



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665032 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201310659500. 1

页.

(22) 申请日 2013. 12. 09

CN 102399239 A, 2012. 04. 04, 说明书第 1-5

页.

(73) 专利权人 江苏七洲绿色化工股份有限公司

地址 215621 江苏省苏州市张家港市乐余镇
工业集中区

审查员 马永涛

(72) 发明人 闫立单 余强 韩士芳 顾松山

陶亚春 吕宜飞 龚建华

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 孙仿卫 汪青

(51) Int. Cl.

C07F 9/30(2006. 01)

(56) 对比文件

SU 1583424 A1, 1990. 08. 07, 说明书第 3-4
栏.

CN 101641363 A, 2010. 02. 03, 说明书第
1-11 页.

CA 1231103 A1, 1988. 01. 05, 说明书第 6-7

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种草铵膦的制备方法

(57) 摘要

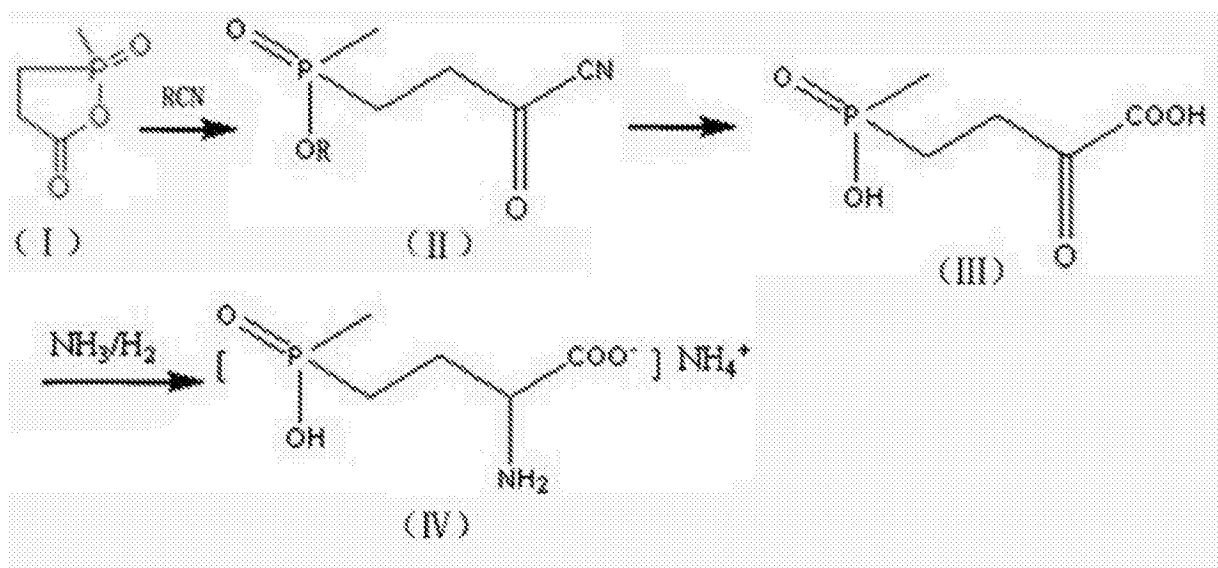
本发明涉及一种草铵膦的制备方法, 以式(I)所示的化合物为起始原料, 式(I)所示的化合物先与氰化物 RCN 反应得到酮腈, 酮腈在酸性物质和水的存在下水解得到酮酸, 然后在催化剂的作用下酮酸依次与氨气和氢气反应得到草铵膦, 其中, 式(I)所示的化合物为环磷酸酐。本发明制备方法具有步骤简单、操作方便、产品纯度高、收率高、不需要多次重结晶等优点, 而且本发明的制备方法最终产物直接是草铵膦铵盐, 中间没有将草铵膦的盐酸盐转化为草铵膦铵盐的这一步, 具有较大的经济效益, 适合工业化生产。

