



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003642**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Gesubstitueerde macrocyclische polyethers.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07F9/65, E21B43/27.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. A. Keuzenkamp c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8003642.
- ②2 Ingediend 24 juni 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 29 juni 1979.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7922689 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 31 december 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

GESUBSTITUEERDE MACROCYCLISCHE POLYETHERS

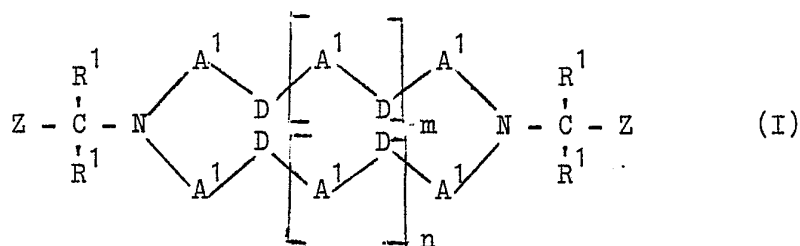
De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe macrocyclische polyethers, op werkwijzen ter bereiding daarvan alsmede op complexe verbindingen die uit de nieuwe macrocyclische polyethers zijn gevormd. De onderhavige uitvinding heeft verder betrekking op preparaten, in het bijzonder waterige preparaten, die één of meer nieuwe macrocyclische polyethers bevatten welke als reinigingsmiddel kunnen worden gebruikt, in het bijzonder voor het reinigen van een put die zich in een ondergrondse formatie uitstrekt en eventueel het reinigen van nabij genoemde put gelegen formatiedelen. Ten slotte heeft de onderhavige uitvinding eveneens betrekking op reinigingsmethoden, waarbij gebruik wordt gemaakt van een (waterig) preparaat dat één of meer nieuwe macrocyclische polyethers bevat.

Synthetische macrocyclische polyethers (die dikwijls kroonethers worden genoemd) zijn van groot belang, doordat zij intramoleculaire ruimten bevatten, waarin naar gelang van de vorm van de toegepaste macro(poly)cyclische polyether, alkalimetaal- of aardalkalimetaalionen kunnen worden opgenomen. Zouten van alkalimetalen of aardalkalimetalen die in water nagenoeg onoplosbaar zijn, worden derhalve oplosbaar bij aanwezigheid van bepaalde macrocyclische polyethers. Het is ook mogelijk deze zouten bij aanwezigheid van bepaalde macrocyclische polyethers in organische oplosmiddelen, zoals benzeen of tolueen, op te lossen. In verband hiermede wordt verwezen naar het Britse octrooischrift No. 1.304.367 en naar Acc. of Chem. Res., deel 11 (1978), bladzijden 49-57.

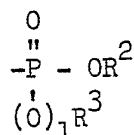
Er is thans een nieuwe groep macrocyclische polyethers gevonden die van groot belang is, vooral omdat de zouten van de nieuwe groep macrocyclische polyethers als reinigingsmiddelen kunnen worden gebruikt, in het bijzonder voor het oplossen

van in water onoplosbare anorganische neergeslagen stoffen, zoals barium-en/of calciumneerslagen. De groep macrocyclische polyethers volgens de onderhavige uitvinding is van bijzonder belang doordat macrocyclische polyethers die er sterk mee
 5 overeenkomen praktisch geen vermogen bezitten om in water nagenoeg onoplosbare aardalkalimetaalzouten op te lossen. De verbindingen volgens de onderhavige uitvinding kunnen bovendien onder matige reactieomstandigheden met een goede opbrengst worden bereid.

10 De onderhavige uitvinding heeft derhalve betrekking op nieuwe macrocyclische polyethers met de volgende algemene formule:

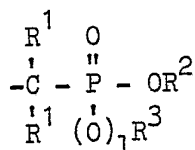


waarin de groepen A^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een koolwaterstofradicaal met ten hoogste 12 koolstofatomen
 15 voorstellen en de groepen D, die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een zuurstof- of zwavelatoom of een koolwaterstofradicaal met ten hoogste 6 koolstofatomen of een N-R groep voorstellen (waarin R een waterstofatoom of een koolwaterstofradicaal met ten hoogste 12 koolstofatomen, een kool-
 20 waterstofsulfonylradicaal met ten hoogste 12 koolstofatomen, een alkoxy-carbonylmethyleenradicaal met ten hoogste 4 koolstofatomen of een carboxymethyleenradicaal voorstelt), ten minste 2 van genoemde D-componenten een zuurstof- of zwavelatoom of een N-R groep voorstellen, en de groepen R^1 , die al
 25 dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom, een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen of een carboxy-groep voorstellen, m en n gehele getallen van 0 t/m 5 zijn en Z de volgende groep voorstelt:



waarin 1 0 of 1 is en R^2 en R^3 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, een waterstofatoom of een alkylgroep kunnen voorstellen, en de overeenkomstige zouten.

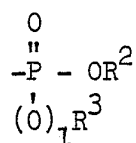
Het is gebleken dat de aanwezigheid van één koolstofatoom
 5 tussen de brug-stikstofatomen van de macrocyclische ring en de fosforatomen noodzakelijk is voor de werking van de zouten van de macrocyclische polyethers met de formule I wanneer zij als reinigingsmiddel worden toegepast. Wanneer derhalve een verbinding met de algemene formule I wordt gewijzigd door de beide
 10 groepen



waarin 1 0 of 1 is, te vervangen door twee 2-fosfo-ethyl-
 groepen (waarin twee koolstofatomen aanwezig zijn tussen het fosforatoom en het brug-stikstofatoom van de macrocyclische ring) of door twee $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ groepen (één koolstofatoom waar-
 15 aan een zwavelatoom en geen fosforatoom is gebonden), blijkt het complexerend vermogen van de zouten van de aldus verkregen macrocyclische polyethers onvoldoende te zijn om in water onoplosbare aardalkalimetaalzouten, zoals bariumsulfaat op te lossen (zie de vergelijkende proeven A-C).

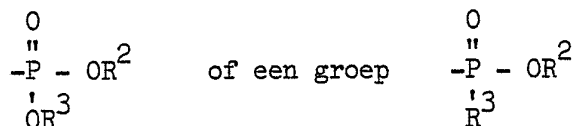
20 Bij voorkeur toegepaste verbindingen met de algemene formule I zijn die waarin de groepen A^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een koolwaterstofradicaal met 2-6 koolstofatomen of een 1,2-fenyleenradicaal voorstellen, D een zuurstof- of zwavelatoom voorstelt dan wel een N-R
 25 groep (waarin R een waterstofatoom, een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen, een koolwaterstofsulfonylradicaal met ten hoogste 6 koolstofatomen of een alkoxycarbonyl-

methyleenradicaal met ten hoogste 4 koolstofatomen of een carboxymethyleenradicaal voorstelt); ten minste 4 van genoemde D-componenten zuurstofatomen en/of N-R groepen voorstellen; en de groepen R^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom, een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen of een carboxygroep voorstellen; m en n 1 of 2 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



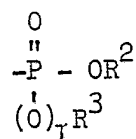
waarin 1 is 0 of 1 en R^2 en R^3 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, een waterstofatoom of een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen voorstellen, en de overeenkomstige zouten.

