

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07F 9/38 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780045803.7

[43] 公开日 2009年11月25日

[11] 公开号 CN 101589053A

[22] 申请日 2007.12.11

[21] 申请号 200780045803.7

[30] 优先权

[32] 2006.12.11 [33] EP [31] 06025516.3

[86] 国际申请 PCT/EP2007/063687 2007.12.11

[87] 国际公布 WO2008/071692 英 2008.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.11

[71] 申请人 塞福斯贸易有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 帕特里克·P·诺特

让·H·J·万博瑞恩

阿尔伯特·德沃

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

磷酸酯化合物

[57] 摘要

本发明公开了新型磷酸酯化合物，其包含氨基磷酸酯的部分和选择的反应配对部分。这些化合物提供了相对于现存的磷酸酯有利的选择性和增加的潜力，并且广义上，从应用的观点和从相容性的观点出发能够提供理想的益处。

1. 如下通式的磷酸酯化合物:

T-B

其中 B 是具有下式的含有磷酸酯的部分:

$-X-N(W)(ZPO_3M_2)$

其中 X 选自  $C_2-C_{50}$  的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 该烃链任选被  $C_1-C_{12}$  的直链、支链、环状或芳香性的基团取代, (所述链和/或基团可以) 任选被 OH、COOH、F、OR' 和 SR' 的部分取代, 其中 R' 是  $C_1-C_{12}$  的直链、支链、环状或芳香性的烃链; 和  $[A-O]_x-A$ , 其中 A 是  $C_2-C_9$  的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 和 x 是 1 至 200 的整数;

Z 是  $C_1-C_6$  亚烷基链;

M 选自 H 和  $C_1-C_{20}$  的直链、支链、环状或芳香性的烃链;

W 选自 H、 $ZPO_3M_2$  和  $[V-N(K)]_nK$ , 其中 V 选自:  $C_2-C_{50}$  的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 该烃链任选被  $C_1-C_{12}$  的直链、支链、环状或芳香性的基团取代, (所述链和/或基团) 任选被 OH、COOH、F、OR' 或 SR' 的部分取代, 其中 R' 是  $C_1-C_{12}$  的直链、支链、环状或芳香性的烃链; 和选自  $[A-O]_x-A$ , 其中 A 是  $C_2-C_9$  的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 和 x 是 1 至 200 的整数; 和

K 是  $ZPO_3M_2$  或 H, 和 n 是 0 至 200 的整数;

和, 其中 T 是选自如下基团的部分:

(i)  $MOOC-X-N(U)-$ ;

(ii)  $MOOC-C(X^2)_2-N(U)-$ ;

(iii)  $MOOC-X-S-$ ;

(IVi)  $[X(HO)_n \cdot (N-U)_n]_n-$ ;

(Vi)  $U-N(U)-[X-N(U)]_n-$ ;

(VIi)  $D-S-$ ;

(VIIi)  $CN-$ ;

(VIIIi)  $MOOC-X-O-$ ;

(IXi)  $MOOC-C(X^2)_2-O-$ ;

(Xi) NHR''-; 和

(Xii) (DCO)<sub>2</sub>-N-;

其中, M、Z、W 和 X 如上所定义; U 选自直链、支链、环状或芳香性的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烃链、H 和 X-N(W)(ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>); X<sup>2</sup> 独立地选自 H、直链、支链、环状或芳香性的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃链, 该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃基团取代, 所述烃基团任选被 OH、COOH、R'O、R'S 和/或 NH<sub>2</sub> 的部分取代; n'、n'' 和 n''' 独立地选自 1 至 100 的整数; D 和 R'' 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的基团取代, (所述链和/或所述基团可以) 任选被 OH、COOH、F、OR' 和 SR' 的部分取代, 其中 R' 是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链; 和 A'O-[A-O]<sub>x</sub>-A, 其中 A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链, x 是 1 至 200 的整数, 和 A' 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的基团取代, (所述链和/或所述基团可以) 任选被 OH、COOH、F、OR' 和 SR' 的部分取代, 其中 R' 具有如上给出的含义; 和 D 还可以代表 H;

附加条件是, 排除如下化合物: 乙二胺-N-膦酰基甲基-N'-单琥珀酸、1,6-六亚甲基二胺-N-膦酰基甲基-N'-单琥珀酸、2-羟基亚丙基-1,3-二氨基-N-膦酰基甲基-N'-单琥珀酸、1,2-丙二胺-N-膦酰基甲基-N'-单琥珀酸、1,3-丙二胺-N-膦酰基甲基-N'-单琥珀酸和亚乙基-双(氧基亚乙基次氨基)-N-膦酰基甲基-N'-单琥珀酸。

2. 根据权利要求 1 所述的磷酸酯化合物, 其中磷酸酯 B 的各个部分选自如下种类: X 是 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 或 [A-O]<sub>x</sub>-A; V 是 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 或 [A-O]<sub>x</sub>-A, 其中对于二者, X 和 V 独立地, A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 和 x 是 1-100; Z 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; M 是 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; 和 n 是 1-100。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的磷酸酯化合物, 其中所述部分 T 的结构要素选自: X<sup>2</sup> 是 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; n' 和 n'' 独立地是 1-50; n''' 是 1-100; R'' 是 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 或 A'O-[A-O]<sub>x</sub>-A; D 是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 或 A'O-[A-O]<sub>x</sub>-A, 其中