1. 一种制备式 (IV) 所示的草铵膦化合物的方法, 其特征在于, 所述的方法包括以下步骤:

(1) 在有机溶剂的存在下, 式 (I) 所示的化合物与氰化物 RCN 发生氰化反应制得式 (II) 所示的化合物, 其中, R 为 Na 或 K, 所述有机溶剂为氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷中一种或几种的组合, 所述式 (I) 所示的化合物与氰化物 RCN 的投料摩尔比为 1:1.0 ~ 1.1, 所述有机溶剂的投料重量为所述式 (I) 所示的化合物投料重量的 1 ~ 5 倍;

(2) 使式 (II) 所示的化合物在酸性物质和水的存在下发生水解反应制得式 (III) 所示的化合物, 其中, 所述酸性物质为 HCl、H₂SO₄ 或 H₃PO₄, 所述水的投料重量为所述式 (II) 所示的化合物投料重量的 4 ~ 6 倍, 所述酸性物质与所述式 (II) 所示的化合物的投料摩尔比为 1.4 ~ 1.6:1;

(3) 将氨气通入装有式 (III) 所示的化合物、甲醇和催化剂的反应釜中, 搅拌反应, 反应温度为 15℃ ~ 45℃, 反应时间为 0.5 ~ 5 小时, 停止通氨气, 然后向所述反应釜通入氢气继续反应, 反应温度为 35℃ ~ 70℃, 反应时间为 5 ~ 10 小时, 反应结束后, 处理反应液得到式 (IV) 所示的化合物, 上述反应过程中, 通所述氨气时, 所述反应釜内氨气压力保持在 0.3MPa ~ 0.5MPa; 通所述氢气时, 所述反应釜内氢气压力保持在 2MPa ~ 6MPa, 其中, 所述催化剂为雷尼镍或钨碳,



2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 的具体实施过程为: 将氰化物 RCN、式 (I) 所示的化合物和有机溶剂加入反应瓶中, 搅拌并加热至 40℃ ~ 65℃, 反应 1 ~ 3 小时, 反应结束后, 减压蒸出所述有机溶剂, 然后冷却, 过滤, 干燥, 制得式 (II) 所示的化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 的具体实施过程为: 将式 (II) 所示的化合物、酸性物质和水加入反应瓶中, 搅拌反应 0.5 ~ 15 小时, 反应温度为 90℃ ~ 110℃, 反应结束后, 处理反应液得到式 (III) 所示的化合物。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 中处理反应液的步骤为: 对所述反应液减压蒸出水分, 然后加入无水甲醇溶解, 再加热回流 1 ~ 3 小时, 然后降温至 -5℃ ~ 5℃, 过滤, 得到滤液, 所述滤液为具有所述式 (III) 所示的化合物的甲醇溶液。

一种草铵膦的制备方法

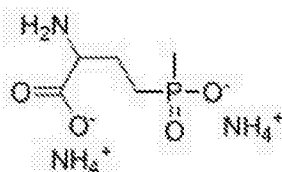
技术领域

[0001] 本发明涉及一种草铵膦的制备方法。

背景技术

[0002] 草铵膦(Glufosinate ammonium),别名:草胺磷;4-[羟基(甲基)膦酰基]-DL-高丙氨酸;草铵膦铵盐;2-氨基-4-[羟基(甲基)膦酰基]丁酸铵;4-(羟基(甲基)膦酰基)-DL-高丙氨酸;双丙氨磷;草丁磷。CAS号:77182-82-2,分子式: $C_5H_{18}N_3O_4P$,分子量:215.19。其结构式为:

[0003]



