



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201600525 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：104114845

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(51)Int. Cl. : C07F9/32 (2006.01)

(30)優先權：2014/05/13 歐洲專利局 14168134.6

(71)申請人：拜耳作物科學股份有限公司 (德國) BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT (DE)

德國

(72)發明人：瑞索 漢斯約阿金 RESSEL, HANS-JOACHIM (DE)；泰勒曼 凱莉安 TELLMANN, KILIAN (DE)；福特 馬克 FORD, MARK JAMES (GB)；利特曼 馬汀 LITTMANN, MARTIN (DE)；姆爾塔 費德里奇 MUEHLTHAU, FRIEDRICH AUGUST (AT)；時力高 鈞特 SCHLEGEL, GUENTER (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

製備含磷氰醇之方法

PROCESS FOR PREPARING PHOSPHORUS-CONTAINING CYANOHYDRINS

(57)摘要

本發明主要係有關一種製備特定式(I)含磷氰醇之方法，及特定含磷氰醇本身，及其於製備草銨膦(glufosinate)與/或草銨膦鹽類上之用途。本發明進一步有關特別適合製備式(I)含磷氰醇之特定混合物。

The present invention relates primarily to a process for preparing certain phosphorus-containing cyanohydrins of the formula (I), and also to certain phosphorus-containing cyanohydrins per se and to their use for the preparation of glufosinate and/or glufosinate salts. The present invention further relates to certain mixtures particularly suitable for preparing the phosphorus-containing cyanohydrins of the formula (I).

201600525

發明摘要

※ 申請案號：104114845

※ 申請日：104.5.11

※IPC 分類：C07F 9/32 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

製備含磷氰醇之方法

PROCESS FOR PREPARING PHOSPHORUS-CONTAINING
CYANOHYDRINS

【中文】

本發明主要係有關一種製備特定式(I)含磷氰醇之方法，及特定含磷氰醇本身，及其於製備草銨膦(glufosinate)與/或草銨膦鹽類上之用途。本發明進一步有關特別適合製備式(I)含磷氰醇之特定混合物。

【英文】

The present invention relates primarily to a process for preparing certain phosphorus-containing cyanohydrins of the formula (I), and also to certain phosphorus-containing cyanohydrins per se and to their use for the preparation of glufosinate and/or glufosinate salts. The present invention further relates to certain mixtures particularly suitable for preparing the phosphorus-containing cyanohydrins of the formula (I).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製備含磷氰醇之方法

PROCESS FOR PREPARING PHOSPHORUS-CONTAINING
CYANOHYDRINS

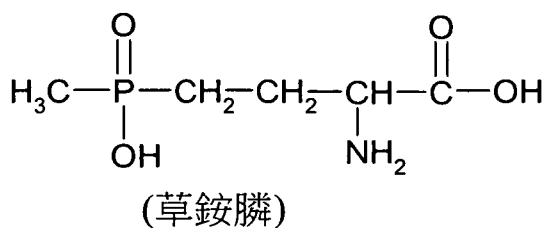
【技術領域】

【0001】 本發明主要係有關一種製備如下文所定義特定式(I)含磷氰醇之方法，及特定含磷氰醇本身，及其於製備草銨磷(glufosinate)與/或草銨磷鹽類上之用途。本發明進一步有關特別適合製備如下文所定義式(I)含磷氰醇之特定混合物。

【先前技術】

【0002】 含磷氰醇為適用於各種不同相關領域之中間物，特別是用於製造可用於製藥與/或農化領域之生物活性物質。

【0003】 US 4,168,963說明具有除草活性之各種不同含磷化合物，其中尤其是草丁磷(phosphinothricin)(2-胺基-4-[羥基(甲基)次磷醯基]丁酸；俗名：草銨磷)與其鹽類已在農化(農業化學)領域具有商業重要性。



【0004】 用於合成此類具有除草活性之含磷化合物(特別是草銨磷)之中間物之方法已說明於例如：US 4,521,348、DE 3047024、US 4,599,207與US 6,359,162B1。

【0005】 CN 102372739A說明一種製備草銨磷之方法，其係由(3-氰基-3-羥基丙基)甲基次磷酸與二氧化碳、氨與水反應。

【0006】 CN 102399240A揭示一種製備草銨磷與草銨磷類似物之方法，其起始物包括PCl₃、CH₃MgCl與特定亞磷酸之三烷基酯。其所製得之甲基膦酸二烷基酯與甲基次膦酸烷基酯隨後再進行米契爾加成反應(Michael addition)，再進一步反應形成草銨磷與草銨磷類似物。

【0007】 CN 101830926A 係有關一種製備二烷基金屬次膦酸鹽之方法，及其作為阻燃劑之用途。所說明之方法中，由次膦酸烷基酯與末端烯烴反應，該反應包括由甲烷次膦酸單丁基酯與環己烯反應。

【0008】 先前技藝中製備含磷氰醇之方法有缺點：例如：含磷氰醇產量不適當、共同產物或二次產物比例過高、成本太高、及含磷氰醇之純化與/或單離法複雜、及/或以製程與/或設備而論之反應條件太過嚴苛或太困難。

【0009】 因此本發明之目的為尋求一種可以提供極佳含磷氰醇產量之製備含磷氰醇之方法。

【0010】 該方法較佳應符合下列態樣(i)至(iv)中一項、兩項、或更多項：

(i)以製程與/或設備而論之執行法應最容易；

(ii)反應條件溫合；

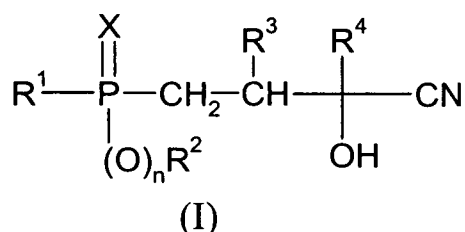
(iii) (很難排除之)二次產物比例極低；

(iv)非常容易純化及/或單離含磷氰醇。

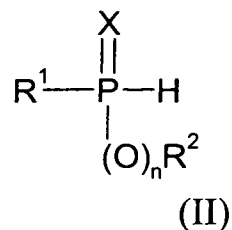
【0011】 下文說明之本發明方法將可符合此等目的。

【發明內容】

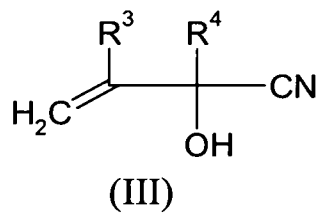
【0012】 本發明提供一種製備式(I)含磷氰醇之方法



其特徵在於由式(II)化合物



與式(III)氰醇



於 50 至 105°C 之溫度範圍下，較佳於 60 至 95°C 之溫度範圍下，更佳於 65 至 90°C 之溫度範圍下反應，

其中各例中：

R¹ 為(C₁-C₁₂)-烷基、(C₁-C₁₂)-鹵烷基、(C₆-C₁₀)-芳基、(C₆-C₁₀)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₄-C₁₀)-環烷基或(C₄-C₁₀)-鹵環烷基，