Met meer voorkeur toegepaste verbindingen met de algemene formule I zijn die waarin de groepen A^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een etheen-, diëtheen, triëtheen of tetraëtheenradicaal, in het bijzonder een etheenradicaal voorstellen; D een zuurstofatoom voorstelt dan wel een N-R groep (waarin R een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen, in het bijzonder een methylgroep, een koolwatersulfonylradicaal met ten hoogste 4 koolstofatomen of een methoxy- of ethoxycarbonylradicaal voorstelt); ten minste 4 van genoemde D-componenten een zuurstofatoom voorstellen; en de groepen R^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een methyl- of ethylgroep voorstellen; m en n 1 of 2 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



waarin R^2 en R^3 beide een waterstofatoom voorstellen, en de overeenkomstige zouten.

Met de meeste voorkeur toegepaste verbindingen met de algemene formule I zijn die waarin A¹ een etheenradicaal voorstelt; D een zuurstofatoom is; en de groepen R¹, die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een methyl- of ethylgroep voorstellen; m en n beide 1 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



waarin 1 is 0 of 1 en R² en R³ beide een waterstofatoom voorstellen, en de overeenkomstige zouten.

Voorbeelden van verbindingen volgens de onderhavige uitvinding zijn:

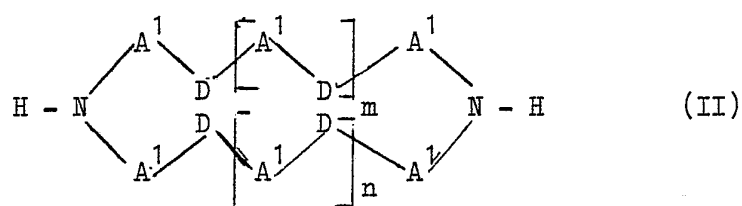
- 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan;
- 1,10-bis(fosfono(alfa-methyl)methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan;
- 1,10-bis(fosfinicomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan;
- 1,10-bis(fosfinico(alfa-methyl)methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan;
- 1,10-bis(fosfinico(alfa,alfa-dimethyl)methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan en
- esters en/of zouten daarvan.

De onderhavige uitvinding heeft eveneens betrekking op complexe verbindingen die zijn bereid uit een verbinding met de algemene formule I of uit de overeenkomstige zouten, met kationen die met dergelijke verbindingen compatibel zijn. De in deze beschrijving gebruikte uitdrukking "compatibel" betekent dat de macrocyclische polyether met de algemene formule I of het overeenkomstige zout het kation in de intramoleculaire ruimte van het polyethermolecule kan opnemen. Wanneer in verband met hun complexerend vermogen wordt verwezen naar de "overeenkomstige zouten" van de verbindingen

met de algemene formule I, worden de zouten bedoeld waarvan de kationen niet of nauwelijks concurrerend zijn ten aanzien van het/de kation(en) dat/die met de macrocyclische polyether met de algemene formule I dient/dienen te worden gecomplexeerd.

5 Anders gezegd, wanneer verbindingen met de algemene formule I in de zoutvorm worden gebruikt, dienen de kationen van deze zouten niet of nauwelijks door de desbetreffende polyether te worden opgenomen.

De onderhavige uitvinding heeft eveneens betrekking op
10 werkwijzen ter bereiding van macrocyclische polyethers met de
algemene formule I of esters of zouten daarvan. De verbindingen
met de algemene formule I kunnen worden bereid door een macro-
cyclische polyether met de volgende algemene formule:



15 waarin A¹, D, m en n de hierboven genoemde betekenis hebben,
in reactie te brengen met (hypo)fosforig zuur of partiële
alkylesters daarvan, bij aanwezigheid van een verbinding met
de algemene formule:



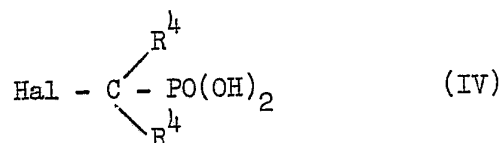
waarin de groepen R^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn,
elk de bovengenoemde betekenis hebben, en het verkregen zuur
eventueel in de/het overeenkomstige ester of zout om te zetten.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan geschikt worden uitgevoerd door een verbinding met de algemene formule II (bijvoorbeeld 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan) op te lossen in water, bij voorkeur bij aanwezigheid van een mineraalzuur, zoals zoutzuur.

broomwaterstofzuur of zwavelzuur, ten einde de reactie te bevorderen, waarna de vereiste hoeveelheid (hypo)fosforig zuur als waterige oplossing en de benodigde carbonylverbinding worden toegevoegd. Desgewenst kan een geringe overmaat (hypo)-
 5 fosforig zuur worden gebruikt. Bij toepassing van partiële alkylesters, zoals mono- of dialkylfosfieten of mono-alkylhypofosfieten, dient de reactie bij afwezigheid van mineraal-zuren te worden uitgevoerd.

Bovengenoemde werkwijze wordt bij voorkeur bij een temperatuur tussen 10° en 120°C uitgevoerd. De voorkeur wordt
 10 gegeven aan temperaturen tussen 40° en 110°C.

De verbindingen met de algemene formule I, waarin $l = 1$, kunnen ook worden bereid door een verbinding met de algemene formule II bij aanwezigheid van een base in reactie te brengen
 15 met een verbinding met de algemene formule:



waarin Hal een chloor-, broom- of jodiumgroep voorstelt en de groepen R^4 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen voorstellen. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd bij
 20 aanwezigheid van ten minste 2 mol. base per mol. verbinding met de algemene formule II. Geschikte basen zijn lithiumhydroxide, natriumhydroxide, kaliumhydroxide en alkyl-gesubstitueerde ammoniumverbindingen, zoals tetra-alkylammoniumverbindingen. 2-Chloormethylfosfonzuur is een geschikt uitgangsmateriaal ter bereiding van 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-
 25 4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan.

Het is aan te bevelen het reactiemengsel vóór toevoeging van de verbinding met de algemene formule III te verhitten. Na toevoeging van de verbinding met de algemene formule III,
 30 als waterige oplossing (waarbij beide groepen R^1 een waterstofatoom voorstellen) of als zodanig (bijvoorbeeld wanneer beide

groepen R^1 een methylgroep voorstellen), wordt het reactiemengsel een aantal uren aan een terugvloeikoeler gekookt.

Het reactiemengsel kan volgens bekende methoden worden opgewerkt. Het verkregen zuur kan volgens bekende methoden
 5 in een overeenkomstige ester worden omgezet, bijvoorbeeld door behandeling met een ortho-ester, een trialkylfosfiet of diazomethaan. De overeenkomstige zouten kunnen worden verkregen door toevoeging van een (overmaat van een) base, bij voorkeur een base waarvan het kation niet of nauwelijks compatibel is
 10 met de macrocyclische polyether. Voorbeelden van geschikte basen zijn lithiumhydroxide, natriumhydroxide, kaliumhydroxide, ammoniak, alsmede alkyl-gesubstitueerde ammoniumhydroxiden. Zeer goede resultaten kunnen worden verkregen met behulp van lithiumhydroxide, daar de lithiumzouten van macrocyclische
 15 polyethers met de algemene formule I in waterige oplossingen zeer geschikt zijn voor het oplossen van anorganische zouten die in water nagenoeg onoplosbaar zijn.