对于二者, R''和 D 独立地, A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, x 是 1-100 和 A'是 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>; W 是 ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; 和 U 是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, 或-X-N-(ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的磷酸酯化合物, 其中磷酸酯 B 的各个部分选自如下种类: X 是 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 或[A-O]<sub>x</sub>-A; V 是 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 或[A-O]<sub>x</sub>-A, 其中对于二者, X 和 V 独立地, A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 和 x 是 1-100; M 是 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; 和 n 是 1-25。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的磷酸酯化合物, 其中 T 的结构要素选自: X<sup>2</sup> 是 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; n'和 n''独立地是 1-25; n'''是 1-50; R''是 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> 或 A'O-[A-O]<sub>x</sub>-A; D 是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> 或 A'O-[A-O]<sub>x</sub>-A, 其中对于二者, R''和 D 独立地, A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 和 x 是 1-100; X 是 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>; 和 Z 是 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的磷酸酯化合物, 其中所述的反应配对部分 T 选自 (i)、(ii)、(IVi)、(Vi) (Xi) 和 (XIi)。

7. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的磷酸酯化合物, 其中所述的反应配对部分 T 选自 (iii)、(VIIi)、(VIIIi) 和 (IXi)。

8. 根据权利要求 6 所述的磷酸酯化合物, 其中所述的反应配对部分 T 选自:

(i): 己内酰胺或 6-氨基己酸; 2-吡咯烷酮或 4-氨基丁酸; 和十二碳内酰胺或 12-氨基十二烷酸;

(ii) 谷氨酸; 甲硫氨酸; 赖氨酸; 天冬氨酸; 苯丙氨酸; 甘氨酸; 和苏氨酸;

(IVi) 2-乙醇胺; 6-氨基己醇; 4-氨基丁醇; 二(2-乙醇胺); 二丙醇胺; 2-(2-氨基乙氧基)乙醇; 和 3-丙醇胺;

(Vi) 二氨基甲苯; 1,6-六亚甲基二胺; 1,4-丁二胺; 1,2-乙二胺; 直链或支链的聚乙烯亚胺; 和聚烯丙胺;

(Xi) 甲胺；乙胺；丙胺；丁胺；己胺；庚胺、辛胺；壬胺；癸胺；十二烷胺；苯胺；和 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> 脂肪胺，其包括直链和支链的种类；和

(XIi) 苯二甲酰亚胺；琥珀酰亚胺；和马来酰亚胺。

9. 根据权利要求 7 所述的磷酸酯化合物，其中所述的反应配对部分 T 选自：

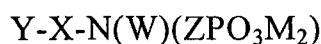
(iii) 巯基乙酸；和半胱氨酸；

(VIi) 甲基硫醇；乙基硫醇；丙基硫醇；戊基硫醇；己基硫醇；辛基硫醇；苯硫酚；萘硫酚；癸基硫醇；和十二烷基硫醇；

(VIIIi) 3-羟基丙酸；4-羟基丁酸；5-羟基戊酸；和 2-羟基乙酸；和

(IXi) 酒石酸；羟基琥珀酸；和  $\alpha$ -羟基异丁酸。

10. 制备根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的磷酸酯化合物的方法，其通过将具有下式的磷酸酯与选自如权利要求 1 至 9 中任一项所定义的 (i) - (XIi) 的反应配对部分 T 在 pH 为 7 或更高的水性介质中，在 0°C 至 200°C 的温度下进行反应而进行：



其中 Y 是如下取代基，其共轭酸的 pKa 等于或小于 4，和 X、W、Z 和 M 的含义如在权利要求 1 至 9 中任一项所定义。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中所述温度为 50°C 至 140°C，所述 pH 为 8 至 14，和所述 pKa 等于或小于 1。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法，其中 Y 选自 Cl、Br、I、HSO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、对甲苯磺酸根合及其混合物。

13. 根据权利要求 10 至 12 中任一项所述的方法，其中所述反应在如下条件下进行：存在碱金属碘化物，所述 T 反应物与所述碘化物

---

的摩尔比例为 5000:1 至 1:1。

14. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的磷酸酯化合物用作分散剂、水处理剂、污垢抑制剂、药物、药物中间体、清洁剂、二次采油剂、肥料或微量营养素的用途。

## 磷酸酯化合物

### 技术领域

本发明涉及限定类别的新型磷酸酯化合物以及涉及对于这些磷酸酯化合物的可能的应用。根据本发明所述的化合物实际上包括两个部分，即：如在下文中较详细说明的反应性磷酸酯部分和一类具体的反应配对部分。该新型化合物可以考虑有利地用于多种工业应用，例如分散、水处理、污垢抑制、螯合、腐蚀抑制、药物和药物中间体、纺织品、清洁剂、二次采油、造纸工业、糖和啤酒工业、肥料和微量营养素和金属处理。

### 背景技术

磷酸酯化合物长时间以来是公知的并已经在多种商业应用领域中使用。因此如本领域普通技术人员能够预见的，现有技术是非常完善的并且报导相当多。

US 5,879,445 描述了含有至少一个磷酸氨基亚烷基基团和至少一个聚烷氧基化的链的化合物用于使矿物颗粒或水硬性粘结剂糊剂流态化的用途。WO 94/08913 公开了相似的技术。

US 4,330,487 描述了通过使  $\alpha,\omega$ -亚烷基二胺与甲醛和亚磷酸在根据 Mannich 反应的水性介质中，在 pH 通常小于 1 的情况下进行反应制备 N,N'-二取代的亚甲基磷酸的方法。Zaitsev V.N. 等人，Russian Chemical Bulletin, (1999), 48(12), 2315-2320, 公开了含有氨基磷酸的改性二氧化硅，所述氨基磷酸共价键接到所述二氧化硅的表面上。