R² 為(C₁-C₁₂)-烷基、(C₁-C₁₂)-鹵烷基、(C₆-C₁₀)-芳基、(C₆-C₁₀)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₄-C₁₀)-環烷基或(C₄-C₁₀)-鹵環烷基，

R³ 與 R⁴ 在各例中彼此分別獨立為氫、(C₁-C₄)-烷基、苯基或苯甲基，

X 為氧或硫，及

n 為 0 或 1。

【0013】 DE 3047024原則上說明由式(II)化合物與式(III)化合物形成式(I)化合物之反應，但產量並不令人滿意，尤其在工業或工廠規模下並不適當。例如：DE 3047024說明甲烷膦酸單異丁基酯與丙烯醛氰醇，在添加觸媒量「過氧辛酸酯」自由基引發劑下，於120-130°C之溫度下反應。蒸餾後之產量為理論值之79%。

【0014】 式(III)氰醇之反應性顯著高於具有例如：US 4,521,348或US 4,599,207所使用之O-乙醯基而非游離羥基之相應化合物。

【0015】 本發明方法中，反應溫度係保持在根據本發明所指定之溫度

範圍內，其中較佳係使用下文所定義之式(IV)自由基引發劑，所得之式(I)含磷氰醇具有顯著更佳產量，通常純度更高。

【0016】 本發明方法所使用之式(III)化合物沒有O-乙醯基，在下文中所說明其他本發明草銨磷方法與US 4,521,348或US 4,599,207所說明方法之相反處在於不會產生任何乙酸或乙酸衍生物作為伴隨組份或共同產物。

【0017】 已進一步發現，本發明製備式(I)化合物(及下文所定義式(Ia)或(Ib)化合物)之方法中，在反應發生後，式(II)化合物(或下文所定義式(IIa)或(IIb)化合物)未反應及回收(亦即再循環)量之品質，優於文獻中不使用式(III)氰醇而改用相應O-乙醯基化氰醇之已知方法中之品質。

【0018】 文獻中不使用式(III)氰醇而改用相應O-乙醯基化氰醇之已知方法中，式(II)化合物回收(再循環)量通常包含顯著比例(約5 wt%)之乙酸，需要相當高蒸餾成本與複雜性才有可能排除。但殘留量之乙酸會抑制或減緩自由基反應，以致不利於將回收(再循環)量之式(II)化合物送回自由基反應中供該反應再利用。

【0019】 總言之，本發明方法及下文中所說明製備草銨磷之其他本發明方法形成較少量不要的二次組份，因此本發明方法更有效率且更節省能源。

【0020】 基團R1、R2、R3與R4之各烷基之碳主幹可分別為直鏈或分支鏈(分支)。

【0021】 「(C1-C4)-烷基」之表示法在本文中係具有1至4個碳原子之烷基之縮寫，因此包括基團：甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基丙基或三級丁基。因此，具有所指示更多C原子數範圍之通稱烷基，例如：「(C1-C6)-烷基」亦包括具有更多C原子數之直鏈或分支烷基，亦即例如：亦可具有5與6個C原子之烷基。

【0022】 「鹵素」較佳係指由氟、氯、溴、與碘所組成之群組。鹵烷基、鹵芳基、鹵芳烷基與鹵環烷基係指烷基、芳基、芳烷基與環烷基分別被相同或相異鹵原子，較佳係被來自氟、氯與溴之群組，特別是被來自氟與氯之群組中之相同或相異鹵原子部分或完全取代。因此例如：鹵烷基包括單鹵烷基(=單鹵代烷基)、二鹵烷基 (= 二鹵代烷基)、三鹵烷基(=三鹵代

烷基)、或全鹵烷基,如,例如:CF₃、CHF₂、CH₂F、CF₃CF₂、CH₂FCHCl、CCl₃、CHCl₂、CH₂CH₂Cl。相應說明亦適用於被鹵素取代之其他基團。

【0023】 合適及較佳之式(II)化合物包括下列:甲烷亞磷酸單(C1-C6)-烷基酯、甲烷磷酸單十二碳烷基酯、甲烷磷酸單苯基酯;乙烷亞磷酸單(C1-C6)-烷基酯、乙烷磷酸單十二碳烷基酯、乙烷磷酸單苯基酯;丙烷亞磷酸單(C1-C6)-烷基酯、丙烷磷酸單十二碳烷基酯、丙烷磷酸單苯基酯;丁烷亞磷酸單(C1-C6)-烷基酯、丁烷磷酸單十二碳烷基酯、丁烷磷酸單苯基酯;苯基亞磷酸單(C1-C6)-烷基酯、苯基磷酸單十二碳烷基酯、苯基磷酸單苯基酯;苯甲基亞磷酸單(C1-C6)-烷基酯、苯甲基磷酸單十二碳烷基酯、苯甲基磷酸單苯基酯;甲基硫代亞磷酸單(C1-C6)-烷基酯、甲基硫代磷酸單十二碳烷基酯、甲基硫代磷酸單苯基酯;二甲基磷氧化物、二乙基磷氧化物、二丙基磷氧化物、二丁基磷氧化物、二苯基磷氧化物、甲基苯基磷氧化物、二苯甲基磷氧化物、二甲基磷硫化物、與二苯基磷硫化物。

【0024】 式(II)化合物方法係熟悉此相關技術者已知且可依據文獻中已知方法進行(例如:US 3,914,345;US 4,474,711;US 4,485,052;US 4,839,105;US 5,128,495)。

【0025】 合適及較佳式(III)氰醇包括下列:丙烯醛氰醇、甲基丙烯醛氰醇、乙基丙烯醛氰醇、與苯基乙炔基酮氰醇。

【0026】 式(III)氰醇方法係熟悉此相關技術者已知且可依據文獻中已知方法進行(例如:US 3,850,976或US 4,336,206)。

【0027】 本發明方法之較佳例子如下:

R³ 與 R⁴在各例中彼此分別獨立為氫或甲基,

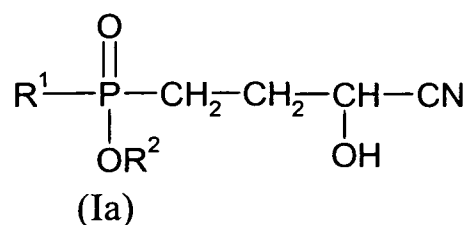
及/或

X 為氧,

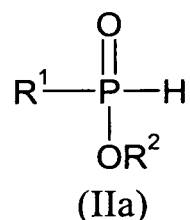
及/或

n 為 1。

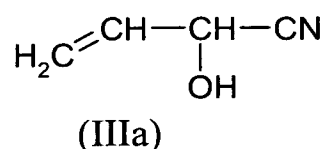
【0028】 本發明方法較佳係有關一種製備式(Ia)含磷氰醇之方法



其特徵在於由式(IIa)化合物



與式(IIIa)丙烯醛氰醇



於 50 至 105°C 之溫度範圍，較佳於 60 至 95°C 之溫度範圍，更佳於 65 至 90°C 之溫度範圍下反應，

其中各例中：

R^1 為(C₁-C₆)-烷基、(C₁-C₆)-鹵烷基、(C₆-C₈)-芳基、(C₆-C₈)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₅-C₈)-環烷基或(C₅-C₈)-鹵環烷基，