Er dient te worden opgemerkt dat inwendige zouten van de macrocyclische polyethers met de algemene formule I, i.e.
 20 quaternaire ammoniumzouten verkregen door aanzuring van de macrocyclische polyethers met de algemene formule I, binnen het kader van de onderhavige uitvinding vallen.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op preparaten voor het oplossen van zouten waarvan de kationen compatibel
 25 zijn met een macrocyclische polyether met de algemene formule I, die één of meer macrocyclische polyethers met de algemene formule I bevatten.

Het vermogen van macrocyclische polyethers voor het oplossen van zouten waarvan de kationen compatibel zijn met de
 30 macrocyclische polyethers, is bekend en gebaseerd op hun opvallende geschiktheid voor het vormen van complexen met alkali- en aardalkalimetaalionen door ze op te nemen in het netwerk gevormd door de hetero-atomen in de ringstructuur. Dit is van groot belang, daar de gevormde complexen in het

algemeen gemakkelijk oplossen in polaire oplosmiddelen, zoals water, lagere alkanolen, ketonen, gehalogeneerde alkanen en in geringere mate in aromatische koolwaterstoffen, zoals benzeen en toluen. De complexen worden gewoonlijk verkregen door de
 5 macrocyclische verbinding en het op te lossen zout op te lossen in een geschikt oplosmiddel, zoals water, aceton, methanol of dichloormethaan, zo nodig onder verhitting. Afhankelijk van de oplosbaarheid van het desbetreffende complex wordt een opgelost complex verkregen of zal het
 10 complex als zodanig kristalliseren.

Van bijzonder belang zijn de preparaten waarmede zouten kunnen worden opgelost die in water nagenoeg onoplosbaar zijn, zoals bariumsulfaat, bariumcarbonaat, calciumsulfaat en calciumcarbonaat. De aanwezigheid van één of meer van dergelijke
 15 zouten als neerslag op oppervlakken, zoals reactiekolven, vaten, pijpleidingen, verbuizingen, stijgbuizen en verbuizingskoppen is ongewenst, doordat zij het materiaal in een ontoelaatbare mate vervuilen.

Vooraf bij de winning van olie uit een olie-houdende
 20 ondergrondse formatie waarin zich een put uitstrekt, kan de vervuiling van de buizen in de put door neergeslagen bariumsulfaat tot een te lage produktie leiden. Voorts veroorzaakt het neerslaan van bariumsulfaat op de wanden van de poriënruimte tijdens de oliewinning een vermindering van de permeabiliteit in de poriënruimte van de formatie, waardoor de
 25 produktie daalt.

Bariumsulfaat kan worden neergeslagen of de afzetting ervan kan ontstaan door druk- en/of temperatuurschommelingen in de oliestroom of doordat wateren die op zich stabiel zijn
 30 en waarvan het éne watertype rijk aan sulfaationen en het andere rijk aan bariumionen is, met elkaar worden gemengd. Fijne barietdeeltjes, die tijdens het boren van de put aan de boorspoeling zijn toegevoegd en de produktieve zone van de formatie zijn binnengedrongen, veroorzaken een constante ver-

mindering van de produktiviteit van de put en daarom dienen de formatiedelen te worden gereinigd.

Daar de periode waarin een put wordt schoongemaakt en buiten bedrijf is, zo kort mogelijk moet zijn, dient het af-
5 gezette bariumsulfaat snel in het waterige preparaat op te lossen, waardoor een bariumcomplex ontstaat dat heel goed in water oplost. Bovendien is een hoge opnamecapaciteit van het werkzame bestanddeel gewenst. Waterige preparaten volgens de onderhavige uitvinding, die zouten van de 1,10-bis(fosfono-
10 methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecanen bevatten, bevorderen aanzienlijk het oplossen van vaste bariumsulfaatdeeltjes.

De concentratie waarin het zout van de macrocyclische polyether met de algemene formule I in de waterige oplossing
15 aanwezig is, is niet van essentieel belang. Er wordt bij voorkeur een concentratie toegepast die nagenoeg gelijk is aan de verzadigingsconcentratie van het complex van barium en de polyether in het waterige preparaat onder de heersende omstandigheden. De concentratie van het zout van de macro-
20 cyclische polyether is geschikt ten minste 0,01 mol./l en bij voorkeur hoger dan 0,05 mol./l, bijvoorbeeld 0,3 mol./l.

Het waterige preparaat volgens de onderhavige uitvinding is gewoonlijk alkalisch. Het zal duidelijk zijn dat proto-
nering van de stikstof-brugatomen in de macrocyclische poly-
25 ether met de algemene formule I de neiging tot het vormen van bariumcomplexen zal tegengaan. Naarmate de pH hoger is, zal het niet-geprotoneerde deel van de macrocyclische polyether derhalve toenemen en zal de mate waarin deze macrocyclische polyether bariumionen kan opnemen, toenemen. In verband hier-
30 mede heeft het waterige preparaat geschikt een pH van ten minste 8, bij voorkeur ten minste 10, en in het bijzonder een pH tussen 10 en 11,5. Het niet-geprotoneerde deel van de macrocyclische polyether kan worden vergroot door in het waterige preparaat een base op te nemen, bij voorkeur een

base waarvan het kation niet of nauwelijks concurrerend is met het bariunion dat met de macrocyclische polyether met de algemene formule I moet worden gecomplexeerd; lithiumhydroxide is een voorbeeld van een base die niet of nauwelijks concurrerend is.

Het zal duidelijk zijn dat het waterige preparaat volgens de uitvinding op verschillende manieren kan worden bereid. Het is bijvoorbeeld mogelijk het zout van een macrocyclische polyether met de algemene formule I in water op te lossen, al dan niet bij aanwezigheid van een toegevoegde base. Het is ook heel goed mogelijk een waterige oplossing te bereiden van een zuur zout van een macrocyclische polyether met de algemene formule I - bijvoorbeeld het mono- of bis-zoutzure zout van 1,10-di(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecaan, welke oplossing vervolgens wordt behandeld met ten minste een equivalente hoeveelheid van een base, bij voorkeur een base waarvan het kation niet of nauwelijks compatibel is met de macrocyclische polyetherstructuur. Er dienen derhalve ten minste 4 equivalenten van een base (bijvoorbeeld lithiumhydroxide) te worden gebruikt om een bis-zoutzuur zout, zoals hierboven genoemd, om te zetten in een zout van een macrocyclische polyether volgens de onderhavige uitvinding. Goede resultaten zijn verkregen met tot 16, bij voorkeur tot 6 equivalenten van een base.

Een andere interessante methode ter bereiding van een waterig preparaat volgens de onderhavige uitvinding bestaat hierin, dat de zouten van de macrocyclische polyethers in situ worden bereid door de overeenkomstige macrocyclische polyether in reactie te brengen met een verbinding met de algemene formule III en (hypo)fosforig zuur of met een verbinding met de algemene formule IV, bij aanwezigheid van een overmaat van een base. Het is ook mogelijk gebruik te maken van het ruwe reactiemengsel dat is verkregen bij de synthese van de zouten van de macrocyclische polyethers met formule I.

Het kation van het zout van de macrocyclische polyether aanwezig in het waterige preparaat kan elk kation zijn, bijvoorbeeld een lithium-, natrium-, kalium- of een ammonium- of alkyl-gesubstitueerd ammoniumion, bijvoorbeeld een tetra-
5 alkyl-gesubstitueerd ammoniumion. Het kation is bij voorkeur niet of nauwelijks concurrerend met het bariumion dat met de macrocyclische polyether met formule I moet worden gecom-
plexeerd. De voorkeur wordt gegeven aan de toepassing van lithiumzouten.

