (M=Na, Li, K,
 1/2Ca, 1/2Mg, 1/2Ba, 1/2Sr) are used at a molar
 ratio of $\nu(\text{MNO}_2)/\nu(\text{NAG}) = 1,05 - 1,15$ as
 acid H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HBr are also used, it
 is carried out at cooling, the reaction mass is
 filtered and cooled, keeping it in these
 conditions for 5-10 hours, the residue is
 filtered, dried and nitroguanilazide is obtained
 with an output of 40-55 %, and aqueous solution
 after filtration of NGA is extracted by diethyl
 ether at an amount of
 $V((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})/\nu(\text{NAG}) = 0,3 \div 0,45 \text{ l/moll}$,
 the extract is evaporated and additional amount
 of NGA is obtained (15-40%).

Official bulletin "Industrial property". Book
 1 "Inventions, utility models, topographies of
 integrated circuits", 2006, N 9, 15.09.2006.
 State Department of Intellectual Property of the
 Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 1 6 9 6 0 U

U A 1 6 9 6 0 U



(19) **UA** (11) **16 960** (13) **U**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12)

(21), (22) Дані стосовно заявки:
u200511565, 05.12.2005

(24) Дата набуття чинності: 15.09.2006

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(декларційного патенту): 15.09.2006C07D 413/06
20060101AFI20060206BHUA C07D
213/61 20060101ALI20060206BHUA
C07D 213/89
20060101ALI20060206BHUA C07D
277/32 20060101ALI20060206BHUA
C07D 307/14
20060101ALI20060206BHUA

(72) Винахідник(и):

Панасюк Олександр Григорович, UA,
Шестозуб Анатолій Борисович, UA

(73) Власник(и):

Панасюк Олександр Григорович, UA,
Шестозуб Анатолій Борисович, UA

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НІТРОГУАНІЛАЗИДУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

(57)

Спосіб отримання нітрогуанілазиду
$$\text{O}_2\text{NNH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}_3$$

та його похідних включає

нітрозування N-нітро-N'-аміногуанідину (НАГ) в водному середовищі за присутності соляної кислоти нітритом калію при мольному співвідношенні $v(\text{KNO}_2) / v(\text{НАГ}) = 1,1$ та забезпеченні надлишку води 1,48 л H_2O /моль НАГ при температурі $\leq 20^\circ\text{C}$ з наступним витримуванням реакційної суміші при кімнатній температурі протягом певного часу, впарювання реакційної маси протягом тривалого часу при тій же температурі, тристадійну екстракцію твердого залишку безводним діетиловим ефіром в кількості 1,2 л $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ на 1 моль вихідного НАГ,

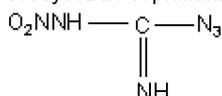
впарювання ефірного екстракту та отримання нітрогуанілазиду (НГА) з виходом 77 %. При цьому для нітрозування використовують нітрити лужних та лужноземельних металів – MNO_2 (M=Na, Li, K, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/2Ba, 1/2Sr) при мольному співвідношенні $v(\text{MNO}_2) / v(\text{НАГ}) = 1,05 - 1,15$, як кислоту застосовують також H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HBr , його проводять при охолодженні, фільтрують реакційну масу та охолоджують, витримують її при цих умовах 5-10 годин, відфільтровують осад, який висушують та отримують нітрогуанілазид з виходом 40-55%, а водний розчин після фільтрування НГА екстрагують діетиловим ефіром в кількості $v((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}) / v(\text{НАГ}) = 0,3 - 0,45$ л/моль екстракт впарюють та отримують додаткову кількість НГА (15-40%).

U A 1 6 9 6 0 U

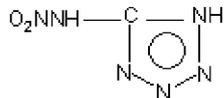
U A 1 6 9 6 0 U

Опис винаходу

Корисна модель відноситься до загальної та органічної хімії, зокрема, хімії похідних гуанідину, і стосується отримання нітрогуанілазиду



та його похідних - солей ізомерної форми - 5-нітроамінотетразолу



Нітрогуанілазид завдяки своїй чутливості до механічного та теплового впливів використовується для синтезу вищезгаданих 5-нітроамінотетразолятів, які є енергоємними речовинами.