R^2 為(C₁-C₆)-烷基、(C₁-C₆)-鹵烷基、(C₆-C₈)-芳基、(C₆-C₈)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₅-C₈)-環烷基或(C₅-C₈)-鹵環烷基。

【0029】 較佳係各例中：

R^1 為(C₁-C₄)-烷基或(C₁-C₄)-鹵烷基，較佳係甲基或乙基，

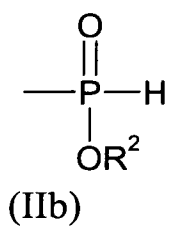
R^2 為(C₁-C₆)-烷基或(C₁-C₆)-鹵烷基，較佳係(C₃-C₆)-烷基，亦較佳為 C₄-烷基或 C₅-烷基。

【0030】 更佳係各例中：

R^1 為甲基，

R^2 為 C₄-烷基或 C₅-烷基，較佳係正丁基或正戊基，

亦即特別佳係使用式(IIb)化合物

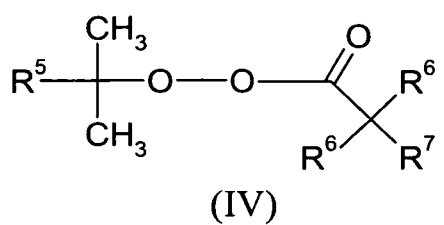


其中 R² 為正丁基或正戊基。

【0031】 本發明方法較佳係在可形成游離自由基之條件下進行。

【0032】 在本發明方法中，由式(II)與(III)化合物或由(IIa)與(IIIa)化合物分別形成式(I)或(Ia)化合物之反應較佳係藉助於形成自由基之輻射源(如：UV、伽瑪或X-射線)或在一或多種形成自由基之物質之存在下進行。

【0033】 為了本發明方法之目的，較佳係使用形成自由基之物質，更佳係如下列定義之式(IV)自由基引發劑：



其中

R⁵ 為甲基、乙基、2,2-二甲基丙基或苯基，

R⁶ 各自出現分別獨立為(C₁-C₁₀)-烷基，較佳係(C₁-C₆)-烷基，更佳係(C₁-C₄)-烷基，

及

R⁷ 為氫或(C₁-C₁₀)-烷基，較佳係氫或(C₁-C₆)-烷基，更佳係氫或(C₁-C₄)-烷基。

【0034】 式(IV)自由基引發劑係本身已知者，且其中有些可自商品取得。

【0035】 式(IV)自由基引發劑較佳係選自下列各物所組成群組中：過氧異丁酸三級丁酯、過氧異丁酸三級戊酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧新癸酸三級戊酯、過氧新癸酸枯基酯、過氧新

庚酸枯基酯、過氧異丁酸枯基酯，及其混合物。

【0036】 式(IV)自由基引發劑較佳係選自下列各物所組成群組中：過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧新癸酸枯基酯，及其混合物，更佳係過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧新癸酸三級丁酯與/或過氧-2-乙基己酸三級丁酯。

【0037】 所述之較佳自由基引發劑尤其是係容許在溫和反應條件下，特別是在上述較佳溫度範圍內具有極佳反應過程，藉以得到高產量與高純度之所需式(I)與(Ia)含磷氰醇。

【0038】 較佳係使用總量佔式(III)或(IIIa)氰醇總用量0.1至10 mol%，更佳係0.25至7 mol%，甚至更佳為0.5至7 mol%，尤其佳為0.5至5 mol%之式(IV)自由基引發劑。

【0039】 式(IV)自由基引發劑或式(IV)自由基引發劑混合物可與式(III)或(IIIa)氰醇共同混合，並量取該混合物(亦即在控制劑量下)加至已先引進之式(II)或(IIa)化合物中。或者，式(IV)自由基引發劑或自由基引發劑混合物亦可與含磷反應物(II)或(IIa)混合，或在控制劑量下，呈純型，與式(III)或(IIIa)氰醇分開但同時併行添加。

【0040】 式(IV)自由基引發劑或自由基引發劑混合物較佳係與含磷反應物(II)或(IIa)混合，或亦可在控制劑量下，呈純型，與式(III)或(IIIa)氰醇分開但同時併行添加。或者，式(IV)自由基引發劑或式(IV)自由基引發劑混合物亦可與式(III)或(IIIa)氰醇共同混合，並量取該混合物(亦即在控制劑量下)加至已先引進之式(II)或(IIa)化合物中。

【0041】 其中「一部分」係指在下文之觀察中，在所指定之製程中特定點僅使用本發明方法總用量中之一部分。

【0042】 本發明方法之進行方式係由式(IV)自由基引發劑或引發劑群、或一部分式(IV)自由基引發劑或引發劑群預先與一部分或全部化合物(III)或(IIIa)混合(「混合物IV + III」)，並量取此混合物，亦即「混合物IV + III」加至反應容器中。

【0043】 本發明方法之較佳進行方式係：

- 由化合物(III)或(IIIa)預先與一部分化合物(II)或(IIa)混合(「混合物 III + II」),
 - 在另一個空間(亦即另一個容器)中預先混合一部分化合物(II)或(IIa)與自由基引發劑(IV) (「混合物 II + IV」),
- 同時量取這兩種混合物(亦即「混合物 III + II」與「混合物 II + IV」)加至反應容器中。

【0044】 藉由下列較佳製程，可以特別有效率地得到式(I)或(Ia)含磷氰醇且產量甚至更佳。

【0045】 因此進行本發明方法較佳係由式(IV)自由基引發劑或引發劑群或一部分式(IV)自由基引發劑或引發劑預先與一部分或全部化合物(II)或(IIa) 混合(「混合物IV + II」), 並量取此混合物(亦即「混合物IV + II」), 與式(III)或(IIIa)化合物同時但分開加至反應容器中。

【0046】 此時，較佳係從分開建構之另一個容器中量取式(III)或(IIIa)化合物加至反應容器中。

【0047】 若採用分批模式時，則依據批量大小而定，上述各製程同時量取之過程較佳係持續超過30分鐘，更佳係30分鐘至20小時，極佳為1至 12 小時。

【0048】 本發明同樣提供上述定義之混合物：「混合物IV + III」、「混合物IV + II」、「混合物III + II」、與「混合物II + IV」。

【0049】 因此本發明亦有關一種選自下列各物所組成群組中之混合物：

- 包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(III)化合物之混合物，
- 包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(II)化合物之混合物，
- 包含一或多種式(III)化合物與一或多種式(II)化合物之混合物，其中該混合物較佳係不包含上述定義之式(IV)及/或不包含上述定義之式(I)化合物，