[0004] 草铵膦是一种具有部分内吸作用的高效、低毒、非选择性触杀型的有机膦类除草剂,是由德国 Hoechst 公司最先开发的。

[0005] 目前国内外有关草铵膦的技术路线较多,虽然都能得到草铵膦但是反应条件比较苛刻,反应步骤繁琐,反应时间过长,反应物的纯化比较困难以及副产物无机盐过多、废酸过多,这些无疑为大规模生产带来一定的局限性。例如,李旭坤(CN10328874A)等人发明的制备方法就存在以下缺点:如,成本高的原料乙内酰脲,反应温度需要 100℃ 的高温,乙内酰脲衍生物在无机酸中水解至少需要回流三十小时,而且草铵膦成品的收率和含量都不高,大规模生产价值不大。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种制备草铵膦的新方法。

[0007] 为解决以上技术问题,本发明采用如下技术方案:

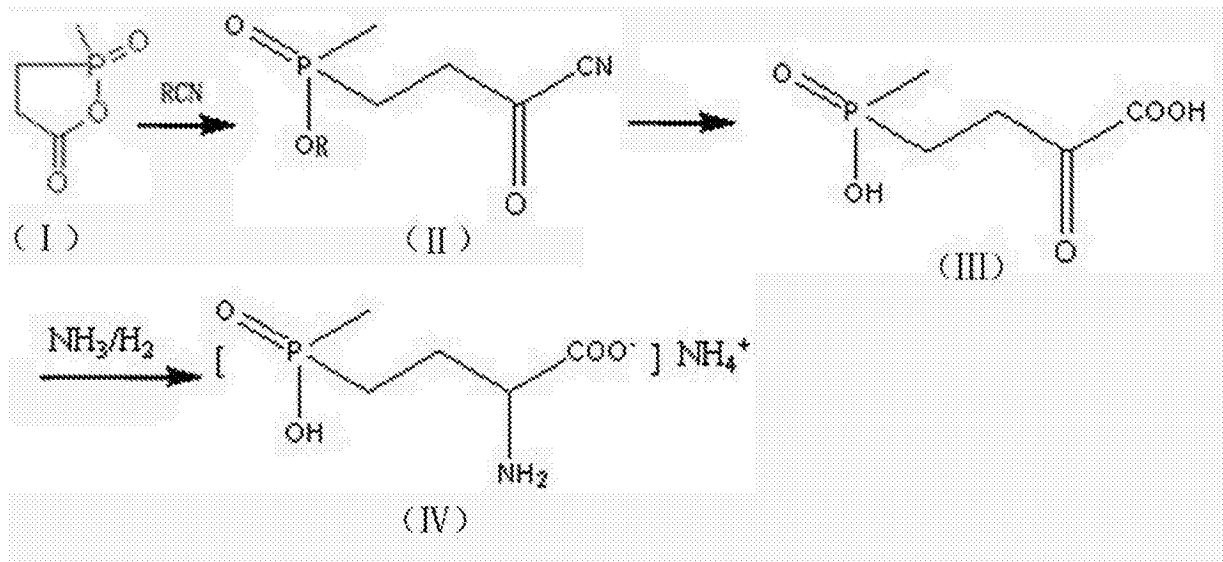
[0008] 一种制备式(IV)所示的草铵膦化合物的方法,所述的方法包括以下步骤:

[0009] (1) 在有机溶剂的存在下,式(I)所示的化合物与氰化物 RCN 发生氰化反应制得式(II)所示的化合物,其中,R 为 Na 或 K;优选地,R 为 Na。

[0010] (2) 使式(II)所示的化合物在酸性物质和水的存在下发生水解反应制得式(III)所示的化合物;

[0011] (3) 在甲醇和催化剂的存在下,式(III)所示的化合物依次与氨气和氢气反应制得式(IV)所示的化合物。

[0012]



[0013] 进一步地,步骤(1)中,所述有机溶剂为氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷中一种或几种的组合,优选地,所述有机溶剂为氯仿。所述式(I)所示的化合物与氰化物 RCN 的投料摩尔比为 $1:1.0 \sim 1.1$,所述有机溶剂的投料重量为所述式(I)所示的化合物投料重量的 $1 \sim 5$ 倍。