10 Het waterige preparaat, dat in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding wordt toegepast, kan ook toevoegsels bevatten die voor het behandelen of reinigen van een put worden gebruikt en met het preparaat compatibel zijn. Dergelijke toevoegsels zijn bijvoorbeeld oppervlak-actieve mate-
15 rialen. Deze oppervlak-actieve materialen kunnen ionogeen of niet-ionogeen zijn. Voorbeelden zijn alkalimetaalzouten van alkylarylsulfonaten, zoals natriumdodecylbenzeensulfo-
naat, alkalimetaalzouten van sulfaten van vetalcoholen, zoals natriumlaurylsulfaat en materialen met een polyoxyetheen-
20 keten. De oppervlak-actieve stof kan in het preparaat in een concentratie van bijvoorbeeld 1-3 gew.% aanwezig zijn.

De contacttijd voor het oplossen van een vast bariumsulfaat met het waterige preparaat varieert niet alleen met de omstandigheden maar ook met de relatieve hoeveelheden van
25 de bestanddelen van het preparaat en zal in het algemeen één minuut tot drie uren, bijvoorbeeld vijf minuten tot 1,5 uur bedragen.

Wanneer voor het oplossen van een vast bariumsulfaat gebruik wordt gemaakt van een waterig preparaat volgens de
30 onderhavige uitvinding is het in het algemeen niet nodig temperaturen toe te passen die aanzienlijk hoger dan de omgevingstemperatuur zijn. Lage temperaturen van 10°-20°C zijn reeds geschikt gebleken. De betrekkelijk hoge temperatuur (bijvoorbeeld 30-70°C of hoger) van een olie-producerende

formatie waarin een produktieput zich uitstrekt, bevordert echter sterk het oplossen van de vaste stof. Zoals reeds vermeld, is dit een groot voordeel voor het in situ bereiden van de zouten van de macrocyclische polyethers met de formule I.

5 Het zal duidelijk zijn dat waterige preparaten volgens de uitvinding ook kunnen worden toegepast wanneer andere typen afzetting en/of verbindingen, waarvan de ionen door de zouten van macrocyclische polyethers met formule I kunnen worden op-
genomen, zich bevinden in putten en/of formatiedelen in de
10 omgeving van de putten. De waterige preparaten kunnen bijvoorbeeld ook worden gebruikt wanneer vast calciumsulfaat ook in de put en/of de formatiedelen in de omgeving van genoemde put aanwezig is.

Er dient te worden opgemerkt dat de verbindingen met de
15 algemene formule I, waarin $l = 0$ ("fosfinicoverbindingen") onder oxyderende omstandigheden kunnen worden omgezet in de overeenkomstige "fosfonoverbindingen" ($l=1$). Dergelijke omstandigheden, bijvoorbeeld de aanwezigheid van zuurstof of
lucht en/of metaalionen die oxidatiereacties kunnen kataly-
20 sieren, kunnen voorkomen wanneer (waterige) preparaten, die fosfinicoverbindingen bevatten, als reinigingsmiddel worden gebruikt, in het bijzonder voor het schoonmaken van putten die zich in ondergrondse formaties uitstrekken. Onder der-
gelijke omstandigheden zal een mengsel van fosfinico- en
25 fosfonoverbindingen waarschijnlijk de complexering van barium- en/of calciumionen veroorzaken. Het is ook mogelijk dat de fosfinicoverbindingen onder de heersende omstandigheden eniger-
mate disproportioneerden, waardoor een fosfine en een fosfon-
zuur in een verhouding van 1:2 worden verkregen.

30 De onderhavige uitvinding wordt met behulp van de volgende Voorbeelden nader toegelicht. De hieronder beschreven proeven voor het vaststellen van het oplossend vermogen van verscheidene waterige preparaten, werden uitgevoerd in een glazen cilinder met een hoogte van 2,5 cm en een inwendige

diameter van 0,8 cm, die vijf roestvrij stalen balletjes met een diameter van 0,32 cm bevatte. Het uitgangsmateriaal werd in de cilinder gebracht die vervolgens aan een horizontale as werd bevestigd die parallel met de hartlijn van de cilinder
 5 liep. De as draaide met een snelheid van 180 o.p.m. Tenzij anders vermeld, was de temperatuur van de cilinder 20°C.

VOORBEELD 1

(a) 1,10-Bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-
 octadecaan werd als volgt bereid. Aan een oplossing van
 10 1,31 g (5 mmol.) 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octa-
 decaan in 4 ml van een mengsel van geconcentreerd
 HCl/H₂O (1:1) werd 2,37 ml 30% H₃PO₃ (10 mmol.) toegevoegd.
 Het reactiemengsel werd tot 100°C verhit en 1,6 ml 37%
 formaldehyde werd toegevoegd, waarna het verkregen reac-
 15 tiemengsel 4 uur aan een terugvloeikoeler werd gekookt.
 Daarna werd het reactiemengsel verdampt totdat een droog
 residu was verkregen, dat werd behandeld met droge ethanol
 (25 ml) waaruit 1,4 g mono-HCl-zout van 1,10-bis(fosfono-
 methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan
 20 (2,88 mmol., opbrengst 58%) neersloeg. Uit de moederloog
 kon een verdere hoeveelheid van 0,64 g worden afgescheiden,
 waardoor een totale opbrengst van 2,04 g (4,19 mmol., op-
 brengst 84%) werd verkregen. Het neergeslagen mono-HCl-
 zout had een smeltpunt van 258-260°C.

25 Analyse voor het mono-HCl-zout (C₁₄H₃₃ClN₂O₁₀P₂):
 Berekend: C 34,5; H 6,8; N 5,8; O 32,9; Cl 7,3; P 12,8%
 Gevonden: C 33,8; H 6,6; N 5,7; O 33,0; Cl 7,2; P 13,4%
 De gegevens betreffende: PMR, ¹³C-NMR en ³¹P-NMR
 (waarbij D₂O als oplosmiddel werd gebruikt) waren in over-
 30 eenstemming met de verwachte structuur.

(b) De cilinder werd geladen met bariumsulfaat (0,45 mmol.),
 water (1,5 ml), 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-
 4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,15 mmol.) en een
 zodanige hoeveelheid lithiumhydroxide, dat de waterige

- oplossing in de cilinder een pH van 11 had. Nadat men de cilinder 30 minuten had laten draaien, liet men de suspensie bezinken. Een van de waterige laag genomen monster bevatte opgelost bariumsulfaat (11,1 g/l). Het lithiumzout van 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan was derhalve gebruikt met een nuttig effect van $\frac{11,1}{233,2 \times 0,1} \times 100 = 47,8\%$. Na een draaiperiode van 3 uur was het nuttig effect 54,1% en na 24 uur 65,2% (opgelost bariumsulfaat 15,2 g per liter), hetgeen met behulp van $\text{SO}_4^{=}$ -analyse werd vastgesteld. Binnen de onnauwkeurigheidsmarge van de proef werden dezelfde resultaten verkregen bij de $\text{SO}_4^{=}$ en de Ba^{++} -analyse.
- (c) De onder (b) beschreven proef werd bij een temperatuur van 70°C herhaald. Na een draaiperiode van 24 uur was het nuttig effect van het lithiumzout van 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,37 mmol.) 78%, hetgeen werd vastgesteld door middel van $\text{SO}_4^{=}$ analyse (18,2 g opgelost bariumsulfaat per liter).
- (d) De cilinder werd geladen met water (1,2 ml), natuurlijk bariet (524 mg, korrelgrootte 4 mm) en 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,37 M). Vervolgens werd een zodanige hoeveelheid lithiumhydroxide toegevoegd, dat de pH van de waterige vloeistof een waarde van 11 had. Het natuurlijke bariet bevatte de volgende verbindingen:

	Verbinding	gew. %	Verbinding	gew. %
	BaSO_4	80	Fe_2O_3	3
	SiO_2	13	SrSO_4	2

Een hoeveelheid van 1,8 mmol. bariumsulfaat was derhalve in de kolf aanwezig. Na een draaiperiode van 97,5 uur bevatte de vloeistof opgelost bariumsulfaat in een concentratie van 0,088 M (20,9 g opgelost bariumsulfaat per

liter). De fosfonoverbinding was dus gebruikt met een nuttig effect van $\frac{0,088}{0,37} \times 100 = 24\%$.