其中式(II)、(III)與(IV)化合物分別具有如上述定義之結構式，較佳係分別具有如上述較佳或特別佳定義之結構式。

【0050】 本發明較佳係有關一種選自下列各物所組成群組中之混合

物：

-包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(III)化合物之混合物，

-包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(II)化合物之混合物，

其中式(II)、(III)與(IV)化合物分別具有如上述定義之結構式，較佳係分別具有如上述較佳或特別佳定義之結構式。

【0051】 本發明混合物中，較佳例子係該式(II)化合物與該式(III)化合物係選自式(IIa)化合物之群中與式(IIIa)化合物之群中，以如上述定義之較佳式(IIa)與/或(IIb)及(IIIa)化合物較佳。

【0052】 本發明較佳混合物包含或其組成為：

- 一或多種選自下列各物所組成群組中之式(IV)自由基引發劑：過氧異丁酸三級丁酯、過氧異丁酸三級戊酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧新癸酸三級戊酯、過氧新癸酸枯基酯、過氧新庚酸枯基酯、與過氧異丁酸枯基酯，

及

-式(III)化合物，較佳係式(IIIa)化合物。

【0053】 本發明較佳混合物包含或其組成為：

- 一或多種選自下列各物所組成群組中之式(IV)自由基引發劑：過氧異丁酸三級丁酯、過氧異丁酸三級戊酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧新癸酸三級戊酯、過氧新癸酸枯基酯、過氧新庚酸枯基酯、與過氧異丁酸枯基酯，

及

-式(II)化合物，較佳係式(IIa)化合物。

【0054】 本發明方法可以在溫和反應條件下製備式(I)或(Ia)含磷氰醇，藉以產生式(I)或(Ia)含磷氰醇，其產量極佳，且顯著高於US 4,521,348或DE 3047024說明之產量。

【0055】 因此，當執行本發明方法時，顯著降低或大幅防止例如：式(II)或(IIa)反應物之歧化反應。此外，當執行本發明方法時，顯著降低或大

幅防止式(III)或(IIIa)化合物之聚合反應。

【0056】 已進一步發現，藉由預先混合(一部分)式(II)與(III)或(IIa)與(IIIa)反應物時，可以進一步降低式(III)或(IIIa)化合物之聚合傾向。

【0057】 本發明方法中，宜使用極高純度之式(III)或(IIIa)氰醇。所使用式(III)或(IIIa)氰醇之純度較佳係高於或等於90 wt%，更佳係高於或等於92 wt%。

【0058】 本發明方法中，宜使用一或多種酸，較佳係使用pH在2至4範圍內(於25°C下測定)之酸來穩定式(III)或(IIIa)氰醇。此時所使用之穩定化酸可為例如：磷酸、聚磷酸與/或乙酸。

【0059】 所形成之式(I)或(Ia)含磷氰醇可作為合成含磷胺基酸(如，例如：草銨磷)之起始物使用(此類合成途徑更詳細說明於下文中)。因此使用式(III)或(IIIa)氰醇之另一項優點為不需要在式(I)或(Ia)與(III)或(IIIa)化合物之OH基團上引進保護基，使整體合成過程更簡化。

【0060】 此外，為了避免不要之二次反應且為了達到高產量，宜使用超過式(III)或(IIIa)氰醇之相對莫耳量之含磷反應物(II)或(IIa)。

【0061】 本發明方法中，含磷反應物(II)或(IIa)之總用量與式(III)或(IIIa)氰醇之總用量之莫耳比較佳係在3：2至8：1之範圍內，更佳係在2：1至6：1之範圍內，更佳亦在5：2至5：1之範圍內，極佳係在2.8：1至4.0：1之範圍內。

【0062】 本發明方法可依分批模式或依連續模式(亦即連續操作流程)進行。

【0063】 本發明方法較佳係使用惰氣進行，更佳係在惰氣氛圍下進行。此時較佳惰氣為氮氣與氬氣。

【0064】 本發明方法亦可能在超過常壓下或在減壓下進行。

【0065】 本發明方法可於稀釋劑中進行。

【0066】 原則上可使用各種不同有機溶劑作為稀釋劑，較佳係甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、或此等有機溶劑之混合物。本發明方法較佳係不使用此等溶劑進行。

【0067】 然而，本發明方法宜在以已事先形成之式(I)或(Ia)反應產物作為稀釋劑中進行。

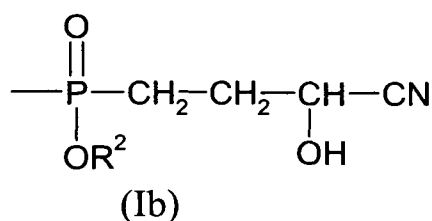
【0068】 本發明方法宜在以式(II)或(IIa)反應物作為稀釋劑中進行，此例中，較佳係先引進一部分式(II)或(IIa)反應物至反應容器或反應器中。

【0069】 尤其在連續模式中，本發明方法宜在以已事先形成之式(I)或(Ia)反應產物或在以式(I)或(Ia)反應產物與式(II)或(IIa)反應物之混合物作為稀釋劑中進行。

【0070】 根據本發明方法之產量通常佔式(III)或(IIIa)組份之90-98%，通常佔式(II)或(IIa)組份之88-96%。

【0071】 純化後(例如：蒸餾排除過量組份(II)或(IIa)後)之產物純度通常為90%至96%。所回收之過量起始化合物(II)不需進一步純化即可再繼續用於相同反應。

【0072】 另一態樣中，本發明係有關一種特定式(Ib)含磷氰醇

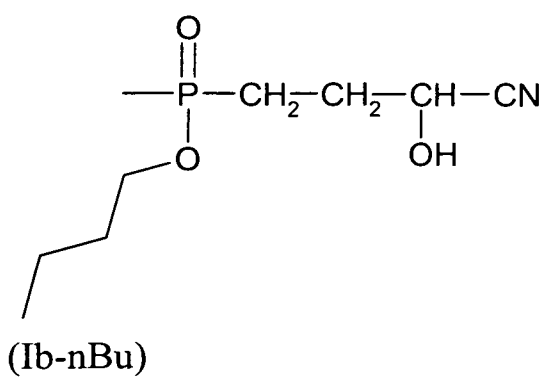


其中 R^2 為正丁基或正戊基，較佳係正丁基。

【0073】 在吾等之研究中發現，採用本發明方法製備這兩種化合物之效率特別佳，而且這兩種化合物之特別優點在於其可在進一步反應中產生相應之活性農化成份，較佳係產生具有除草活性之化合物，特別是係用於製備草銨磷與其鹽類。

【0074】 此點尤其適用於式(Ib)中 R^2 = 正丁基之化合物，其係依據本發明方法，由含磷反應物(IIa)(其中 R^1 = 甲基與 R^2 = 正丁基)與式(IIIa)丙烯醛氰醇反應。