US 4,260,738 描述了含有氨基磷酸基团的淀粉醚衍生物，即一个或两个带负电荷离子的亚甲基磷酸基团，连接于带正电荷离子的氮。

该淀粉衍生物据称表现出阳离子或阴离子性质，这些（性质）可以通过将选择的基团与所述氨基磷酸试剂一起引入而被增加。所述淀粉衍生物在造纸工艺中可以有利地用作颜料保持助剂。US 4,297,299 涉及新型的 N-(烷基)-N-(2-卤代乙基)-氨基亚甲基磷酸，当在造纸工艺中使用，其表现出理想的颜料保持性质。EP-A 0 772 084 公开了一种漂白固定溶液，其包含聚氨基单琥珀酸的金属配合物，其中所述聚氨基单琥珀酸可以是 N-磷酰基甲基-N'-单琥珀酸。

然而，已知的磷酸酯，不管理想的应用益处如何，都可能到最小限度，这可能与应用领域次要地相关，不包括介质相容性和边缘最优化的应用适应性。因此一直需要提供适合于应用的磷酸酯化合物，以特别地形成增加的应用益处，而同时使性能不稳定和不理想的妨害最小化。

#### 发明内容

本发明的主要目的是提供新型的磷酸酯化合物，其适合用于宽范围的选择的应用。本发明的另一个目的是制备新型的磷酸酯化合物，其可以容易地和有效地从选择的反应配对部分开始而被合成。本发明的又一个目的涉及通过将选择的磷酸酯部分与选择的反应配对部分组合而提供新型磷酸酯化合物，从而形成为提供选择的应用益处而改性的磷酸酯化合物。

上述的和其它的益处现在可以借助于新型的磷酸酯化合物而实现，所述新型的磷酸酯化合物包含选择的反应性磷酸酯部分和选择的反应配对部分，以及由这些部分制备。

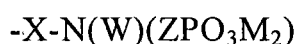
术语“百分比”或“%”，如在本申请中通篇所用的，表示“重量百分比”或“wt%”，除非有不同定义。术语“磷酸”和“磷酸酯”自然地取决于介质的主导的碱性/酸性条件而可以互换地使用。术语“反应性”的磷酸酯仅仅是为了强调从部分 B 开始的磷酸酯可以容易用于

合成本发明权利要求请求保护的磷酸酯化合物。

磷酸酯化合物现在已经发现含有反应性磷酸酯部分和选自许多单独种类的反应配对部分。更详细地，本发明在此处涉及如下通式的新型磷酸酯化合物：

T-B

其中 B 是含有磷酸酯的部分，其具有下式：



其中 X 选自 C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链，该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的基团取代，（所述链和/或所述基团可以）任选被 OH、COOH、F、OR' 和 SR' 的部分取代，其中 R' 是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链；和 [A-O]<sub>x</sub>-A，其中 A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链，和 x 是 1 至 200 的整数；

Z 是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基链；

M 选自 H 和 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链；

W 选自 H、ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> 和 [V-N(K)]<sub>n</sub>K，其中 V 选自：C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链，该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的基团取代，（所述链和/或基团）任选被 OH、COOH、F、OR' 或 SR' 的部分取代，其中 R' 是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链；和选自 [A-O]<sub>x</sub>-A，其中 A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链，和 x 是 1 至 200 的整数；和

K 是 ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> 或 H，和 n 是 0 至 200 的整数；

和，其中 T 是选自如下基团的部分：

(i) MOOC-X-N(U)-;

(ii) MOOC-C(X<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-N(U)-;

(iii) MOOC-X-S-;

(IVi) [X(HO)<sub>n</sub>(N-U)<sub>n</sub>]<sub>n</sub>-;

(Vi) U-N(U)-[X-N(U)]<sub>n</sub>-;

(VII) D-S-;

(VIIi) CN-;

(VIIIi) MOOC-X-O-;

(IXi) MOOC-C(X<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-O-;

(Xi) NHR''-; 和

(XII) (DCO)<sub>2</sub>-N-;

其中, M、Z、W 和 X 如上所定义; U 选自直链、支链、环状或芳香性的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烃链、H 和 X-N(W)(ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>); X<sup>2</sup> 独立地选自 H、直链、支链、环状或芳香性的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃链, 该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃基团取代, 所述烃基团任选被 OH、COOH、R'O、R'S 和/或 NH<sub>2</sub> 的部分取代; n'、n''和 n'''独立地选自 1 至 100 的整数; D 和 R''独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的基团取代, (所述链和/或所述基团可以) 任选被 OH、COOH、F、OR'和 SR'的部分取代, 其中 R'是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链; 和 A'O-[A-O]<sub>x</sub>-A, 其中 A 是 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链, x 是 1 至 200 的整数,

和 A'选自 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的烃链, 该烃链任选被 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链、支链、环状或芳香性的基团取代, (所述链和/或所述基团可以) 任选被 OH、COOH、F、OR'和 SR'的部分取代, 其中 R'具有如上给出的含义; 另外的附加条件是 D 还可以代表 H;

其中排除如下化合物:

乙二胺-N-磷酰基甲基-N'-单琥珀酸、1,6-六亚甲基二胺-N-磷酰基甲基-N'-单琥珀酸、2-羟基亚丙基-1,3-二氨基-N-磷酰基甲基-N'-单琥珀酸、1,2-丙二胺-N-磷酰基甲基-N'-单琥珀酸、1,3-丙二胺-N-磷酰基甲基-N'-单琥珀酸和亚乙基-双(氧基亚乙基次氨基)-N-磷酰基甲基-N'-单琥珀酸。

