

MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

# 177155

Bejelentés napja: 1976. III. 23. (AA-846)

Közzététel napja: 1981. II. 28.

Megjelent: 1982. VII. 31.

Nemzetközi osztályozás:

C 07 C 53/00  
C 07 C 101/00

Feltalálók:

Elek Sándor vegyész 20%, Fodor István vegyész 12%, Gulyás Imre vegyész 8%, Gyökér István vegyész 20%, Zoltai Attila vegyész 20%, dr. Zsupán Kálmán vegyész 20%, Tiszavasvári

Szabadalmas:

Alkaloida Vegyészeti Gyár,  
Tiszavasvári

## Eljárás N-foszfonometil-imino-diecetsav előállítására

1

A találmány tárgya javított eljárás N-foszfonometil-imino-diecetsav előállítására monoklórecetsavból kalcium-hidroxid felhasználásával. Az N-foszfonometil-imino-diecetsav az N-foszfonometil-glicin előállításában intermedierként használható fel. Az N-foszfonometil-glicint a mezőgazdaságban herbicid és növekedés-szabályozó hatású készítmények alapanyagaként használják fel.

Az N-foszfonometil-imino-diecetsav előállítására ismeretes olyan eljárás (K. Moedritzer, R. R. Irani: J. Org. Chem. 31, 1603-1607), amely szerint imino-diecetsavat orto-foszforosavval és formaldehiddel reagáltatva ásványi sav feleslegében, Mannich-kondenzációval N-foszfonometil-imino-diecetsavvá alakítanak. Az eljárásnak először nem volt ipari jelentősége, mert a kiindulási anyagként szükséges imino-diecetsav technikai méretben nem volt hozzáférhető.

Az imino-diecetsav monoklórecetsav és ammónia lúgos közegben végzett reagáltatása útján állítható elő. Nagy ammónia-felesleg esetében inkább glicin képződik, kisebb ammónia-felesleg esetén főleg a nitrilo-triecetsav keletkezik, az imino-diecetsav csak csekély mértékben képződik, és elválasztása is problematikus.

A fentiekhez képest haladást jelentett az 1 554 236. sz. francia szabadalmi leírásban ismertett eljárás, amely szerint a monoklórecetsavat kalcium- vagy magnézium-hidroxid jelenlétében reagáltatják ammóniával. Az eljárás szerint primer ter-

2

mékként 70-75% imino-diecetsav-hidrokloridot kapnak, és az anyalúg bepárlásával további frakció nyerhető.

Az ipari megvalósíthatóság szempontjából az említett eljárás legnagyobb hátránya, hogy az imino-diecetsavat hidrokloridja alakjában különítik el. A hidroklorid csak igen nagy sósav felesleg (az ekvivaláris mennyiség 6-10-szerese) jelenlétében kristályosodik ki jó hatásfokkal. Így az esetleges ipari hasznosítás során igen nagy mennyiségű tömény vizes sósavat kell alkalmazni, sósavas anyalúgokat szűrni, bepárolni, és az ugyancsak sósavat tartalmazó hidrokloridot szárítani kell. A nagy sav-felesleg nemcsak a primer anyagköltség és a sósavas anyalúgok környezetvédelmi okokból szükséges megsemmisítése miatt előnytelen, hanem komoly korróziós problémát is okoz, az alkalmazott berendezéseket drága, korrózióálló szerkezeti anyagokból kell készíteni. Az elmondottak érzékeltetésére: évi 100 t N-foszfonometil-imino-diecetsavat gyártó üzem esetén évi 300 munkanappal számolva naponként mintegy 2 m<sup>3</sup> tömény sósav felhasználásával, megsemmisítésével kellene számolni.

Ugyancsak hátránya az imino-diecetsav hidrokloridkenti izolálásának, hogy a termék a Mannich-kondenzációhoz nem elég tiszta, így 8-10% veszteséggel járó külön műveleti lépésben tiszta bázissá kell alakítani, mert különben a kondenzációs reakció hozama legalább ennyivel csökkenne.

A találmány célja a fenti hátrányok kiküszöbölése és olyan eljárás kidolgozása, amellyel az N-foszfometil-imino-diecetsav olcsó, könnyen hozzáférhető alapanyagokból egyszerű módon, nagy tisztaságban állítható elő.