【0075】 因此以下列化合物(Ib-nBu)尤其佳：



【0076】 因此，本發明亦有關一種以兩種式(Ib)含磷氰醇於製備草銨磷與/或草銨磷鹽類上之用途。

【0077】 本發明內容中之草銨磷鹽類較佳係指草銨磷之銨鹽類、磷鹽類、銻鹽類、鹼金屬鹽類與鹼土金屬鹽類。

【0078】 本發明內容中尤其佳為草銨磷、草銨磷-鈉與草銨磷-銨。

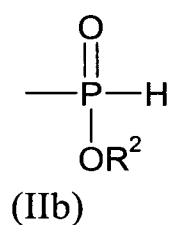
【0079】 由式(Ib)含磷氰醇形成草銨磷與其鹽類之反應可依類似前述先前技藝說明之方法進行。

【0080】 另一態樣中，本發明係有關該草銨磷與/或草銨磷鹽類之方法

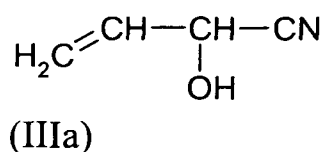


其特徵在於由來自下列步驟之式(Ib)化合物進行反應：

由式(IIb)化合物

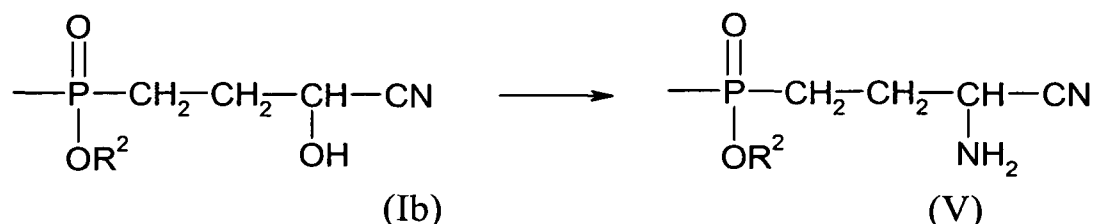


其中 R2 為正丁基或正戊基
與式(IIIa)丙烯酸腈醇反應



其中(IIb)與(IIIa)之反應較佳係依據上述本發明方法進行。

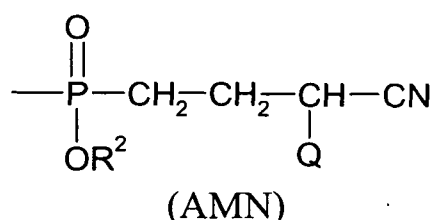
【0081】 製備草銨磷與/或草銨磷鹽類之方法進一步較佳係由式(Ib)化合物與 NH_3 反應，產生化合物(V)



其中 R^2 在各例中分別為正丁基或正戊基，較佳係正丁基，然後水解化合物(V)，產生草銨磷與/或其鹽類。

【0082】 採用此方法得到之草銨磷或草銨磷鹽(較佳係草銨磷-鈉鹽或草銨磷-銨鹽)相當容易純化及單離。其中一個原因為本發明方法中共同產物與二次產物之產量比例如：US 4,521,348或US 4,599,207之方法減少。

【0083】 因此基於上述說明，本發明亦有關新穎之式(AMN)化合物



其中

Q 為 OH 或 NH_2 ，

R^2 為正丁基或正戊基，較佳係正丁基，

且亦有關其於製備草銨磷與/或草銨磷鹽類，特別是草銨磷、草銨磷-鈉與草銨磷-銨上之用途。

【實施方式】

實例：

除非另有說明，否則所有出示之數字係指重量。

【0084】 實例1：丙烯醛氰醇(非本發明標的)

取 100 g (0.791 mol) 丙烯醛氰醇乙酸酯(99%純度)(依例如：US 4,336,206 之說明製得)與 300 ml 無水甲醇在用於惰化之氮氣下混合，混合物與 60 g 乾燥且先預先活化*之離子交換劑(Amberlyst 15, Rohm & Haas)於 20°C 下攪拌 6 天。水解結束後(以 GC 檢測)，過濾排除離子交換劑，使用無水甲醇洗滌。

合併之濾液與 5 滴濃磷酸(H_3PO_4)混合後，於旋轉蒸發器上，在最高 30°C 及最終 0.5 mbar 下排除溶劑。所得殘餘物為 65.6 g 丙烯醛氰醇(由 GC 與 NMR 測得 98%純度)，其產量相當於理論值之 97.8%。所得丙烯醛氰醇未進一步純化即繼續使用。

NMR ($CDCl_3$):

1H : 3.97 ppm (s); 5.01 ppm (d); 5.47 ppm (d); 5.63 ppm (d); 5.95 ppm (m);

^{13}C : 62.03 ppm; 116.41 ppm; 117.38 ppm; 131.53 ppm。

*離子交換劑之活化法為依序使用半濃縮鹽酸、水及最後使用乙醇洗滌。然後取離子交換劑於 60°C 下減壓乾燥(該離子交換劑可在相同反應中再使用一次，亦即再次使用)。

【0085】 實例2：(3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯(ACM-H)

在附有螺槳攪拌器之攪拌裝置中，於氮氣下導入 20 g (0.1445 mol) 甲烷膦酸單正丁基酯(98.5%純度，MPE，相當於式(IIb)中 R^2 = 正丁基)，並加熱至 85°C。在激烈攪拌下，在此起始物中添加 0.1 g 過氧新癸酸三級丁酯(式(IV)自由基引發劑)。隨後，從兩支不同注射幫浦同時量取下列混合物加入：其中一支注射幫浦為 5.0 g (0.036 mol) MPE 與 5.1 g 丙烯醛氰醇(0.058 mol，純度: 94%)之混合物，及另一支注射幫浦為 15 g (0.1084 mol) MPE 與 0.6 g 過氧新癸酸三級丁酯之混合物。因此，過氧新癸酸三級丁酯之總量為 0.003 mol。其係在恆定溫度下，於激烈攪拌下，以 2.5 小時時間同時量取這兩種混合物加至攪拌裝置中。在同時量取這兩種混合物且添加完畢後，所得淺黃色反應混合物再於 85°C 下攪拌 30 分鐘，然後冷卻。

依據 ^{31}P NMR，該反應混合物包含 21.3 mol% 所需產物(ACM-H)與 78.7

mol% MPE 反應物。

依據 ^1H NMR，該反應混合物不再包含任何丙烯醛氰醇反應物。

利用短徑蒸發器蒸餾(外套溫度 105°C 及減壓至 0.2 mbar)分離排出(亦供再利用)30.0 g 之過量 MPE。殘留在底部為 12.5 g 所需(3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯產物(ACM-H)具有 95%純度(依據 GC 與 NMR 分析法)。因此，依據丙烯醛氰醇計，ACM-H 產量相當於理論值之 93.6%。

NMR (CDCl_3):

^1H : 0.95ppm (t); 1.41ppm (m); 1.52 ppm (d,d); 1.65 ppm (m); 2.0 ppm (m); 2.1 ppm (m); 4.0 ppm (m); 4.58 ppm (m); 6.15 ppm (s)。

^{31}P NMR: 55.5 ppm。

【0086】 實例3：(3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯(ACM-H)