本发明的新型磷酸酯化合物实际上包括对应于通式 Y-X-N(W)(ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的磷酸酯与选自编号 (i) - (XII) 的部分的反应配对部分, 和可以在一个过程中, 通过将所述部分进行反应而被制备。

在所述磷酸酯化合物中的 Y 代表如下取代基，该取代基的共轭酸具有等于或小于 4.0，优选等于或小于 1.0 的 pKa。

pKa 值公知是可以变化的，其可以表示为下式：

$$\text{pKa} = -\log_{10}\text{Ka},$$

其中，Ka 表示热力学平衡酸性常数。

所有酸性物质的 pKa 值都可以从文献中获知，或者如果需要，可以方便地测定。

Y 可以优选选自 Cl、Br、I、HSO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 和对甲苯磺酸根合及其混合物。

在 X、R'、A 和 V 的定义中，C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub> 的直链或支链的烃链优选是直链或支链的具有相应链长度的烷烃-二基。环状烃链优选是 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷烃-二基。芳香性烃链优选是 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳烷-二基。当上述烃链被取代时，其优选取代以直链或支链的具有相应链长的烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基。所有这些基团都可以进一步取代以如下基团，所述基团用各自的符号列出。

对于烷烃的部分，更优选和特别优选的链长用具体的符号列出。环状的部分是更优选的环己烷的部分，在环己烷-二基的情况下，特别是环己烷-1,4-二基的部分。芳香族的部分优选是亚苯基或苯基，在这种情况下，对于亚苯基，特别优选 1,4-亚苯基。

在磷酸盐 B 反应配对部分中的各个部分可以有利地选自如下所示的种类：

部分	优选	最优选
X	C <sub>2</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub>
	[A-O] <sub>x</sub> -A	[A-O] <sub>x</sub> -A
V	C <sub>2</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub>
	[A-O] <sub>x</sub> -A	[A-O] <sub>x</sub> -A

其中对于二者，X 和 V 独立地

A	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
x	1-100	1-100
Z	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	
M	H、C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	H、C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
n	1-100	1-25

所述反应配对部分 T 的各个种类的具体例子通常表述为如下基团：

- (i) 式 MOOC-X-N(U)-的氨基酸；
- (ii) 式 MOOC-C(X<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-N(U)-的 α-氨基酸；
- (iii) 式 MOOC-X-S-的硫羧酸；
- (IVi) 式 [X(HO)<sub>n</sub>-(N-U)<sub>n'</sub>]<sub>n''</sub>-的氨基醇，其包括组合的聚合和/或单体种类；
- (Vi) 对应于式 U-N(U)-[X-N(U)]<sub>n'''</sub>-的二胺和聚胺；
- (VIIi) 式 D-S-的硫醇；
- (VIIIi) 式 CN-的氰化物；
- (VIIIi) 式 MOOC-X-O-的羟基酸；
- (IXi) 式 MOOC-C(X<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-O-的 α-羟基酸；
- (Xi) 式 NHR''-的胺；和
- (XIIi) 式 (DCO)<sub>2</sub>-N-的酰亚胺。

在优选的种类 (ii) 中，X<sup>2</sup> 可以被如下部分的任一种或多种取代：

SR'、OR'、COOH、NH<sub>2</sub> 和 OH。同样优选的 α-氨基酸的例子是谷氨酸、甲硫氨酸、赖氨酸和苏氨酸。在 (XIi) 中的 D 可以独立地进行选择。

在所述 T 反应配对部分中的各个部分可以有利地选自与对于所述磷酸盐 B 反应配对部分表述的具有相同术语的部分，包括所述的优选的和最优选的种类。这特别适用于在所述配对部分 T 的结构式中的所有结构要素。另外的配对部分 T (相对于 B) 的要素具有如下含义：

部分	优选	最优选
X <sup>2</sup>	H、C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub>	H、C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>
n'、n''	1-50	1-25
n'''	1-100	1-50
R''	C <sub>1</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub>
	A'O-[A-O] <sub>x</sub> -A	A'O-[A-O] <sub>x</sub> -A
D	C <sub>1</sub> -C <sub>30</sub> 、H	C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> 、H
	A'O-[A-O] <sub>x</sub> -A	A'O-[A-O] <sub>x</sub> -A

其中，对于二者，R''和 D 独立地，

A	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
x	1-100	1-100
A'	C <sub>1</sub> -C <sub>30</sub>	
W	ZPO <sub>3</sub> M <sub>2</sub>	
U	H、C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> 、 -X-N(ZPO <sub>3</sub> M <sub>2</sub> )	优选其中 X 为 C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> 和 Z 为 C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>

所述反应配对部分 T 和前体的合适的种类的例子因此列举如下：

A	种类	前体
(i)	6-氨基己酸	H <sup>(*)</sup>
(ii)	天冬氨酸；赖氨酸	H
(iii)	巯基乙酸	H、碱金属

(IVi)	聚(氨基醇)	H
	二丙醇胺	H
	2-(2-氨基乙氧基)乙醇	H
(Vi)	聚乙烯亚胺	H
	聚烯丙胺	H
(VIi)	硫醇、硫醇盐	H、碱金属
(VIIi)	氰化物	H、碱金属
(VIIIi)	羟基酸	H
(IXi)	$\alpha$ -羟基酸	H
(Xi)	胺	H
(XIi)	酰亚胺	H、碱金属