- (e) De onder (d) beschreven proef werd bij een temperatuur van 70°C herhaald. Na een draaiperiode van 96 uur was het
 5 nuttig effect van het lithiumzout van de fosfonoverbinding 53%, hetgeen werd vastgesteld met behulp van $\text{SO}_4^{=}$ analyse.

Vergelijkende proef A

- Deze proef verschilde van die beschreven in Voorbeeld 1 (b), doordat de fosfonoverbinding werd vervangen door 1,10-bis-
 10 (2-fosfonoëthyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,1 M). Deze verbinding werd bereid door 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan in reactie te brengen met etheenoxide, de verkregen 2-hydroxyethylverbinding te verhitten met thionylchloride en de verkregen 2-chloorethylverbinding om te zetten
 15 met de triëthylester van fosforig zuur, waarna een hydrolyse-behandeling onder toepassing van een zuur volgde. Het monster, dat na een draaiperiode van 20 uur van de waterige laag werd genomen, bevatte opgelost sulfaat in een hoeveelheid van 1,5 g/l. Er werden in de waterige laag geen bariumionen waargenomen,
 20 waaruit bleek dat het merendeel van het gecomplexeerde barium in de vorm van een ongewenste vaste stof in de cilinder aanwezig was. Hieruit blijkt duidelijk dat door de aanwezigheid van een extra koolstofatoom tussen het brug-stikstofatoom van de macrocyclische ring en het fosforatoom het complexerend/
 25 oplozend vermogen nagenoeg wordt opgeheven.

Vergelijkende proef B

- Deze proef verschilde van de in Voorbeeld 1 (b) beschreven proef, doordat de fosfonoverbinding werd vervangen door 1,10-bis(2-ethylmonofosfaat)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-
 30 octadecaan (0,1 M). Deze verbinding werd verkregen door de 2-hydroxyethylverbinding, genoemd in de vergelijkende proef A, in reactie te brengen met chloorfosforzuurdifenylester, bij aanwezigheid van natriumhydride in tetrahydrofuran, gevolgd door hydrogenvolyse over platina in azijnzuur. Het monster, dat na

een draaiperiode van 20 uur van de waterige laag werd genomen, bevatte opgelost barium en opgelost sulfaat in hoeveelheden van respectievelijk 0,05 en 0,8 g/l, berekend als bariumsulfaat, waaruit bleek dat het merendeel van het gecomplexeerde barium als een ongewenste vaste stof in de cilinder aanwezig was. Het 1,10-bis(2-ethylmonofosfaat)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan was derhalve gebruikt met een nuttig effect van $\frac{0,05}{233,2 \times 0,1} \times 100 = 0,2\%$, berekend op barium en met een nuttig effect van $\frac{0,8}{233,2 \times 0,1} \times 100 = 3,5\%$, berekend op sulfaat.

Vergelijkende proef C

Deze proef verschilde van de in Voorbeeld 1 (b) beschreven proef, doordat de fosfonoverbinding werd vervangen door 1,10-bis(sulformmethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,1 M). Deze verbinding werd verkregen door 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan in reactie te brengen met natriumsulfiet en 37% formaldehyde (zie Voorbeeld 2 (a)). Het monster, dat na een draaiperiode van 24 uur werd genomen, bevatte opgelost barium in een hoeveelheid van 0,2 g/l, hetgeen met behulp van Ba^{++} analyse werd vastgesteld. Het nuttig effect van het lithiumzout van de sulformmethylverbinding was derhalve 0,9%, waaruit duidelijk blijkt, dat het complexerend/oplossend vermogen nagenoeg nihil wordt wanneer het fosfonaat door het sulfonaat wordt vervangen.

VOORBEELD 2

(a) 1,10-bis(fosfinicomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan werd bereid door 1,06 ml 50% hypofosforig zuur (10 mmol.) toe te voegen aan een oplossing van 1,31 g (5 mmol.), 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan in 4 ml geconcentreerd HCl/H₂O (1:1). Het reactiemengsel werd verhit tot reflux, waarna 1,6 ml 37% formaldehyde (20 mmol.) werd toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd 6 uur aan een terugvloeikoeler gekookt. Na koeling werd de pH met LiOH op een waarde van

6-7 gebracht. Een monster van 1,3 ml werd van het reactie-
 mengsel genomen (zie Voorbeeld 2 (b)) en het verkregen
 produkt werd vervolgens over een ionen-uitwisselingskolom
 (IR 120(H)) gezuiverd. De verkregen fosfinicoverbindingen
 5 bevattende fracties werden verwijderd en afgekookt. Het
 resultaat was 1,45 g (2,95 mmol.; opbrengst 74%) van het
 di-HCl-zout van 1,10-bis(fosfinicomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-
 tetraoxacyclo-octadecaan, een hygroscopisch, schuimachtig produkt.
 Analyse van het di-HCl-zout ($C_{14}H_{34}Cl_2N_2O_8P_2$):
 10 Berekend: C 34,2; H 7,0; N 5,7; O 26,0; P 12,6; Cl 14,4%
 Gevonden: C 31,0; H 6,2; N 4,7; O 27,3; P 10,6; Cl 15,3%
 (er werd een hoeveelheid van 7,6% metaal bevattend residu
 aangetroffen, dat waarschijnlijk van meegevoerd LiCl af-
 komstig was). De gegevens betreffende PMR, ^{13}C -NMR en
 15 ^{31}P -NMR (D_2O als oplosmiddel) waren in overeenstemming met
 de verwachte structuur.

(b) Het vat werd geladen met bariumsulfaat (0,3 mmol./ml) en
 het monster genoemd in Voorbeeld 2 (a) (1,3 ml), dat met
 lithiumhydroxide alkalisch was gemaakt tot een pH van 11
 20 en was verdund tot een volume van 10 ml. De concentratie
 van de fosfinicoverbinding was 0,1 M. Na een draaiperiode
 van 24 uur werd de suspensie door bezinking gesplitst.
 Een van de waterige laag genomen monster bevatte opgelost
 bariumsulfaat (4,4 g/l). Het lithiumzout van de fosfinico-
 25 verbinding was dus toegepast met een nuttig effect van

$$\frac{4,4}{233,2 \times 0,1} \times 100 = 18,9\%.$$

VOORBEELD 3

(a) 1,10-bis(fosfinico(alfa-methyl)methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-
 tetraoxacyclo-octadecaan werd overeenkomstig Voorbeeld
 30 2 (a) bereid, onder toepassing van acetaldehyde (0,6 ml,
 ongeveer 10 mmol. in 1,5 ml water) in plaats van formal-
 dehyde. De omzetting, die met NMR-analyse werd gevolgd, was
 ongeveer 35%. Het produkt werd direct met lithiumhydroxide
 behandeld (zie Voorbeeld 3 (b)).