該批量大小相當於實例 2，該反應製程類似實例 2，但改用過氧-2-乙基己酸三級丁酯作為自由基引發劑替代過氧新癸酸三級丁酯，且過氧-2-乙基己酸三級丁酯之用量為每莫耳丙烯醛氰醇使用 0.04 mol。反應溫度為 88°C ，量取過程為 1.5 小時。

該反應混合物亦包含 3%丙烯醛氰醇反應物。如上述利用短徑蒸發器蒸餾排除丙烯醛氰醇與過量 MPE。

依據丙烯醛氰醇計，發現 ACM-H 之產量為理論值之 90%。

【0087】 實例4：(3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯(ACM-H)

該批量大小相當於實例 2，該反應製程類似實例 2，但改用過氧-2-乙基己酸三級丁酯與過氧新癸酸三級丁酯之混合物(分別為每莫耳丙烯醛氰醇使用 0.04 mol)作為自由基引發劑。反應溫度為 88°C ，量取過程為 2 小時。如上述進一步操作。

該反應混合物亦包含微量丙烯醛氰醇反應物。

依據丙烯醛氰醇計，發現 ACM-H 之產量為理論值之 93%。

【0088】 實例5：(3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯(ACM-H)

裝置：附有加熱套、兩個量取幫浦及底部排放閥之第一攪拌容器，其連接至第二攪拌容器；該等攪拌容器分別附裝螺槳攪拌器。

過程：半連續模式

第 1 段製程：

類似實例 2 之實驗說明，於氮氣下，在第一攪拌容器中添加 21 g MPE，添加 0.1 g 過氧-2-乙基己酸三級丁酯，加熱混合物至 88°C。然後在激烈攪拌下，從兩支不同之注射幫浦量取進料送至此第一攪拌容器中，該第一進料為 8.06 g 丙烯醛氰醇與 11.94 g MPE 之混合物，另一種進料為 19 g MPE、0.93 g 過氧新癸酸三級丁酯與 0.7 g 過氧-2-乙基己酸三級丁酯之混合物，進料過程係在恆定溫度下進行 2 小時。

第 2 段製程：

反應溫度繼續維持在 88°C。隨後，再以 2 小時過程，再次經由相同注射幫浦添加同量之上述兩種相同混合物(丙烯醛氰醇與 MPE 之混合物及 MPE、過氧新癸酸三級丁酯與過氧-2-乙基己酸三級丁酯之混合物)至第一攪拌容器中。此外，再滴加 21 g MPE，同時從第一攪拌容器之底部閥緩慢排放，確保依恆定速度排放進入於 80°C 下加熱之第二攪拌容器中，因此亦於第一反應器中保持恆定填充高度。

第 3 段製程：

量取添加兩種混合物及 MPE 完畢後，再重覆一次第 2 段製程。

所得反應混合物中不再含有任何丙烯醛氰醇。

操作時，混合物利用短徑蒸發器，在外套溫度 115°C、0.2-0.5 mbar 下純化。以餾出物而得之過量 MPE(115 g)則繼續用於下一批反應。

在蒸餾底部產物中殘留 58.6 g (3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯(94.8%粗產率)，其可直接(亦即不需進一步純化)即可用於下一個反應，供製備例如：草銨膦-銨。

【0089】 實例6： (3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯(ACM-H)

在使用氮氣惰性化並加裝溫度計、螺槳攪拌器與底部排放閥(其排放至加裝攪拌器之可加熱燒瓶中)之加外套攪拌容器中，首先進行引發反應。

引發反應：

先引進全部 27 g MPE，並加熱至 76°C。然後添加 0.1 g 引發劑(過氧新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯，可取得商品 Trigonox[®] 423)。隨後，利用兩支不同注射幫浦同時量取下列混合物：其中一支注射幫浦添加 9.7 g (97%純度)

丙烯醛氰醇與 10.0 g MPE 之混合物，及同時從另一支注射幫浦添加 18.0 g MPE 與 2.4 g Trigonox[®] 423 之混合物。依一致速率，在 2 小時過程中量取添加這兩種混合物，加外套之攪拌容器中之溫度保持 76°C。

連續反應過程：

隨後如上述，在相同溫度下，依一致速率，在 6 小時過程中同時量取兩種混合物加至反應容器中；

經過第一幫浦量取 29.1 g 丙烯醛氰醇與 30 g MPE 之混合物，及經過第二幫浦量取 54 g MPE 與 7.2 g Trigonox[®] 423 之混合物加至反應容器中。同時經過相同時間，從第三量取容器中，依恆定速率滴加總量 81 g MPE。在整個量取過程中，為了維持反應容器中恆定填充高度，自底部排放閥共排放 195 g 所得之反應混合物至維持在 76°C 且附有攪拌器之燒瓶中。

反應混合物變成淺黃色且澄清。再經過反應後時間約 15 分鐘後，合併反應混合物。操作時，利用短徑蒸發器(0.2 mbar/115°C)蒸餾排除低沸點組份(包括過量 MPE)。殘留在底部之粗產物可呈此型式直接用於下一個反應。得到 101.8 g 產物(ACM-H 之 GC 純度為 9.15%)，依據丙烯醛氰醇計，其產量相當於理論值之 94%。

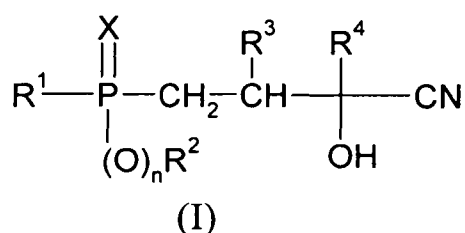
【0090】 實例7：D,L-高丙氨酸-4-基(甲基)次膦酸銨(草銨膦-銨)

由 218 g (0.885 mol) (3-氰基-3-羥基丙基)甲基次膦酸正丁基酯(純度：89%)類似 US 6,359,162B1 或 CN 102399240A 說明之方法，進一步與氨及鹽酸反應。最後，添加氨，產生銨鹽之水溶液。

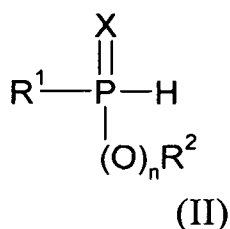
依此方式得到 742.2 g 含 22.5%草銨膦-銨之水溶液，其產量相當於理論值之 95.2%。

申請專利範圍

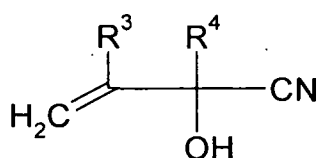
1. 一種製備式(I)化合物之方法：



其特徵在於由式(II)化合物



與式(III)氰醇



(III)

在 50 至 105°C 之溫度範圍下反應，

其中各例中：

R^1 為(C₁-C₁₂)-烷基、(C₁-C₁₂)-鹵烷基、(C₆-C₁₀)-芳基、(C₆-C₁₀)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₄-C₁₀)-環烷基或(C₄-C₁₀)-鹵環烷基，