[0014] 优选地,所述步骤(1)的具体实施过程为:将氰化物 RCN 、式(I)所示的化合物和有机溶剂加入反应瓶中,搅拌并加热至 $40^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$,反应 $1 \sim 3$ 小时,反应结束后,减压蒸出所述有机溶剂,然后冷却,过滤,干燥,制得式(II)所示的化合物。

[0015] 进一步地,步骤(2)中,所述酸性物质为 HCl 、 H_2SO_4 或 H_3PO_4 。所述水的投料重量为所述式(II)所示的化合物投料重量的 $4 \sim 6$ 倍,所述酸性物质与所述(II)所示的化合物的投料摩尔比为 $1.4 \sim 1.6:1$ 。

[0016] 优选地,所述步骤(2)的具体实施过程为:将式(II)所示的化合物、酸性物质和水加入反应瓶中,搅拌反应 $0.5 \sim 15$ 小时,反应温度为 $90^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$,反应结束后,处理反应液得到式(III)所示的化合物。

[0017] 进一步地,所述步骤(2)中处理反应液的步骤为:对所述反应液减压蒸出水分,然后加入无水甲醇溶解,再加热回流 $1 \sim 3$ 小时,然后降温至 $-5^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$,过滤,得到滤液,所述滤液为具有所述式(III)所示的化合物的甲醇溶液。

[0018] 步骤(2)中,为了反应后处理方便,所述酸性物质优选 HCl ,这样水解反应结束后只需进行脱除甲醇溶剂的步骤。为了确保反应的完全,所述水的投料重量为所述式(II)所示的化合物投料重量的 5 倍,所述 HCl 与所述(II)所示的化合物的投料摩尔比为 $1.5:1$,水解反应温度优选为 110°C ,反应时间 10 小时。

[0019] 进一步地,步骤(3)中,所述催化剂为雷尼镍或钯碳。

[0020] 优选地,所述步骤(3)的具体实施过程为:将氨气通入装有式(III)所示的化合物、甲醇和催化剂的反应釜中,搅拌反应,反应温度为 $15^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$,反应时间为 $0.5 \sim 5$ 小时,停止通氨气,然后向所述反应釜通入氢气继续反应,反应温度为 $35^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$,反应时间为 $5 \sim 10$ 小时,反应结束后,处理反应液得到式(IV)所示的化合物,上述反应过程中,通所述氨气时,所述反应釜内氨气压力保持在 $0.3\text{MPa} \sim 0.5\text{MPa}$;通所述氢气时,所述反应釜内氢气压力保持在 $2\text{MPa} \sim 6\text{MPa}$ 。

[0021] 由于上述技术方案的实施,本发明与现有技术相比具有如下优点:

[0022] 本发明的草铵膦的制备方法无需多次重结晶,反应步骤少,操作简便快捷,适合工业化生产,最后制备的草铵膦纯度高,基本含量在 97% 以上,收率高,总摩尔收率在 91% 以上(以式(I)所示的化合物计),而且产品色泽好。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明不应仅限于这些实施例。

[0024] 实施例 1

[0025] 步骤(1):式(II)所示的化合物的制备

[0026] 在 500 毫升干燥的三口瓶中加入 4.9 克粉碎后的氰化钠和 50 毫升干燥过的氯仿,搅拌加热到 50℃,开始缓慢滴加式(I)所示的化合物 13.4 克和 67 毫升干燥过的氯仿的混合液,滴加温度控制在 50℃ -60℃,滴加完后,保温反应 2 小时,反应结束后,减压蒸馏出溶剂氯仿,冷却过滤,晾干,得到白色固体粉末 18.3 克,即为式(II)所示的化合物。