Відомий спосіб отримання нітрогуанілазиду діазотуванням (нітросуванням) нітроаміногуанідину дією розчину NaNO_2 при температурі $30-60^\circ\text{C}$, подальшою екстракцією реакційної маси багаторазово порціями діетилового ефіру (по 10мл), впарюванням екстракту та отриманням нітрогуанілазиду з виходом $< 50\%$ [O'Connor T. E., Fleming G., Reilly J. Diazotization of nitroaminoguanidine. / J. Soc. Chem. Ind. - 1949. - V.68. - P. 309-310].

Недоліком способу є невеликий вихід цільового продукту та значні витрати вогнебезпечного та легкого діетилового ефіру при виділенні.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до корисної моделі, що заявляється, є спосіб отримання нітрогуанілазиду дією розчину $0,275$ моль KNO_2 в 100 мл води на суспензію нітроаміногуанідину ($0,25$ моль в 250 мл води) за присутності $23,6$ мл 37% HCl при температурі $\leq 20^\circ\text{C}$, витримуванням реакційної маси при кімнатній температурі, фільтруванням, впарюванням при цій же температурі, екстракцією 3×100 мл діетиловим ефіром, впарюванням екстракту та отриманням цільового продукту з виходом 77% . При необхідності його перекристалізують із бензолу. [Lieber E., Sherman E., Henry R.A., Cohen J. The reaction of nitrous acid with nitroaminoguanidine. / J.A.C.S. - 1951. - №5., P. 2327-2329].

Недоліком способу є значні витрати діетилового ефіру при переробці реакційної маси.

Завдання корисної моделі - вдосконалення способу отримання нітрогуанілазиду шляхом зменшення витрат органічних розчинників.

Поставлене завдання вирішується тим, що у відомому способі отримання нітрогуанілазиду, який включає нітросування N-нітро-N'-аміногуанідину (НАГ) в водному середовищі за присутності соляної кислоти нітритом калію при мольному співвідношенні $\nu(\text{KNO}_2) / \nu(\text{НАГ}) = 1,1$ та забезпеченні надлишку води $1,48$ л H_2O / моль (НАГ) при температурі $\leq 20^\circ\text{C}$ з наступним витримуванням реакційної суміші при кімнатній температурі протягом певного часу, впарювання реакційної маси протягом тривалого часу при тій же температурі, тристадійну екстракцію твердого залишку безводним діетиловим ефіром в кількості $1,2$ л $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ на 1 моль вихідного НАГ, впарювання ефірного екстракту та отримання нітрогуанілазиду (НГА) з виходом 77% , згідно корисної моделі, відрізняється тим, що для нітросування використовують нітрити лужних та лужноземельних металів - MNO_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}, 1/2\text{Ca}, 1/2\text{Mg}, 1/2\text{Ba}, 1/2\text{Sr}$) при мольному співвідношенні $\nu(\text{MNO}_2) / \nu(\text{НАГ}) = 1,05 - 1,15$, в якості кислоти застосовують також $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HBr}$, його проводять при охолодженні, при чому перші $20-40\%$ від загальної кількості MNO_2 додають при $t = -7 \pm 0^\circ\text{C}$, а завершують процес при $t = 20 \pm 35^\circ\text{C}$, забезпечуючи кількість розчинника $\nu(\text{NO}_2) / \nu(\text{НАГ}) = 0,75 \pm 1,05$ л / моль, фільтрують реакційну масу та охолоджують до $t = -5 \pm 5^\circ\text{C}$, витримують її при цих умовах $5-10$ годин, відфільтровують осад, який висушують та отримують нітрогуанілазид з виходом $40-55\%$, а водний розчин після фільтрування НГА (фільтрат А) екстрагують діетиловим ефіром в кількості $\nu((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}) / \nu(\text{НАГ}) = 0,3 \pm 0,45$ л / моль, екстракт впарюють та отримують додаткову кількість НГА ($15-40\%$).