(\* ) 除非使用相应的内酰胺

在(Vi)中的胺的部分可以并入到所述烃链中,如直链聚乙二胺,或者可以通过单键连接于所述烷基链,如在聚烯丙胺中,或者可以是两种构型的混合物,如在支链聚乙二胺中。其适用于在(IVi)中的氮和氧。特别地,明确为OH的氧,可以是所述烃链的一部分或者可以通过单键连接于所述链或者可以是两种构型的混合物。

反应配对部分T的烃的部分可以包含正构的和支链的种类,或者可以表示为这些种类。例如,术语“丁基”可以表示任何一种已知的异构体,并且同样可以表示:正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。沿着同样的思路,含有光学碳原子的配对部分T的定义指任何一种异构体,即D种类、L种类、D,L种类和它们的组合。

在本发明的一个方面中,反应配对部分的优选的种类可以选自(i)、(ii)、(IVi)、(Vi)、(Xi)和(XIi)。同样优选种类的例子表示为:

(i): 己内酰胺或6-氨基己酸; 2-吡咯烷酮或4-氨基丁酸; 和十二碳内酰胺或12-氨基十二烷酸;

(ii) 谷氨酸；甲硫氨酸；赖氨酸；天冬氨酸；苯丙氨酸；甘氨酸和苏氨酸；

(IVi) 2-乙醇胺；6-氨基己醇；4-氨基丁醇；二(2-乙醇胺)；2-(2-氨基乙氧基)乙醇；和3-丙醇胺；

(Vi) 二氨基甲苯；1,6-六亚甲基二胺；1,4-丁二胺；1,2-乙二胺；直链或支链的聚乙烯亚胺；和聚烯丙胺；

(Xi) 甲胺；乙胺；丙胺；丁胺；己胺；庚胺、辛胺；壬胺；癸胺；十二烷胺；苯胺；和 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> 脂肪胺，其包括直链和支链的种类；和

(XIi) 苯二甲酰亚胺；琥珀酰亚胺；和马来酰亚胺。

在本发明的另一个方面中，反应配对部分 T 的优选的种类可以选自 (iii)、(VII)、(VIIIi) 和 (IXi)。同样优选种类的例子表示为：

(iii) 巯基乙酸；和半胱氨酸；

(VII) 甲基硫醇；乙基硫醇；丙基硫醇；戊基硫醇；己基硫醇；辛基硫醇；苯硫酚；萘硫酚；癸基硫醇；和十二烷基硫醇；

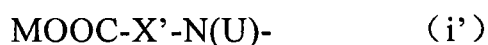
(VIIIi) 3-羟基丙酸；4-羟基丁酸；5-羟基戊酸；和2-羟基乙酸；和

(IXi) 酒石酸；羟基琥珀酸；和  $\alpha$ -羟基异丁酸。

在本发明优选的实施方案中，在化合物 (i) 中，基团 T 中的 X 不是 CH(COOH)-CH<sub>2</sub>

和在化合物 (ii) 中，CX<sub>2</sub> 不是 -CH(CH<sub>2</sub>-COOH)-。

在本发明特别优选的实施方案中，基团 (i) 是如下基团：



其中

X' 是 CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-或-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-，

和

M 和 U 具有如上给出的含义；

和/或

基团 (ii) 是如下基团



其中

$-\text{C}(\text{X}^{2'})_2-$  是  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{SH})-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH})-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)-$ ，和

M 和 U 具有如上给出的含义。

本文中的磷酸酯化合物可以借助于在相关领域中通常可用的常规手段制备。在一个途径中，反应性磷酸酯和反应配对部分可以在水性介质中通过加入化学剂量比例的两种物质而被合并，在此方面考虑所需要的取代程度。制备本发明的磷酸盐化合物的方法包括将具有通式  $\text{Y-X-N(W)}(\text{ZPO}_3\text{M}_2)$  的磷酸酯化合物与选自 i - XIi 的反应物，在水性介质中，在一定温度下进行反应，在所述通式中，Y 是如下取代基，其共轭酸的 pKa 等于或小于 4，优选等于或小于 1；所述水性介质的 pH 为 7 或更高，通常 pH 的范围为 8-14；所述温度通常高于 0°C，通常的范围为 10°C 至 200°C，优选 50°C 至 140°C。较高的反应温度可适用于合适的压力封闭系统，例如通过标准压力容器。所述 pH 值是在反应温度下在反应介质中进行测量的。在优选的操作中，所述制备方法是在碱金属碘化物的存在下进行的，所存在的碱金属碘化物使得 T 部分与碘化物的摩尔比例的范围为 5000:1 至 1:1。碘离子起到催化剂的作用，从而促进了 B 部分与反应配对部分 T 的反应。存在最小水平的碘化物离子导致原位形成与相对应的含氯结构相比反应性更高的衍生物。

所述磷酸酯的回收优选通过本身为本领域普通技术人员已知的方法进行。例如，游离磷酸可以通过例如采用浓盐酸进行酸化所述反应混合物而沉淀，过滤除去，洗涤和干燥。另外的纯化可以例如通过重结晶或者色谱法进行。