A találmány alapja az a meglepő felismerés, hogy az imino-diecetsav vízben oldható kalciumsója savas pH-tartományban vízben oldhatatlan kettössóvá alakul, amely az imino-diecetsav savanyú kalciumsójából és kalcium-kloridból áll. Az említett kettössó szerkezetét az (I) képlet szemlélteti. A só vízoldhatatlansága következtében bármely ismert elválasztási művelet (szűrés, centrifugálás) segítségével a reakcióelegyből elválasztható.

A találmány tárgya tehát eljárás N-foszfometil-imino-diecetsav előállítására klórecetsavból kalcium-hidroxid felhasználásával. A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy a monoklór-cetsav ammóniumsójához 40 °C és 80 °C közötti hőmérsékleten, vizes közegben 0,8:1–1,2:1 molarányban, kis részletekben kalcium-hidroxidot adagolunk, a képződött oldható imino-diecetsav-kalciumsó mellől az ammónia-felesleget eltávolítjuk, az oldat pH-értékét sósavval 2 és 6 közötti értékre állítjuk, az imino-diecetsav oldhatatlan,  $C_8H_{12}O_8N_2CaCl_2$  összegképletű (I. képletű) belső kettössóját elválasztjuk, az elválasztott sóhoz vizes közegben 50–90 °C-on, különösen előnyösen 60–80 °C-on 1:1–1:1,5 molarányban alkalmazott oldható szulfátot, előnyösen nátrium-szulfátot adagolunk, a kivált gipszet elválasztjuk, és az imino-diecetsav mono-nátriumsóját tartalmazó oldathoz – adott esetben bepárlás után – 1:1,2–1:1,8 molarányban paraformaldehidet, majd 0,991–1,2:1 molarányban foszfortrikloridot adunk, a reakcióelegyhez 1,5–2,0 pH eléréséig alkálifém-hidroxidot, előnyösen nátrium-hidroxidot adunk, majd a kivált terméket elkülönítjük.

Az eljárás során előnyösen úgy járunk el, hogy monoklór-cetsavból és ammóniából a monoklór-cetsav ammóniumsóját képezzük és annak oldatához kis adagokban kalcium-hidroxidot adagolunk közel ekvimoláris mennyiségben. A reakcióban képződik az imino-diecetsav oldható kalciumsója, oldatából az ammónia-felesleget vákuumbepárlással eltávolítjuk, majd az oldat pH-értékét 2 és 6 közötti értékre savanyítjuk. A  $C_8H_{12}O_8Ca \cdot CaCl_2$  összegképletű, (I) szerkezeti képletű kivált kettössót szűréssel vagy centrifugálással elkülönítjük, amikor is a reakció melléktermékeit a szűrlettel együtt eltávolítjuk. Az oldhatatlan kettössót vízben szuszpendáljuk, és valamilyen oldható szulfátot, előnyösen nátrium-szulfátot adunk a szuszpenzióhoz. A lezajló cserebomlási reakció során a kalcium gipsz alakjában kiválik. A gipszet kiszűrjük. A szűrlet az imino-diecetsav mono-nátriumsóját tartalmazza, amelyet azonban nem különítünk el, hanem a Mannich-kondenzációhoz szükséges orto-foszforossavat „egyedényes” reakció érdekében magában a szűrletben, in situ állítjuk elő oly módon, hogy paraformaldehidet és foszfortrikloridot adunk hozzá. A foszfortrikloridból felszabaduló sósav egyrészt felszabadítja az imino-diecetsavat nátriumsójából, másrészt részben hidrokloridot képez vele, ami a Mannich-kondenzáció szempontjából előnyös. A

reakcióelegyet forralva a reakciót teljessé tesszük. Utána a savfelesleget alkálifém-hidroxiddal, előnyösen nátrium-hidroxiddal semlegesítjük és az N-foszfometil-imino-diecetsavat elkülönítjük.