Крім того, водний розчин після фільтрування НГА (фільтрат А) обробляють ацетатом складу KatOAc в стехіометричній кількості при $t = 40 \pm 80^\circ\text{C}$, охолоджують до $t = 0 \pm 20^\circ\text{C}$, фільтрують, та отримують 5-нітроамінотетразолят складу

$\text{O}_2\text{NNH}(\text{Kat}) - \text{C} - \text{NH}$, (2)



з виходом $20-45\%$, причому $\text{Kat} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$.

А потім водний фільтрат після виділення сполуки складу (2) (фільтрат Б) нейтралізують відповідною кількістю $\text{KatOH}, \text{Kat}_2\text{CO}_3$, або KatHCO_3 частково впарюють та використовують для обробки фільтрату А.

До того ж операцію нейтралізації фільтрату Б та обробки фільтрату А повторюють $1-2$ рази.

Суттєвими відмінностями корисної моделі, що заявляється, в порівнянні з прототипом є:

зменшення кількості діетилового ефіру при екстракції приблизно втричі або ж зовсім його відсутність; зменшення кількості води в якості розчинника;

скорочення тривалості переробки реакційної маси;
можливість часткової регенерації водних розчинів після виділення цільових продуктів забезпечує зменшення кількості відходів.

5 Наведемо приклади практичного виконання корисної моделі.

Приклад 1 (прототип). В колбу, устатковану механічною мішалкою, завантажують суміш 27,3г (0,25 моль) нітроаміногуанідину, 23,6мл 37%-розчину HCl та 250мл води, потім при перемішуванні та температурі нижче 20°C додають розчин 23,4г (0,275 моль) KNO₂ в 100мл льодяної води. Потім суміш витримують при кімнатній температурі деякий час, фільтрують, впарюють (самовільно). Твердий залишок екстрагують безводним діетиловим ефіром (3x100мл). Ефірні екстракти відфільтровують та впарюють при кімнатній температурі, виділено 24,6г (77%) безбарвного нітрогуанілазиду, $t_{пл}=79^{\circ}\text{C}$ (при перекристалізації зразка з бензолу $t_{пл}$ не змінюється).

10 Приклад 2. В реактор, устаткований мішалкою, краплинною лійкою, термометром, який занурений в баню з холодоагентом, завантажують 23,8г N-нітро-N'-аміногуанідину, потім додають 100г льоду, 60мл води та 20мл 36% HCl. При перемішуванні прикапують з краплинної лійки розчин 15,0г NaNO₂ в 25мл води ($v(\text{NaNO}_2)/v(\text{НАГ})=1,09$) протягом 30 хвилин з такою швидкістю, щоб наприкінці 18-ої хвилини температура в реакційній масі дорівнювала 3±5°C, а в кінці процесу не перевищувала 22°C, $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{НАТ})=1,0\text{л/моль}$. Реакційну масу фільтрують, фільтрат охолоджують до $t=-5\pm 0^{\circ}\text{C}$, витримують при цій температурі 24 години. Осад нітрогуанілазиду, що утворився, відфільтровують, обережно віджимають, висушують. Вихід 12,0г (46%). Фільтрат екстрагують діетиловим ефіром (3x30мл) ($V((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})/V(\text{НАГ})=0,45\text{л/моль}$), об'єднані екстракти впарюють під вакуумом при $t=28\pm 37^{\circ}\text{C}$, залишок - додаткова кількість нітрогуанілазиду - висушують. Маса 7,6г. Загальний вихід 75%.

20 Приклад 3. В реактор (див. вище) завантажують 50г льоду, потім додають 11,9г N-нітро-N'-аміногуанідину та 17,5мл 20% HCl. При перемішуванні прикапують розчин 7,3г NaNO₂ в 20мл води ($v(\text{NaNO}_2)/v(\text{НАГ})=1,06$; $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{НАТ})=0,85\text{л/моль}$) з такою швидкістю, щоб температура перші 15 хвилин дорівнювала $-7\pm 3^{\circ}\text{C}$, а далі температуру підтримують в діапазоні 5±15°C, потім осад фільтрують, відсмоктують, висушують. Вихід технічного нітрогуанілазиду 6,8г (52,3%). Фільтрат додають до розчину 4г калію оцтовокислого в 6мл води. Нагрівають до $t=50\pm 60^{\circ}\text{C}$ та витримують 30хв., потім частково впарюють при нагріванні до об'єму залишку 12-15мл, охолоджують до $0\pm 5^{\circ}\text{C}$. Осад калію 5-нітроамінотетразоляту, що утворився, відфільтровують, промивають льодяною водою (3x3мл), висушують. Вихід 3,4г (20,2%). Загальний вихід продуктів нітрозування нітроаміногуанідину 72,5%.