本发明的磷酸酯 T-B 优选在化学和制药工业、纺织工业、油工业、造纸工业、糖工业、啤酒工业、农用化学品工业中和在农业中使用

优选的用途为作为分散剂、水处理剂、污垢抑制剂、药物和药物中间体、二次采油剂、肥料和微量营养素（对于植物）。

### 具体实施方式

根据本发明所述的磷酸酯化合物通过实施例 I - XX 而示例性说明。为了这样的效果，将磷酸酯部分 B 的前体与反应配对部分 T 的前体进行如下反应：

#### 聚胺

##### I:

将 146.65 g (0.50 摩尔) 的 96%纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)在搅拌下在 100 分钟内加到如下混合物中，所述混合物由 29.25 g 线性聚乙二醇 (Mw=423, 基于  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  计为 0.66 摩尔) 与 160.8 g (2.01 摩尔) 的 50%的氢氧化钠和 100 g 水组成，同时保持温度为 35 °C 至 40 °C。当加入完成时，将该混合物回流加热 7 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 92%的聚合物键接的丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 7%的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基磷酸) (HOPIBMPA)。

##### II:

将 146.65 g (0.50 摩尔) 的 96%纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)在搅拌下在 100 分钟内加到如下混合物中，所述混合物由 19.5 g 线性聚乙二醇 (Mw=423, 基于  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  计为 0.44 摩尔) 与 160.8 g (2.01 摩尔) 的 50%的氢氧化钠和 100 g 水组成，同时保持温度为 35 °C 至 40 °C。当加入完成时，将该混合物回流加热 7 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 93%的聚合物键接的丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 5%的羟基丙基亚氨基双(亚甲基磷酸) (HOPIBMPA)。

## 氨基酸

### III:

将 7.51 g (0.1 摩尔) 的甘氨酸与 1.9 g (0.011 摩尔) 的碘化钾和 8 g (0.1 摩尔) 的 50% 氢氧化钠和 30 ml 水混合。通过在冷却下将 58.65 g (0.2 摩尔) 的 96% 纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠和 100 ml 水混合而制备第二溶液。将两个溶液在搅拌下混合在一起, 同时控制温度在 10°C。将另外 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠加入到该混合物中, 所述混合物在搅拌下加热到 100°C 持续 5 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 60% 的甘氨酸 N,N-双(丙基亚氨基双[亚甲基磷酸])和 12.3% 的相应的单加成物。

### IV:

将 15.02 g (0.2 摩尔) 的甘氨酸与 2.05 g (0.012 摩尔) 的碘化钾和 16 g (0.2 摩尔) 的 50% 氢氧化钠和 30 ml 水混合 (溶液 1)。通过在冷却下将 58.65 g (0.2 摩尔) 的 96% 纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠和 100 ml 水混合而制备第二溶液。将两个溶液在搅拌下混合在一起, 同时控制温度在 10°C。将另一份 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠加入到该混合物中, 所述混合物在搅拌下加热到 100°C 持续 5 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 43.5% 的甘氨酸 N,N-双(丙基亚氨基双[亚甲基磷酸])和 44.5% 的相应地单加成物。

### V:

将 35.6 g (0.4 摩尔) 的 D,L-丙氨酸与 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠和 40 ml 水在 10°C 冷却下混合。在 10°C 下将 117.3 g (0.4 摩尔) 的 96% 纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 150 ml 水以及与用水稀释至 100 ml 体积的 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合 (溶液 1)。通过将 120 g (1.50 摩尔) 的 50% 氢氧化钠稀释在 300 ml 水中而制备另一种溶液 (溶液 2)。将溶液 1 和 2 在搅拌下同时加到 D,L-丙氨酸溶液

中，同时控制温度在 10℃。将该反应混合物进一步在 80 至 100℃之间加热 6 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 72.6%的 D,L-丙氨酸 N-[丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)]; 16.2%的相应的二加成物和 9.2% (重量) 的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)。

#### VI:

将 44.5 g (0.5 摩尔) 的  $\beta$ -丙氨酸与 50 ml 水和 40 g (0.5 摩尔) 的 50%氢氧化钠混合。在 10℃冷却下将 146.61 g (0.5 摩尔) 的 96%纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 150 ml 水以及 80 g (1 摩尔) 的 50%氢氧化钠混合。在搅拌及在 10℃冷却下，将所述  $\beta$ -丙氨酸溶液加到 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)中。将另一份 80 g (1 摩尔) 的 50%氢氧化钠和 2 g (0.012 摩尔) 的碘化钾加到该混合物中，所述混合物在搅拌下加热到 100℃维持 4 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 54.8% (重量) 的  $\beta$ -丙氨酸 N,N-双[丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)]; 43.1%的相应的单加成物和 2.1%的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)。

#### VII:

将 26.7 g (0.3 摩尔) 的  $\beta$ -丙氨酸与 35ml 水和 24 g (0.3 摩尔) 的 50%氢氧化钠混合。在 10℃冷却下将 175.98 g (0.6 摩尔) 的 96%纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 250 ml 水以及 96 g (1.2 摩尔) 的 50%氢氧化钠混合。在搅拌及在 10℃冷却下，将所述  $\beta$ -丙氨酸溶液加到 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)中。将另一份 96 g (1.2 摩尔) 的 50%氢氧化钠加到该混合物中，所述混合物在搅拌下加热到 100℃维持 6 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 80.6% (重量) 的  $\beta$ -丙氨酸 N,N-双[丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)]; 6.7%的相应的单加成物和 3.7%的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)。

#### VIII:

将 58.85 g (0.4 摩尔) 的谷氨酸与 40 ml 水和 64 g (0.8 摩尔) 的 50%氢氧化钠混合。在 10℃冷却下将 117.3 g (0.4 摩尔) 的 96%纯度的