5 A találmány szerinti eljárás előnyeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

– a célvegyület egyszerű, hozzáférhető alapanyagokból állítható elő jó hozammal, nagy tisztaságban,

– az imino-diecetsav-hidroklorid mint intermedier nem szükséges, így az elválasztásához szükséges sósav-felesleg is feleslegessé válik,

– a találmány értelmében az imino-diecetsavat vízoldhatatlan kalciumsó-kalciumklorid kettős alakjában választjuk el a melléktermékek mellől,

– az imino-diecetsav hozama nagyobb, a termék tisztább, aminek a Mannich-kondenzáció szempontjából van jelentősége, mert tiszta kiindulási anyag esetén a kondenzáció jobb határfokkal megy végbe,

– az N-foszfometil-imino-diecetsavat közbensó termékek – az oldhatatlan Ca-sót kivéve – kipreparálása nélkül, ún. egyedényes eljárással állíthatjuk elő,

– az imino-diecetsav nátriumsójából kiindulva a foszfortrikloridból felszabaduló sósav egyharmada elegendő a sav felszabadításához, a többi sósav a Mannich-kondenzációhoz optimális körülményeket biztosít,

– a reakcióban keletkező nátriumklorid a kondenzációt nem zavarja, hanem ellenkezőleg, a forráspont növelésével a reakció gyorsabb lefutását segíti elő,

– az orto-foszforossav in situ előállításának külön előnye, hogy kizárja az orto-foszforossav esetleges oxidációját, polimerizációját és ezzel együtt esetleges mellékreakciókat.

– az eljárás különleges berendezéseket nem igényel, nagyüzemi méretben megvalósítható, a léptéknövelés könnyen elvégezhető.

A találmány szerinti eljárást az alábbi kiviteli példával szemléltetjük.

45 Példa

500 liter térfogatú, 180 perc<sup>-1</sup> fordulatszámú propeller-keverővel felszerelt autoklávba 40 liter vizet mérünk be és abba enyhe melegítéssel 94,5 kg (1 kmól) monoklór-cetsavat oldunk. Az oldathoz 81,63 liter 0,906 g/cm<sup>3</sup> fajsúlyú vizes ammónia-oldatot (1,1 kmól) adunk. A semlegesítést hűtés közben végezzük, a reakcióelegy hőmérsékletét ezután 40 °C-ra emeljük, és két óra alatt egyenlő kis adagokra elosztva összesen 74,84 kg (1,01 kmól) szilárd kalciumhidroxidot adagolunk hozzá. A reakcióelegyet 40 °C-on 8 órán keresztül keverjük, utána 80 °C-ra melegítjük, majd az elegyet 100 liter 80 °C-os vízzel hígítjuk és további 30 percen át keverjük. A kevés oldhatatlan anyagot szűrőcentrifugán elválasztjuk, és a kapott szűrletet (mintegy 330 liter) 60 °C-t meg nem haladó hőmérsékleten vákuumban térfogatának egyharmadára bepároljuk. Ezzel a művelettel a rendszerből a felesleges ammóniát is eltávolítjuk. A még meleg oldatot 100 li-

ter, vízzel 1 : 1 arányban hígított tömény sósavval 2,5–3,5 pH-értékre savanyítjuk, majd szobahőmérsékletre hűtjük. A kivált oldhatatlan kalciumkettőssőt centrifugálással elkülönítjük. A melléktermékeket tartalmazó szűrletet elöntjük.

143,4 kg centrifuganedves terméket kapunk, amelynek nedvesség-tartalma 39%, a száraz anyagra átszámított hatóanyag-tartalma 95,0%. A  $C_8H_{12}O_8N_2Ca \cdot CaCl_2$  összegképletű kettőssó monoklórecetsavra vonatkoztatott hozama: 80%.

A centrifugált csapadékot 270 liter vízben szuszpendáljuk, a szuszpenziót 80 °C-ra melegítjük, és 5 perc alatt 170 liter telített nátrium-szulfát-oldatot folyatunk hozzá. Ez 73,9 kg vízmentes nátriumszulfátnak, azaz 30%-os mólfeleslegnek felel meg. A szuszpenziót 80 °C-on egy órán át keverjük, majd 60 °C-ra hűtjük. A cserebomlásban keletkezett gipszet kicentrifugáljuk, 60 liter vízzel mossuk, és a mosóvizet a szűrlettel egyesítjük. Az oldat térfogata 354 liter.

A vizes oldat imino-diecetsav-mononátrium-tartalmát potenciometrikus titrálással határozzuk meg. Ebből kiszámítjuk az oldat imino-diecetsav-tartalmát. 1 liter oldat 135,3 g imino-diecetsavat tartalmaz, ami az oldat teljes mennyiségére számítva 47,9 g (0,36 kmól) imino-diecetsavnak felel meg.