R^2 為(C₁-C₁₂)-烷基、(C₁-C₁₂)-鹵烷基、(C₆-C₁₀)-芳基、(C₆-C₁₀)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₄-C₁₀)-環烷基或(C₄-C₁₀)-鹵環烷基，

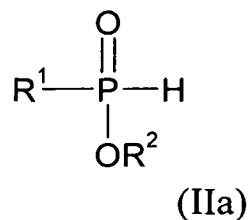
R^3 與 R^4 在各例中彼此分別獨立為氫、(C₁-C₄)-烷基、苯基或苯甲基，

X 為氧或硫，及

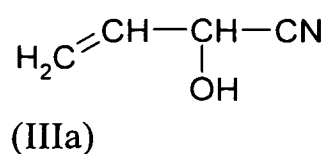
n 為 0 或 1。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該反應係在 60 至 95°C 之溫度範圍下，較佳在 65 至 90°C 之溫度範圍下進行。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於由式(IIa)化合物



與式(IIIa)丙烯醛氰醇反應，



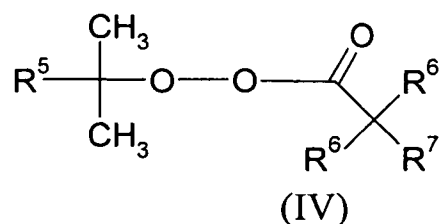
其中：

R^1 為(C₁-C₆)-烷基、(C₁-C₆)-鹵烷基、(C₆-C₈)-芳基、(C₆-C₈)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₅-C₈)-環烷基或(C₅-C₈)-鹵環烷基，

R^2 為(C₁-C₆)-烷基、(C₁-C₆)-鹵烷基、(C₆-C₈)-芳基、(C₆-C₈)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₅-C₈)-環烷基或(C₅-C₈)-鹵環烷基。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其特徵在於該反應係在藉助於形成自由基之輻射源或在一或多種形成自由基之物質之存在下進行。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其特徵在於該反應係在一或多種式(IV)自由基引發劑之存在下進行



其中

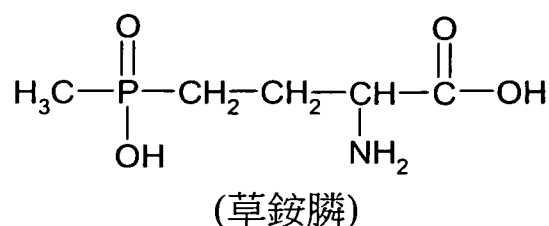
R^5 為甲基、乙基、2,2-二甲基丙基或苯基，

R^6 各自出現分別獨立為(C₁-C₁₀)-烷基，較佳係(C₁-C₆)-烷基，更佳係(C₁-C₄)-烷基，

及

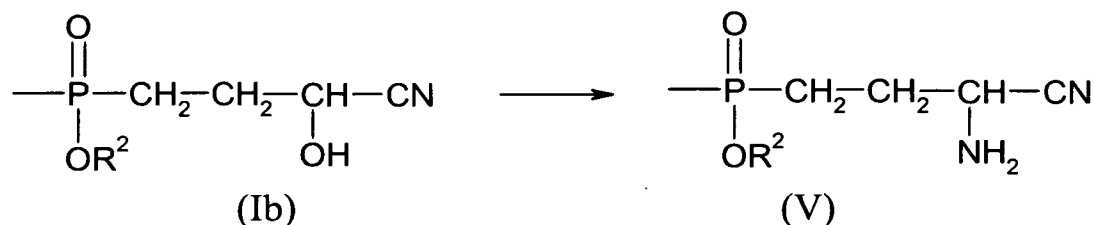
R^7 為氫或 (C_1-C_{10}) -烷基，較佳係 氫或 (C_1-C_6) -烷基，更佳係氫或 (C_1-C_4) -烷基。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其特徵在於該反應係在一或多種選自下列各物所組成群組中之自由基引發劑之存在下進行：過氧異丁酸三級丁酯、過氧異丁酸三級戊酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧新癸酸三級戊酯、過氧新癸酸枯基酯、過氧新庚酸枯基酯、與過氧異丁酸枯基酯。
7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其特徵在於含磷反應物(II)或(IIa)之總用量與式(III)或(IIIa)氰醇總用量之莫耳比為 2:1 至 8:1 之範圍內。
8. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其特徵在於由式(IV)自由基引發劑或引發劑群或一部分式(IV)自由基引發劑預先與一部分或全部化合物(II)或(IIa)混合，此混合物係與式(III)或(IIIa)化合物同時量取加至反應容器中。
9. 一種選自由下列各物所組成群組之混合物：
 - 包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(III)化合物之混合物，
 - 包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(II)化合物之混合物，
 - 包含一或多種式(III)化合物與一或多種式(III)化合物之混合物，
 其中式(II)與(III)化合物具有根據申請專利範圍第 1 項所定義之結構式，及式(IV)化合物具有根據申請專利範圍第 5 項所定義之結構式。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之混合物，其中式(II)與(III)化合物具有根據申請專利範圍第 3 項所定義之結構式，及式(IV)化合物具有根據申請專利範圍第 6 項所定義之結構式。
11. 一種製備草銨磷(glufosinate)與/或草銨磷鹽類之方法，



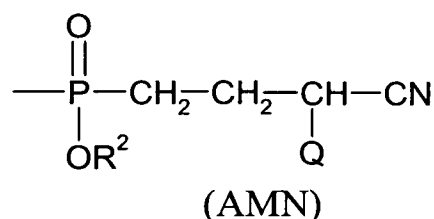
其特徵在於採用下列步驟：

由式(Ib)化合物反應產生相應式(V)化合物，



其中 R^2 在各例中為正丁基或正戊基，較佳係正丁基。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其特徵在於由化合物(Ib)與 NH_3 反應，製備化合物(V)。
13. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其特徵在於根據申請專利範圍第 1 至 8 項所定義之方法製備化合物(Ib)。
14. 一種式(AMN)化合物

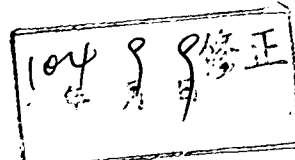


其中

Q 為 OH 或 NH_2 ，及

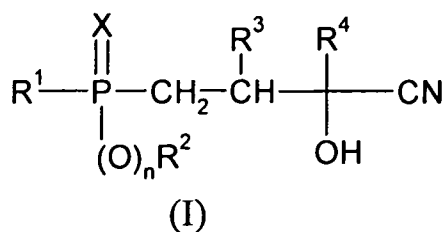
R^2 為正丁基或正戊基，較佳係正丁基。

15. 一種以根據申請專利範圍第 14 項之化合物於製備草銨磷與/或草銨磷鹽類，特別是草銨磷、草銨磷-鈉或草銨磷-銨之用途。

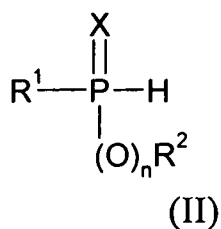


申請專利範圍

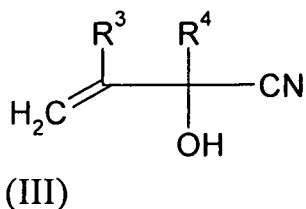
1. 一種製備式(I)化合物之方法：



其特徵在於由式(II)化合物



與式(III)氰醇



在 50 至 105°C 之溫度範圍下反應，

其中各例中：

R^1 為(C₁-C₁₂)-烷基、(C₁-C₁₂)-鹵烷基、(C₆-C₁₀)-芳基、(C₆-C₁₀)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₄-C₁₀)-環烷基或(C₄-C₁₀)-鹵環烷基，