3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 150 ml 水以及 32 g(0.4 摩尔)的 50% 氢氧化钠混合(溶液 1)。将 120 g(1.5 摩尔)的 50%氢氧化钠用水稀释以制备 300 ml 溶液(溶液 2)。在 10°C 下,将溶液 1 和 2 同时在搅拌下加到所述谷氨酸溶液中。将该混合物在搅拌下加热到 100°C 维持 6 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 8.7% (重量) 的谷氨酸 N,N-双[丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)]; 72.8% 的相应的单加成物和 12.9% 的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)。

#### IX:

将 53.24 g (0.4 摩尔) 的天冬氨酸与 50 ml 水和 64 g (0.8 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合。在 10°C 冷却下将 117.32 g (0.4 摩尔) 的 96% 纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 150 ml 水以及 64 g (0.8 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合。将 L-天冬氨酸在搅拌以及在 10°C 冷却下加到所述 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)溶液中。在加入结束时,将另一份 64 g (0.8 摩尔) 的 50% 氢氧化钠和 2 g (0.012 摩尔) 的碘化钾加到所述反应混合物中。然后将该混合物在搅拌下加热至 100°C 维持 9 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 14.5% (重量) 的天冬氨酸 N,N-双[丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)]; 76.9% 的相应的单加成物和 4.6% 的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)。

#### X:

将 39.93 g (0.3 摩尔) 的天冬氨酸与 40 ml 水和 48 g (0.6 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合。在 10°C 冷却下将 175.9 g (0.6 摩尔) 的 96% 纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 230 ml 水以及 96 g (1.2 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合。将 L-天冬氨酸溶液在搅拌以及在 10°C 冷却下加到所述 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)溶液中。将另一份 96 g (1.2 摩尔) 的 50% 氢氧化钠与 2 g (0.012 摩尔) 的碘化钾加到所述反应混合物中,然后将该混合物在搅拌下加热至 100°C 维持 5 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  分析表明 51.5% (重量) 的天冬氨酸 N,N-双[丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)]; 25.3% 的相应的单加成物和 7.2% 的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基

磷酸)。

#### XI:

将 7.51 g (0.1 摩尔) 的甘氨酸与 30 ml 水和 8 g (0.1 摩尔) 的 50% 氢氧化钠和混合。在 10°C 下将 55.7 g (0.2 摩尔) 的 96% 纯度的 2-氯乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 150 ml 水和 15 g (0.1875 摩尔) 的 50% 氢氧化钠在搅拌下混合 (溶液 1)。将 53 g (0.6625 摩尔) 的 50% 氢氧化钠用水稀释至体积为 110 ml (溶液 2)。将溶液 1 和 2 在 10°C 下在搅拌下加到所述甘氨酸溶液中。将反应混合物进一步在 90 至 100°C 下加热 4 小时。粗反应混合物的  $^{31}\text{P}$  分析表明 74.% 的甘氨酸 N,N-双[乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)]; 7.1% 的相应的单加成物和 4.8% 的 2-羟基乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)。

#### XII:

将 17.8 g (0.2 摩尔) 的 D,L-丙氨酸与 20 ml 水混合。将 55.7 g (0.2 摩尔) 的 96% 纯度的 2-氯乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 200 ml 水混合 (溶液 1)。将 96 g (1.2 摩尔) 的 50% 氢氧化钠与 250 ml 水混合 (溶液 2)。将溶液 1 和 2 在 10°C 下加到所述丙氨酸悬浮液中。将该反应混合物在 55°C 下加热 2 小时。粗反应混合物的  $^{31}\text{P}$  分析表明 79.3% 的 D,L-丙氨酸 N-[乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)]; 9.8% 的相应的二加成物和 4.2% 的 2-羟基乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)。

#### XIII:

将 21.02 g (0.2 摩尔) 的 L-丝氨酸与 50 g 水混合。将 55.7 g (0.2 摩尔) 的 2-氯乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 150 ml 水和 15 g (0.1875 摩尔) 的 50% 氢氧化钠在搅拌下和在 10°C 下混合 (溶液 1)。将 69 g (0.8625 摩尔) 的 50% 氢氧化钠用水稀释至 100 ml (溶液 2)。将溶液 1 和 2 在 10°C 下在搅拌下加到所述 L-丝氨酸悬浮液中。将该反应混合物进一步在 95°C 下加热 4 小时。粗反应混合物的  $^{31}\text{P}$  分析表明 81.1% 的丝氨酸 N-[乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)]和 7.9% 的相应的二加成物。

## 醇

## XIV:

将 18.8 g (0.2 摩尔) 的苯酚与 100 ml 水和 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合。将 58.65 g (0.2 摩尔) 的 96% 纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 100 ml 水和 32 g (0.4 摩尔) 的 50% 氢氧化钠在 10°C 下混合。将所述苯酚溶液在搅拌下在 10°C 下逐渐加到所述 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)溶液中。将另外的 24 g (0.3 摩尔) 的 50% 氢氧化钠加到该反应混合物中, 所述反应混合物在 100°C 下加热 6 小时。当冷却时, 通过加入 80 ml 浓盐酸将衍生的 3-苯氧基丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)沉淀。在过滤、洗涤和干燥后,  $^{31}\text{P}$  NMR 分析确定产品的身份, 并且表明纯度为 98% (重量)。分离的产品的产率为 65%。