[0027] 步骤(2):式(III)所示的化合物的制备

[0028] 在 250 毫升三口瓶中,加入 122 克 30% 盐酸,搅拌,然后加入式(II)所示的化合物 18.3 克,加完后,用冰盐水将反应体系的温度迅速降为 -5℃,然后通入氯化氢,此温度下搅拌反应约 1.5 小时后,加热至室温,通过 TLC 跟踪检测,确定反应完全,然后加热到 110℃,继续反应 10 小时。然后减压蒸出水分,尽量蒸干。再加入无水甲醇 150 毫升,加热回流 2 小时,回流完毕后,冷却到 0℃ 左右,过滤,得到滤液,滤液中含有式(III)所示的化合物。

[0029] 步骤(3):式(IV)所示的化合物的制备

[0030] 将步骤(2)得到的滤液全部装入 250 毫升高压釜中并加入 1 克催化剂雷尼镍,紧固高压釜,通入氨气,反应釜内氨气压力维持 0.4MPa,室温下搅拌反应 1 小时,停止通氨气,然后通入氢气继续反应,反应釜内氢气压力维持在 4.0MPa,加热到 50℃,继续反应 6 小时,反应结束后,冷却,放气泄压,过滤,得到滤液并回收催化剂雷尼镍。滤液蒸馏回收部分甲醇,剩余滤液冷却到 0-5℃,过滤,干燥,得到白色固体草铵膦铵盐 18.8 克,即为式(IV)所示的化合物,其含量为 97.3%,收率为 95%。

[0031] 实施例 2

[0032] 步骤(1):式(II)所示的化合物的制备

[0033] 在 500 毫升干燥的三口瓶中加入 6.8 克粉碎后的氰化钾和 50 毫升干燥过的氯仿,搅拌加热到 60℃ 开始缓慢滴加 18.5 克式(I)所示的化合物和 67 毫升干燥过的氯仿的混合液,滴加温度控制 55℃ -65℃,滴加完后,保温反应 2 小时,反应结束后,减压蒸馏出溶剂氯仿,冷却,过滤,干燥,得到白色固体粉末 25.3 克,即为式(II)所示的化合物。

[0034] 步骤(2):式(III)所示的化合物的制备

[0035] 在 250 毫升三口中,加入 122 克 30% 盐酸,搅拌,然后加入式(II)所示的化合物 25.3 克,加完后,用冰盐水将反应体系迅速降为 -10℃,然后通入氯化氢,此温度下搅拌反应大约 1.5 小时后,加热至室温,通过 TLC 跟踪检测,确定反应完全,然后加热到 110℃ 反应 10 小时。然后减压蒸出水分,尽量蒸干。再加入无水甲醇 150 毫升,加热回流 2 小时,回流完后,冷却到 0℃ 左右,过滤,得到滤液,滤液中含有式(III)所示的化合物。

[0036] 步骤(3):式(IV)所示的化合物的制备

[0037] 将步骤(2)得到的滤液全部装入 250 毫升高压釜中并加入 2 克催化剂钨碳,紧固高压釜,通入氨气,反应釜内氨气压力维持 0.3MPa,室温下搅拌反应 5 小时,停止通氨气,然后通入氢气继续反应,反应釜内氢气压力维持在 6.0MPa,加热到 70℃,继续反应 8 小时。反应结束后,冷却,放气泄压,过滤,得到滤液并回收催化剂钨碳。滤液蒸馏回收部分甲醇,剩余滤液冷却到 5℃左右,过滤,干燥,得到白色固体草胺磷铵盐 25.5 克,即为式(IV)所示的化合物,其含量为 97.4%,收率为 93%。

[0038] 实施例 3

[0039] 步骤(1):式(II)所示的化合物的制备

[0040] 在 500 毫升干燥的三口瓶中加入 4.9 克粉碎后的氰化钠和 50 毫升干燥过的二氯乙烷,搅拌加热到 50℃,开始缓慢滴加式(I)所示的化合物 13.4 克和 67 毫升干燥过的二氯乙烷的混合液,滴加温度控制在 50℃-60℃,滴加完后,保温反应 2 小时,反应结束后,减压蒸馏出溶剂二氯乙烷,冷却过滤,晾干,得到白色固体粉末 17.5 克,即为式(II)所示的化合物。