De verbinding werd gekarakteriseerd door ^1H , ^{13}C en ^{31}P -NMR in D_2O .

De volgende signalen werden waargenomen:

^1H -NMR in $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ (H_2O als 0 dpm):

5 δ : -0,98 (t); -1,08 (m) en -3,44 (m).

^{13}C -NMR in D_2O :

δ = 73,2 (etheenkoolstofatomen tussen zuurstofatomen);

66,6 (koolstofatomen van een etheengroep naast het zuurstofatoom en tussen een zuurstof- en stikstofatoom);

10 54,6 (koolstofatomen van een etheengroep naast het stikstofatoom en tussen een zuurstof- en een stikstofatoom);

en 10,7 (koolstofatoom van de alfa-methyl groep). Er werd ook een koppelconstante van 10 Hz (C-C-P) geregistreerd.

^{31}P -NMR in D_2O : δ -36,8 dpm (ext. referentie 85% H_3PO_4).

15 (b) Het reactiemengsel (8 ml), verkregen bij de in Voorbeeld 3 (a) beschreven proef, werd alkalisch gemaakt met lithiumhydroxide tot een pH van 11 en verdund tot 16,5 ml (waarbij de alfa-methylfosfinicoverbinding werd verkregen in een concentratie van 0,1 M). Nadat men het mengsel 24 uur met 0,3 mmol./ml bariumsulfaat had laten draaien, liet men
20 de suspensie bezinken. Een van de waterige laag genomen monster bevatte opgelost bariumsulfaat (2,1 g/l). Het lithiumzout van de alfa-methylfosfinicoverbinding was derhalve gebruikt met een nuttig effect van 8,9%. Er
25 dient te worden opgemerkt, dat niet in reactie getreden uitgangsmateriaal (1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclooctadecaan) onder de heersende omstandigheden ook enig vermogen bezit om bariumionen te complexeren. Het bleek dat het niet in reactie getreden uitgangsmateriaal onder
30 deze omstandigheden niet meer dan 0,2 g bariumsulfaat per liter kon oplossen.

(c) De in Voorbeeld 3 (a) beschreven proef werd herhaald, waarbij fosforig zuur (30%) in plaats van hypofosforig zuur werd gebruikt. De reactie, die met NMR analyse werd

- gevolgd, bleek tamelijk langzaam te verlopen en toen de omzetting 10% NMR-analyse bedroeg, werd lithiumhydroxide toegevoegd totdat de pH van het reactiemengsel 11 was. De totale hoeveelheid van het (verdunde) reactiemengsel was 8 ml en het mengsel bevatte niet meer dan 0,5 mmol. 1,10-bis(fosfono(alfa-methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan. Dit mengsel werd op de bovengenoemde manier gebruikt om bariumsulfaat op te lossen. Nadat men het mengsel had laten draaien en na opwerking was 0,66 g bariumsulfaat per liter (ongecorrigeerd voor het uitgangsmateriaal) opgelost, hetgeen een nuttig effect van ongeveer 4,5% betekent.
- (d) De in Voorbeeld 2 (a) beschreven proef werd herhaald onder toepassing van aceton (1,2 g, 20 mmol.) in 1,5 ml H₂O in plaats van formaldehyde. De reactie werd gevolgd met behulp van NMR-analyse en een omzetting van 10% van het uitgangsmateriaal in 1,10-bis(fosfinico(alfa,alfa-dimethyl)methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan werd berekend aan de hand van de volgende ¹H, ¹³C en ³¹P-NMR signalen:
- ¹H-NMR in D₂O/HCl (H₂O als 0 dpm):
 δ = -1,02; -1,12 (ringprotonen); -3,54 (d, alfa-methylgroepen).
- ¹³C-NMR in D₂O: naast de aan de ring toegeschreven signalen werd voorts waargenomen dat δ = 25,3 (alfa-methyl groepen, d). Een koppelconstante van 10 Hz (C-C-P) werd geregistreerd.
- ³¹P-NMR in H₂O/D₂O/HCl: - 40,5 dpm (ext. referentie 85% H₃PO₄).
- Het reactiemengsel werd beproefd met behulp van de in Voorbeeld 3 (c) beschreven methode. Nadat men het reactiemengsel 24 uur had laten draaien en na opwerking was 0,55 g bariumsulfaat per liter opgelost (ongecorrigeerd voor het uitgangsmateriaal), hetgeen een nuttig effect van ongeveer 3,2% betekende.

VOORBEELD 4

Aan een oplossing van 100 mg 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,2 mmol.) in 2 ml water werd een zodanige hoeveelheid LiOH toegevoegd dat de pH
 5 een waarde van 11 bereikte. Vervolgens werd calciumsulfaat (15 mg, 0,11 mmol.) bij kamertemperatuur onder roeren toegevoegd. Het vaste calciumsulfaat loste bijna onmiddellijk op. Vervolgens werd een verdere hoeveelheid vast calciumsulfaat (13 mg, 0,096 mmol.) toegevoegd. Het verkregen mengsel werd
 10 geroerd, doch er werd geen heldere oplossing verkregen. Na toevoeging van een verdere hoeveelheid van 16 mg 1,10 bis-(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,04 mmol.) werd het mengsel bijna onmiddellijk helder. De fosfonoverbinding was derhalve voor 87% gebruikt.

VOORBEELD 5

(a) Het vat werd geladen met bariumsulfaat (0,45 mmol.) en een oplossing van 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,1 M), natriumfosfiet (0,2 M) en 37% formaldehyde (0,2 M) in 1,5 ml water. Het reactiemengsel werd
 20 24 uur bij omgevingstemperatuur geroerd. Een na bezinking van de suspensie genomen monster bevatte gelijke hoeveelheden opgelost barium en opgelost sulfaat. Het nuttig effect van het in situ bereide natriumzout van 1,10-bis-(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (berekend als de opgeloste hoeveelheid BaSO_4 (mol.)
 25 per mol. 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan dat was ingebracht) was 3,1%. Er dient te worden opgemerkt dat het nuttig effect van 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan onder dezelfde omstandigheden 0,4% was.
 30 De proef werd herhaald bij een temperatuur van ongeveer 70°C. Het nuttig effect van het in situ bereide natriumzout was gestegen tot 5,7%, berekend op de opgeloste hoeveelheid BaSO_4 (mol.) per mol. 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan.

- (b) Na toevoeging van een overmaat lithiumhydroxide werd een ruw reactiemengsel dat was verkregen door de reactie van 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan (0,1 M), fosforig zuur (0,2 M) en formaldehyde (0,4 M) in een
- 5 zuurmedium (6N HCl) tot de pH 11 was als "macrocyclische polyether" toegepast. Toen het vaste bariumsulfaat bij 20°C onder de in Voorbeeld 1 (b) beschreven standaardomstandigheden in een hoeveelheid van 0,3 mol. bariumsulfaat per liter werd opgelost, was het nuttig effect
- 10 na 24 uur 49% (berekend op ingebracht 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan was dit een opbrengst van 75%).