## 硫醇

## XV:

将 40.48 g (0.2 摩尔) 的十二烷基硫醇与 150 ml 乙醇、50 ml 水和 16 g (0.2 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合。将 58.65 g (0.2 摩尔) 的 96% 纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 100 ml 水和 16 g (0.2 摩尔) 的 50% 氢氧化钠在搅拌下在 10°C 下混合 (溶液 1)。将 48 g (0.6 摩尔) 的 50% 氢氧化钠与水混合以得到 70 ml 溶液 (溶液 2)。将溶液 1 和 2 在搅拌下在 65 至 75°C 下同时加到所述硫醇溶液中。将反应混合物在 80°C 下进一步加热 2 小时。当冷却时, 通过加入 66 ml 浓盐酸将衍生的 3-十二烷基硫代丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)沉淀。在过滤、洗涤和干燥后,  $^{31}\text{P}$  NMR 分析确定产品的身份, 并且表明纯度为 85% (重量), 与 15% 的十二烷基硫醇。

## XVI:

将 40.48 g (0.2 摩尔) 的十二烷基硫醇与 150 ml 乙醇、50 ml 水和 16 g (0.2 摩尔) 的 50% 氢氧化钠混合。将 55.7 g (0.2 摩尔) 的 96% 纯度的 2-氯乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 75 ml 水和 15 g (0.1875 摩尔)

的 50%氢氧化钠在搅拌下在 10°C 下混合（溶液 1）。将 49 g（0.6125 摩尔）的 50%氢氧化钠与水混合以得到 75 ml 溶液（溶液 2）。将溶液 1 和 2 在搅拌下在 60 至 70°C 下同时加到所述硫醇溶液中。将反应混合物在 80°C 下进一步加热 1 小时。当冷却时，通过用浓盐酸进行酸化而将衍生的 2-十二烷基硫代乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)沉淀。在过滤、洗涤和干燥后，<sup>31</sup>P NMR 分析确定产品的身份，并且表明纯度为 94%。

### 硫羧酸

#### XVII:

将 18.42 g（0.2 摩尔）的巯基乙酸与 20 ml 水和 16 g（0.2 摩尔）的 50%氢氧化钠混合。将 58.65 g（0.2 摩尔）的 96%纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 100 ml 水和 32 g（0.4 摩尔）的 50%氢氧化钠在搅拌下在 10°C 下混合（溶液 1）。将所述巯基乙酸溶液在搅拌下在 0°C 下加到所述 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)溶液中。将另外的 52 g（0.65 摩尔）的 50%氢氧化钠加到该反应混合物中，所述反应混合物在 95°C 下加热 5 小时。粗产品的 <sup>31</sup>P NMR 分析显示 96%的巯基乙酸 S-丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)和 4%的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基膦酸)。

#### XVIII:

将 36.85 g（0.4 摩尔）的巯基乙酸与 40 ml 水和 32 g（0.4 摩尔）的 50%氢氧化钠混合。将 114.4 g（0.4 摩尔）的 96%纯度的 2-氯乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)与 150 ml 水和 30 g（0.375 摩尔）的 50%氢氧化钠在搅拌下在 10°C 下混合（溶液 1）。将 146 g（1.825 摩尔）的 50%氢氧化钠用水稀释至体积为 250 ml（溶液 2）。将溶液 1 和 2 在搅拌下在 10°C 下同时加到所述巯基乙酸溶液中。将所述反应混合物加热至 65°C 下维持 4 小时。粗产品的 <sup>31</sup>P NMR 分析显示 93%的巯基乙酸 S-乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)和 5%的 2-羟基乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)。

#### XIX:

将 24.23 g（0.2 摩尔）的 L-丝氨酸与 25 ml 水和 32 g（0.4 摩尔）

的 50%氢氧化钠混合。将 55.7 g (0.2 摩尔) 的 96%纯度的 2-氯乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 75 ml 水和 15 g (0.1875 摩尔) 的 50%氢氧化钠在搅拌下在 10°C 下混合 (溶液 1)。将 65 g (0.8125 摩尔) 的 50%氢氧化钠用水稀释至总体积为 200 ml (溶液 2)。将溶液 1 和 2 在充分搅拌下在 10°C 下加到所述 L-丝氨酸溶液中。然后将所述反应混合物在 55°C 下加热 2 小时。粗产品的  $^{31}\text{P}$  NMR 分析显示 95% 的丝氨酸 S-乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)和 5% 的 2-羟基乙基亚氨基双(亚甲基磷酸)。

#### 烷醇胺

##### XX:

将 15.27 g (0.25 摩尔) 的乙醇胺与 10 ml 水混合。在 10°C 下, 将 146.65 g (0.5 摩尔) 的 96%纯度的 3-氯丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)与 80 g (1 摩尔) 的 50%氢氧化钠一起加到所述乙醇胺溶液中。在 10°C 下将另一份 80 g (1 摩尔) 的 50%氢氧化钠与 2 g (0.012 摩尔) 的碘化钾一起加入。然后将所述反应混合物在 75°C 下加热 6 小时。

粗产品的  $^{31}\text{P}$  NMR 分析显示 8.8% 的 2-(3-亚氨基双[亚甲基磷酸]氨基丙基)羟基乙烷; 71.7% 的 2-双(3-亚氨基双[亚甲基磷酸]氨基丙基)羟基乙烷和 4.1% 的 3-羟基丙基亚氨基双(亚甲基磷酸)。

这些实施例示例性说明了本发明的范围, 并且还说明了所述新型的磷酸盐化合物可以以非常好的收率和纯度而被容易地制备。