[0041] 步骤(2):式(III)所示的化合物的制备

[0042] 在 250 毫升三口瓶中,加入 150 克 30% 磷酸,搅拌,然后加入式(II)所示的化合物 17.5 克,加热到 110℃,反应 10 小时。然后减压蒸出水分,尽量蒸干。再加入无水甲醇 150 毫升,加热回流 2 小时,回流完毕后,冷却到 0℃左右,过滤,得到滤液,滤液中含有式(III)所示的化合物。

[0043] 步骤(3):式(IV)所示的化合物的制备

[0044] 将步骤(2)得到的滤液全部装入 250 毫升高压釜中并加入 1 克催化剂雷尼镍,紧固高压釜,通入氨气,反应釜内氨气压力维持 0.4MPa,室温下搅拌反应 1 小时,停止通氨气,然后通入氢气继续反应,反应釜内氢气压力维持在 4.0MPa,加热到 50℃,继续反应 6 小时,反应结束后,冷却,放气泄压,过滤,得到滤液并回收催化剂雷尼镍。滤液蒸馏回收部分甲醇,剩余滤液冷却到 0-5℃,过滤,干燥,得到白色固体草胺磷铵盐 18 克,即为式(IV)所示的化合物,其含量为 97%,收率为 93.2%。

[0045] 实施例 4

[0046] 步骤(1):式(II)所示的化合物的制备

[0047] 在 500 毫升干燥的三口瓶中加入 4.9 克粉碎后的氰化钠和 50 毫升干燥过的二氯甲烷,搅拌加热到 65℃,开始缓慢滴加式(I)所示的化合物 13.4 克和 67 毫升干燥过的二氯甲烷的混合液,滴加温度控制在 55℃-65℃,滴加完后,保温反应 3 小时,反应结束后,减压蒸馏出溶剂二氯甲烷,冷却过滤,晾干,得到白色固体粉末 18 克,即为式(II)所示的化合物。

[0048] 步骤(2):式(III)所示的化合物的制备

[0049] 在 250 毫升三口瓶中,加入 150 克 30% 硫酸,搅拌,然后加入式(II)所示的化合物 18 克,加完后,加热到 110℃,反应 10 小时。然后减压蒸出水分,尽量蒸干。再加入无水甲醇 150 毫升,加热回流 2 小时,回流完毕后,冷却到 0℃左右,过滤,得到滤液,滤液中含有式(III)所示的化合物。

[0050] 步骤(3):式(IV)所示的化合物的制备

[0051] 将步骤(2)得到的滤液全部装入 250 毫升高压釜中并加入 1 克催化剂雷尼镍, 紧固高压釜, 通入氨气, 反应釜内氨气压力维持 0.3MPa, 室温下搅拌反应 3 小时, 停止通氨气, 然后通入氢气继续反应, 反应釜内氢气压力维持在 2MPa, 加热到 70℃, 继续反应 5 小时, 反应结束后, 冷却, 放气泄压, 过滤, 得到滤液并回收催化剂雷尼镍。滤液蒸馏回收部分甲醇, 剩余滤液冷却到 0-5℃, 过滤, 干燥, 得到白色固体草胺磷铵盐 17.6 克, 即为式(IV)所示的化合物, 其含量为 97.2%, 收率为 91.3%。

[0052] 以上对本发明做了详尽的描述, 其目的在于让熟悉此领域技术的人士能够了解本发明的内容并加以实施, 并不能以此限制本发明的保护范围, 且本发明不限于上述的实施例, 凡根据本发明的精神实质所作的等效变化或修饰, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。