Bij de reinigingsmethode volgens de uitvinding worden de (waterige) reinigingspreparaten, waarmede vaste stoffen, in het bijzonder bariumsulfaat, kunnen worden opgelost, gedurende een zodanige periode met de te reinigen oppervlakken in aanraking

15 gebracht, dat althans een deel van de vaste stof (neerslag van bariumsulfaat) van genoemde oppervlakken wordt verwijderd. Hierbij kan men het preparaat over de te reinigen oppervlakken laten circuleren. Wanneer het materiaal in een put wordt gereinigd, kan men het preparaat door de buizen in de put laten

20 circuleren, bijvoorbeeld door het door de produktiepijp naar beneden te pompen en naar het oppervlak terug te voeren door de ringvormige ruimte tussen de produktiepijp en de verbuizing (of andersom). Het preparaat kan ook door de produktiepijp naar beneden en in de formatie worden gepompt; de put en de formatie-

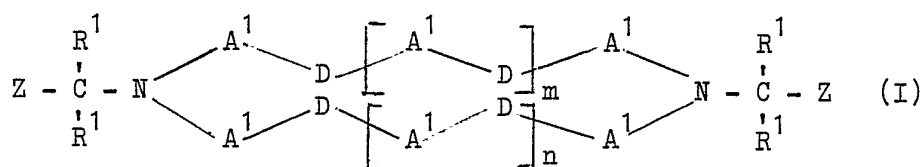
25 poriënruimte worden dan gereinigd doordat daarin aanwezig bariumsulfaat wordt opgelost wanneer het preparaat langs de te reinigen oppervlakken stroomt. Het preparaat dat bij een dergelijke éénmalige dynamische wasbehandeling is gebruikt, wordt later naar de oppervlakte teruggevoerd door de fluïda

30 die na de schoonmaakbehandeling door de put worden geproduceerd. Het is ook mogelijk het reinigingspreparaat ladingsgewijs toe te passen. Het preparaat wordt dan in de put en eventueel in de poriënruimte van de te reinigen formatiedelen gepompt en in niet-stromende toestand in aanraking gehouden

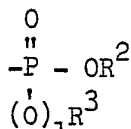
met de oppervlakken die met neerslag van bariumsulfaat zijn bedekt, gedurende een zodanige periode dat althans een aanzienlijk deel van genoemde neerslag wordt opgelost. Het is ook mogelijk de reactiecomponenten (de macrocyclische polyether met formule I, het (hypo)fosforzuur en de verbinding met formule III, in het bijzonder 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan, fosforig zuur en een waterige oplossing van formaldehyde) door de produktiebuis in de formatie te pompen, waarbij deze componenten in situ het zout van de macrocyclische polyether met de formule I doen ontstaan, dat onder de heersende omstandigheden een reinigende werking heeft. Ook kunnen ruwe reactiemengsels door de produktiebuis in de formatie worden gepompt. Desgewenst kan het reinigingspreparaat, of delen daarvan, waarin bariumsulfaat is opgelost, worden aangezuurd ter verkrijging van de macrocyclische polyether met de formule I, zodat deze kan worden teruggewonnen en opnieuw kan worden gebruikt.

C o n c l u s i e s

1. Macrocyclische polyethers met de algemene formule:



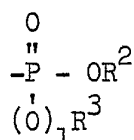
waarin de groepen A^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een koolwaterstofradicaal met ten hoogste 12 koolstofatomen voorstellen, en de groepen D, die al dan niet gelijk kunnen
 5 zijn elk een zuurstof- of zwavelatoom of een koolwaterstofradicaal met ten hoogste 6 koolstofatomen of een N-R groep voorstellen (waarin R een waterstofatoom of een koolwaterstofradicaal met ten hoogste 12 koolstofatomen, een koolwaterstof-sulfonylradicaal met ten hoogste 12 koolstofatomen, een alkoxy-
 10 carbonylmethyleenradicaal met ten hoogste 4 koolstofatomen of een carboxymethyleenradicaal voorstelt), ten minste 2 van genoemde D-componenten een zuurstof- of zwavelatoom of een N-R groep voorstellen, en de groepen R^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom, een alkylgroep met ten
 15 hoogste 6 koolstofatomen of een carboxygroep voorstellen, en m en n gehele getallen van 0 t/m 5 zijn en Z de volgende groep voorstelt:



waarin 1 0 of 1 is, en R^2 en R^3 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, een waterstofatoom of een alkylgroep voorstellen, en de
 20 overeenkomstige zouten.

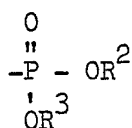
2. Verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de groepen A^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een koolwaterstofradicaal met 2-6 koolstofatomen of een 1,2-fenyleenradicaal voorstellen, D een zuurstof- of zwavelatoom voorstelt

dan wel een N-R groep (waarin R een waterstofatoom, een alkyl-
 groep met ten hoogste 6 koolstofatomen, een koolwaterstof-
 sulfonylradicaal met ten hoogste 6 koolstofatomen of een
 alkoxy-carbonylmethyleenradicaal met ten hoogste 4 koolstof-
 5 atomen dan wel een carboxymethyleenradicaal voorstelt); ten
 minste 4 van genoemde D-componenten zuurstofatomen en/of N-R
 groepen voorstellen; en de groepen R^1 , die al dan niet gelijk
 kunnen zijn, elk een waterstofatoom, een alkylgroep met ten
 hoogste 4 koolstofatomen of een carboxygroep voorstellen;
 10 m en n 1 of 2 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



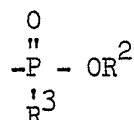
waarin 1 0 of 1 is en R^2 en R^3 , die al dan niet gelijk kunnen
 zijn, een waterstofatoom of een alkylgroep met ten hoogste
 6 koolstofatomen voorstellen, en de overeenkomstige zouten.

3. Verbindingen volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de
 15 groepen A^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een etheen-,
 diëtheen-, triëtheen- of tetra-etheenradicaal, in het bijzonder
 een etheenradicaal voorstellen; D een zuurstofatoom voorstelt
 dan wel een N-R groep (waarin R een alkylgroep met ten hoogste
 4 koolstofatomen, in het bijzonder een methylgroep, een kool-
 20 waterstofsulfonylradicaal met ten hoogste 4 koolstofatomen of
 een methoxy- of ethoxycarbonylradicaal voorstelt); ten minste
 4 van genoemde D-componenten een zuurstofatoom voorstellen; en
 de groepen R^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een
 waterstofatoom of een methyl- of ethylgroep voorstellen; m en n
 25 1 of 2 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



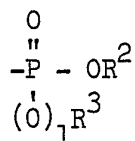
waarin R^2 en R^3 beide een waterstofatoom voorstellen, en de
 overeenkomstige zouten.

4. Verbindingen volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de groepen A^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een etheen-, diëtheen-, triëtheen- of tetra-etheenradicaal, in het bijzonder een etheenradicaal voorstellen; D een zuurstof-
 5 atoom voorstelt dan wel een N-R groep (waarin R een alkyl-groep met ten hoogste 4 koolstofatomen, in het bijzonder een methylgroep, een koolwaterstofsulfonylradicaal met ten hoogste 4 koolstofatomen dan wel een methoxy- of ethoxy-carbonylradicaal voorstelt); ten minste 4 van genoemde D-compo-
 10 nenten een zuurstofatoom voorstellen; en de groepen R^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een methyl- of ethylgroep voorstellen; m en n 1 of 2 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



- 15 waarin R^2 en R^3 beide een waterstofatoom voorstellen, en de overeenkomstige zouten.