25 Наведені вище приклади виконання корисної моделі наочно свідчать про можливість його практичного виконання. Зокрема, отримані 5-нітроамінотетразоляти можуть застосовуються як напівпродукти та компоненти деяких вибухових речовин (ВР), в тому числі ініціюючих ВР, полімолекулярних унітарних ракетних палив (РП), газогенеруючих сумішей тощо.

Формула винаходу

40 1. Спосіб отримання нітрогуанілазиду $\text{O}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{NH})-\text{N}_3$ та його похідних, який включає нітрозування

45 N-нітро-N'-аміногуанідину (НАГ) в водному середовищі за присутності соляної кислоти нітритом калію при мольному співвідношенні $v(\text{KNO}_2)/v(\text{НАГ})=1,1$ та забезпеченні надлишку води 1,48 л H₂O/моль НАГ при температурі $\leq 20^{\circ}\text{C}$ з наступним витриманням реакційної суміші при кімнатній температурі протягом певного часу, впарювання реакційної маси протягом тривалого часу при тій же температурі, тристадійну екстракцію твердого залишку безводним діетиловим ефіром в кількості 1,2 л (C₂H₅)₂O на 1 моль вихідного НАГ, впарювання ефірного екстракту та отримання нітрогуанілазиду (НГА) з виходом 77 %, який відрізняється тим, що для нітрозування використовують нітрити лужних та лужноземельних металів – MnO₂ (M=Na, Li, K, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/2Ba, 1/2Sr) при мольному співвідношенні $v(\text{MnO}_2)/v(\text{НАГ})=1,05-1,15$ як кислоту застосовують також H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HBr, його проводять при охолодженні, причому перші 20-40 % від загальної кількості MnO₂ додають при $t=-7\pm 0^{\circ}\text{C}$, а завершують процес при $t=20\pm 35^{\circ}\text{C}$, забезпечуючи кількість розчинника

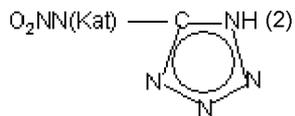
50 $V(\text{NO}_2)/v(\text{НАГ})=0,75\pm 1,05\text{л/моль}$, фільтрують реакційну масу та охолоджують до $t=-5\pm 5^{\circ}\text{C}$, витримують її при цих умовах 5-10 годин, відфільтровують осад, який висушують та отримують нітрогуанілазид з виходом 40-55 %, а водний розчин після фільтрування НГА (фільтрат А) екстрагують діетиловим ефіром в кількості $V((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})/v(\text{НАГ})=0,3\pm 0,45\text{л/моль}$ екстракт впарюють та отримують додаткову кількість НГА (15-40 %).

60 2. Спосіб отримання нітрогуанілазиду за п.1, який відрізняється тим, що фільтрат А обробляють ацетатом складу КатОас в стехіометричній кількості при $t=40\pm 80^{\circ}\text{C}$, охолоджують до $t=0\pm 20^{\circ}\text{C}$, фільтрують, та отримують 5-нітроамінотетразолят складу

65

U A 1 6 9 6 0 U

U A 1 6 9 6 0 U



5

з виходом 20-45%, причому Kat = K⁺, Rb⁺, Cs⁺.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що водний фільтрат після виділення сполуки складу (2) (фільтрат Б) нейтралізують відповідною кількістю KatOH, Kat₂CO₃ або KatHCO₃, частково впарюють та використовують для обробки фільтрату А.

10

4. Спосіб за пп. 2, 3, який відрізняється тим, що операцію нейтралізації фільтрату Б та обробки фільтрату А повторюють 1-2 рази.

15

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 9, 15.09.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U
A
1
6
9
6
0

U
A
1
6
9
6
0