R^2 為(C₁-C₁₂)-烷基、(C₁-C₁₂)-鹵烷基、(C₆-C₁₀)-芳基、(C₆-C₁₀)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₄-C₁₀)-環烷基或(C₄-C₁₀)-鹵環烷基，

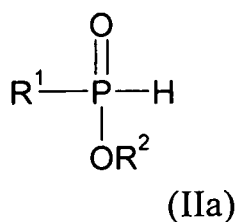
R^3 與 R^4 在各例中彼此分別獨立為氫、(C₁-C₄)-烷基、苯基或苯甲基，

X 為氧或硫，及

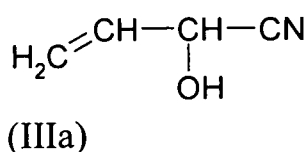
n 為 0 或 1。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該反應係在 60 至 95°C 之溫度範圍下，較佳在 65 至 90°C 之溫度範圍下進行。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於由式(IIa)化合物



與式(IIIa)丙烯醛氰醇反應，

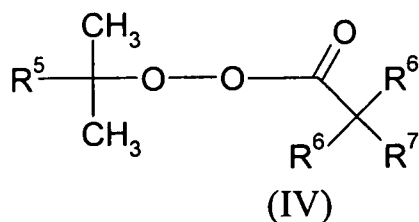


其中：

R^1 為(C₁-C₆)-烷基、(C₁-C₆)-鹵烷基、(C₆-C₈)-芳基、(C₆-C₈)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₅-C₈)-環烷基或(C₅-C₈)-鹵環烷基，

R^2 為(C₁-C₆)-烷基、(C₁-C₆)-鹵烷基、(C₆-C₈)-芳基、(C₆-C₈)-鹵芳基、(C₇-C₁₀)-芳烷基、(C₇-C₁₀)-鹵芳烷基、(C₅-C₈)-環烷基或(C₅-C₈)-鹵環烷基。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其特徵在於該反應係在藉助於形成自由基之輻射源或在一或多種形成自由基之物質之存在下進行。
5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其特徵在於該反應係在一或多種式(IV)自由基引發劑之存在下進行



其中

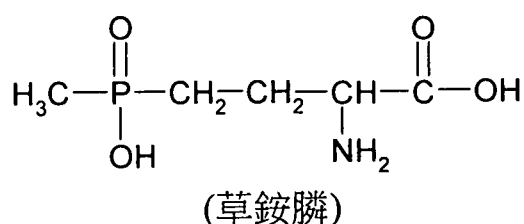
R^5 為甲基、乙基、2,2-二甲基丙基或苯基，

R^6 各自出現分別獨立為(C₁-C₁₀)-烷基，較佳係(C₁-C₆)-烷基，更佳係(C₁-C₄)-烷基，

及

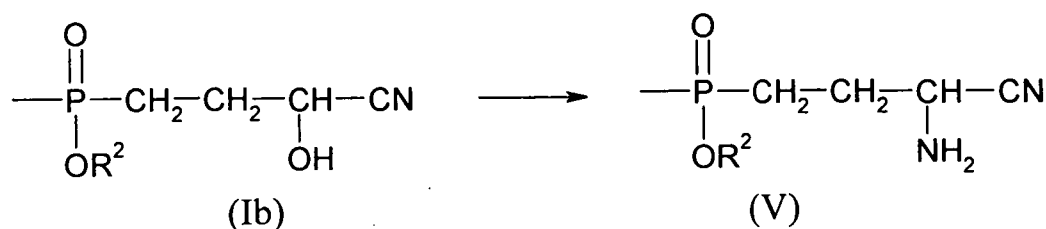
R⁷ 為氫或(C₁-C₁₀)-烷基，較佳係 氫或(C₁-C₆)-烷基，更佳係氫或(C₁-C₄)-烷基。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其特徵在於該反應係在一或多種選自下列各物所組成群組中之自由基引發劑之存在下進行：過氧異丁酸三級丁酯、過氧異丁酸三級戊酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧新癸酸三級戊酯、過氧新癸酸枯基酯、過氧新庚酸枯基酯、與過氧異丁酸枯基酯。
7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其特徵在於含磷反應物(II)或(IIa)之總用量與式(III)或(IIIa)氰醇總用量之莫耳比為 2:1 至 8:1 之範圍內。
8. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其特徵在於由式(IV)自由基引發劑或引發劑群或一部分式(IV)自由基引發劑預先與一部分或全部化合物(II)或(IIa)混合，此混合物係與式(III)或(IIIa)化合物同時量取加至反應容器中。
9. 一種選自由下列各物所組成群組之混合物：
 - 包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(III)化合物之混合物，
 - 包含一或多種式(IV)化合物與一或多種式(II)化合物之混合物，
 - 包含一或多種式(III)化合物與一或多種式(IIIa)化合物之混合物，
 其中式(II)與(III)化合物具有根據申請專利範圍第 1 項所定義之結構式，及式(IV)化合物具有根據申請專利範圍第 5 項所定義之結構式。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之混合物，其中式(II)與(III)化合物具有根據申請專利範圍第 3 項所定義之結構式，及式(IV)化合物具有根據申請專利範圍第 6 項所定義之結構式。
11. 一種製備草銨磷(glufosinate)與/或草銨磷鹽類之方法，



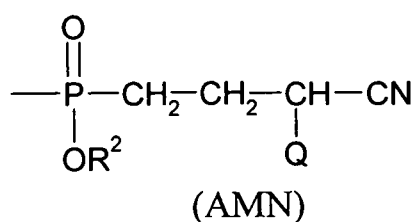
其特徵在於採用下列步驟：

由式(Ib)化合物反應產生相應式(V)化合物，



其中 R^2 在各例中為正丁基或正戊基，較佳係正丁基。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其特徵在於由化合物(Ib)與 NH_3 反應，製備化合物(V)。
13. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其特徵在於根據申請專利範圍第 1 至 8 項所定義之方法製備化合物(Ib)。
14. 一種式(AMN)化合物



其中

Q 為 OH 或 NH_2 ，及

R^2 為正丁基或正戊基，較佳係正丁基。

15. 一種以根據申請專利範圍第 14 項之化合物於製備草銨磷與/或草銨磷鹽類，特別是草銨磷、草銨磷-鈉或草銨磷-銨之用途。