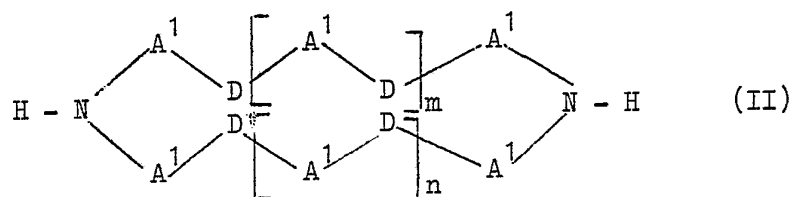
5. Verbindingen volgens conclusie 3 of 4, met het kenmerk, dat A^1 een etheenradicaal voorstelt; D een zuurstofatoom voorstelt; en de groepen R^1 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een methyl- of ethylgroep voorstellen;
 20 m en n beide 1 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



- waarin 1 0 of 1 is, en R^2 en R^3 beide een waterstofatoom voorstellen en de overeenkomstige zouten.

6. 1,10-Bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan en alkylesters en zouten daarvan.
 25 7. 1,10-Bis(fosfono(alfa-methyl)methyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan en alkylesters en zouten daarvan.

8. 1,10-Bis(fosfinicomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxa-
cyclo-octadecaan en alkylesters en zouten daarvan.
9. 1,10-Bis(fosfinico(alfa-methyl)methyl)-1,10-diaza-
4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan en alkylesters en zouten
5 daarvan.
10. 1,10-Bis(fosfinico(alfa,alfa-dimethyl)methyl)-1,10-diaza-
4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan en alkylesters en zouten
daarvan.
11. Een complex, bereid uit een verbinding volgens één der
10 conclusies 1-10 met een kation dat met een dergelijke ver-
binding compatibel is.
12. Werkwijze ter bereiding van macrocyclische polyethers met
de algemene formule I of esters of zouten daarvan, met het
kenmerk, dat een macrocyclische polyether met de volgende al-
15 gemene formule:



waarin A^1 , D, m en n de in conclusie 1 genoemde betekenis
hebben, in reactie wordt gebracht met een (hypo)fosforig zuur
of partiële alkylesters daarvan, bij aanwezigheid van een
verbinding met de algemene formule:

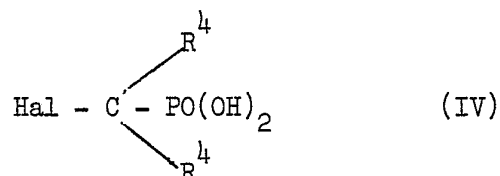


- 20 waarin de groepen R^1 , die al dan niet dezelfde kunnen zijn,
elk de in conclusie 1 genoemde betekenis hebben, en het ver-
kregen zuur eventueel in de/het overeenkomstige ester of zout
wordt omgezet.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de reactie tussen een macrocyclische polyether met formule II en (hypo)fosforig zuur wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van een verbinding met de algemene formule III, bij een temperatuur
 5 van 10°-120°C, bij voorkeur 40°-110°C.

14. Werkwijze volgens conclusie 12 of 13, met het kenmerk, dat de macrocyclische polyether met formule II en (hypo)fosforig zuur bij aanwezigheid van waterig formaldehyde worden verhit.

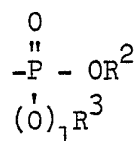
15. Werkwijze ter bereiding van macrocyclische polyethers met de algemene formule I, waarin l = 1, met het kenmerk, dat een verbinding met de algemene formule II bij aanwezigheid van een base in reactie wordt gebracht met een verbinding met de algemene formule:



15 waarin Hal een chloor-, broom- of jodiumgroep voorstelt en de groepen R⁴, die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen voorstellen.

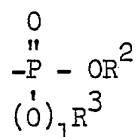
16. Preparaat voor het oplossen van zouten waarvan de kationen compatibel zijn met een macrocyclische polyether met de algemene formule I, dat één of meer macrocyclische polyethers met
 20 de algemene formule I en een oplosmiddel bevat.

17. Preparaat volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat het water als oplosmiddel bevat en voorts een zout van een macrocyclische polyether met de algemene formule I, waarin A¹, D, R, R¹, m en n de bovengenoemde betekenis hebben en Z de volgende groep voorstelt:



waarin l 0 of 1 is en R^2 en R^3 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, een waterstofatoom of een alkylgroep voorstellen, mits althans één der componenten R^2 en R^3 een kation voorstelt dat niet of nauwelijks concurrerend is voor het kation van het op
5 te lossen zout.

18. Een waterig preparaat volgens conclusie 17, in het bijzonder voor het oplossen van vast bariumsulfaat, dat een zout van een macrocyclische polyether met de algemene formule I bevat, waarin A^1 een etheen-, diëtheen-, triëtheen of tetra-
10 etheenradicaal, in het bijzonder een etheenradicaal voorstelt, D een zuurstofatoom voorstelt; de groepen R^1 die al dan niet gelijk kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een methyl- of ethylgroep voorstellen; m en n 1 of 2 zijn; en Z de volgende groep voorstelt:



15 waarin l 0 of 1 is en R^2 en R^3 , die al dan niet gelijk kunnen zijn, een waterstofatoom of een alkylgroep met ten hoogste 6 koolstofatomen voorstellen, mits ten minste één der componenten R^2 en R^3 een kation voorstelt dat niet of nauwelijks concurrerend is voor het kation van het op te lossen zout.

20 19. Een waterig preparaat volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het preparaat een lithium- of natriumzout van 1,10-bis(fosfonomethyl)-1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxacyclo-octadecaan bevat.

20. Werkwijze voor het reinigen van oppervlakken die zijn
25 bedekt met nagenoeg onoplosbare zouten waarvan de kationen compatibel zijn met een macrocyclische polyether met de algemene formule I, met het kenmerk, dat de oppervlakken in aanraking worden gebracht met een (waterig) preparaat volgens één der conclusies 16-19.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, in het bijzonder voor het reinigen van een zich in een ondergrondse formatie uitstrek-
kende put en eventueel van formatiedelen in de nabijheid van
genoemde put, door de put en/of genoemde formatiedelen in aan-
5 raking te brengen met een waterig preparaat volgens één der con-
clusies 16-19.
22. Werkwijze volgens conclusie 20 of 21, met het kenmerk, dat
het waterige preparaat een pH van ten minste 8, bij voorkeur
van 10-11,5 heeft.
- 10 23. Werkwijze volgens één der conclusies 20-22, met het ken-
merk, dat het waterige preparaat eveneens een base bevat waar-
van het kation niet of nauwelijks concurrerend is voor het
kation dat met de macrocyclische polyether met formule I moet
worden gecomplexeerd.
- 15 24. Werkwijze volgens één der conclusies 20-23, met het ken-
merk, dat een waterig preparaat wordt gebruikt waarin het zout
van de macrocyclische polyether met de algemene formule I in
situ wordt gevormd.
- 20 25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat een
waterig preparaat wordt gebruikt dat een ruw reactiemengsel, dat
is verkregen met behulp van een werkwijze volgens één der con-
clusies 12-15 en een (overmaat van een) base bevat.