Az oldatot hűthető-fűthető, visszafolyató és lezárt hűtővel, propeller-keverővel és folyadékadagoló tartállyal felszerelt autoklávba szívatjuk, ahol térfogatának felére bepároljuk. Ezután hozzámérünk 16,21 kg (0,54 kmól) paraformaldehidet (50%-os mólfelesleg). A folyadékadagoló tartályból egyenletes ütemben 51,92 kg (0,378 kmól) foszfortrikloridot (5%-os mólfelesleg) adagolunk a reakcióelegyhez, miközben időnként hűtéssel a belső hőmérsékletet 70 °C és 80 °C közötti értéken tartjuk. Ezt követően a reakcióelegyet felfűtjük és 3 órán át forraljuk, utána 40 °C-ra hűtjük, és

30,3 kg (0,757 kmól) nátriumhidroxid 55 liter vízzel készített oldatát adjuk hozzá (pH = 1,65). Az elegyet 10–20 °C-ra hűtjük, a kivált N-foszfonometil-imino-diecetsavat szűrővel elkülönítjük, vízzel mossuk, majd szárítjuk.

68,72 kg terméket kapunk, amelynek potenciometrikusan meghatározott hatóanyag-tartalma 99,1%. Ennek alapján a tiszta (100%-os) N-foszfonometil-imino-diecetsav mennyisége 68,1 kg. A Mannich-kondenzáció részkitermelése 83,3%, a monoklórecetsavra számított összkitermelés pedig 59,97%.

15

#### Szabadalmi igénypont:

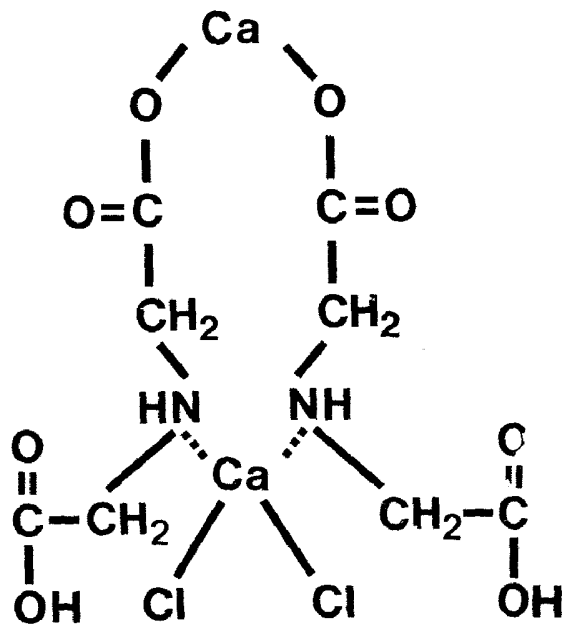
Eljárás N-foszfonometil-imino-diecetsav előállítására klórecetsavból kalcium-hidroxid felhasználásával, azzal jellemezve, hogy a monoklórecetsav ammóniumsójához 40 °C és 80 °C közötti hőmérsékleten, vizes közegben 0,8 : 1–1,2 : 1 mól-arányban részletekben kalcium-hidroxidot adagolunk, a képződött oldható imino-diecetsav-kalcium-só mellől az ammóniát eltávolítjuk, az oldat pH-értékét sósavval 2 és 6 közötti értékre állítjuk be, és az imino-diecetsav oldhatatlan, (I) szerkezeti képletű belső kettőssóját elkülönítjük, majd az elkülönített sóhoz vizes közegben 50–90 °C-on, előnyösen 60–80 °C-on 1 : 1–1 : 1,5 mól-arányban vízoldható szulfátot, előnyösen nátrium-szulfátot adagolunk, a kivált gipszet elválasztjuk, és az imino-diecetsav mono-nátriumsóját tartalmazó oldathoz – adott esetben betöményítése után – 1 : 1,2–1 : 1,8 mól-arányban paraformaldehidet, majd 0,8 : 1–1,2 : 1 mól-arányban foszfortrikloridot adunk, a reakcióelegyet forraljuk, utána alkálifém-hidroxid, előnyösen nátriumhidroxid adagolásával 1,5–2,0 pH eléréséig semlegesítjük, és a kivált terméket elválasztjuk.

---

1 lap rajz

---

1/1



I. KÉPLET