
Octrooiraad



Nederland

⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8900280

⑲ NL

- ⑤4 Werkwijze voor de bereiding van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur.**
- ⑤1** Int.Cl⁴.: C07F 9/38.
- ⑦1** Aanvrager: Nitrokémia Ipartelepék te Füzfögyartelep, Hongarije.
- ⑦4** Gem.: Drs. A. Kupecz c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam.

-
- ②1** Aanvraag Nr. 8900280.
- ②2** Ingediend 6 februari 1989.
- ③2** Voorrang vanaf 8 februari 1988.
- ③3** Land van voorrang: Hongarije (HU).
- ③1** Nummer van de voorrangsaanvraag: 56288 .
- ⑥2** --

-
- ④3** Ter inzage gelegd 1 september 1989.

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

Werkwijze voor de bereiding van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur uitgaande van het zuur calciumzout van imino-azijnzuur.

N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur is een belangrijk tussenprodukt bij de bereiding van N-fosfono-methyl-glycine (glyfosaat) met een breed activiteitsspectrum. Het Hongaarse octrooischrift nr. 177.155 heeft betrekking op de bereiding van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur, waarin het zuur calciumzout van imino-diazijnzuur is beschreven. Volgens dit octrooischrift wordt het dubbelzout met de formule van het formuleblad bereid door toevoeging van calciumhydroxide aan het ammoniumzout van monochloorazijnzuur in waterig medium in een gegeven molaire verhouding teneinde de ammonia te verwijderen naast het oplosbare imino-diazijnzuurcalciumzout, terwijl de pH-waarde van de oplossing wordt ingesteld met zoutzuur op een waarde tussen 2-6. Het doel van de bereiding van dubbelzout is de bereiding van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur, waarbij de waterige suspensie van het dubbelzout wordt blootgesteld aan een dubbele ontleding met een natriumsulfaatoplossing in een molaire overmaat van 30%, waarbij het gevormde gips wordt gecentrifugeerd en de waterige oplossing van imino-diazijnzuurmononatriumzout wordt omgezet met paraformaldehyde in een molaire overmaat van 50% en met fosfortrichloride in een molaire overmaat van 5%. Na de reactie wordt de waterige natriumhydroxideoplossing toegevoegd, waarna het produkt wordt afgezonderd door afkoeling. Opbrengst is ca. 60%, berekend voor monochloorazijnzuur. Het nadeel van de bovenbeschreven methode is dat door toevoeging van natriumzout voor het bewerkstelligen van de dubbele ontleding de hoeveelheid van het anorganische zout, dat wordt gevormd tijdens het proces, sterk toeneemt alsmede ook de verontreiniging van het milieu. Van de grote hoeveelheid fosfortrichloride gebruikt voor de omzetting van het dubbelcalciumzout wordt zoutzuur gevormd, dat geneutraliseerd dient

te worden door toepassing van natriumhydroxide, teneinde het neerslaan van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur bij een geschikte opbrengst te realiseren. Door toevoeging van natriumhydroxide wordt in de werkwijze een verdere hoeveelheid natriumtriumchloride gevormd, dat het eindprodukt verontreinigt. Vanwege de toepassing van fosfortrichloride gaat de binding van de significante hoeveelheid zoutzuur met aanzienlijke kosten gepaard.

Het doel van de uitvinding is enerzijds de bereiding van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur door middel van een eenvoudige synthese en anderzijds het elimineren van de vorming van bijprodukten, die het milieu verontreinigen.

De werkwijze volgens de uitvinding voor de bereiding van N-fosfono-methyl-imino-diazijnzuur onder gebruikmaking van het imino-diazijnzuurcalciumzout, dat gevormd wordt uit monochloorazijnzuur, ammonia en calciumhydroxide wordt gekenmerkt door verhitting van het calciumzout van imino-diazijnzuur met geconcentreerd zoutzuur in een molaire verhouding van 2-3:1 bij een temperatuur tussen 50-100 C, gevolgd door afzondering van het verkregen imino-diazijnzuurhydrochloride, dat vervolgens in water wordt opgelost en na eventuele zuivering wordt omgezet met fosforzuur in een molaire verhouding van 1,0-1,2:1, alsmede met de waterige oplossing van formaldehyde in een molaire verhouding van 1,0-1,4:1 onder koken, gevolgd door het isoleren van het verkregen produkt eventueel na indamping van het mengsel.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt als volgt uitgevoerd:

Aan de waterige oplossing van 60% monochloorazijnzuur wordt ammonia toegevoegd bij 20-30 C in een molaire verhouding van 0,6:1. Na voltooiing van de toevoeging wordt aan het reactiemengsel calciumhydroxide toegevoegd in een kleine hoeveelheid bij 35-40 C in een molaire verhouding van 1,05:1 onder koeling. Het tijdens de reactie gevormde imino-diazijnzuurcalciumzout wordt omgezet in imino-diazijnzuurhydrochloride onder gebruikmaking van geconcentreerd zoutzuur in een molaire hoeveelheid van 2,5:1 door koken van het mengsel bij 60-80 C. Na afkoeling van het reactiemengsel tot 10-20 C wordt

het neergeslagen imino-diazijnzuurhydrochloride afgefiltreerd, waarna het na omzetting in imino-diazijnzuur in water wordt opgelost, gevolgd door verwijdering van de mechanische onzuiverheden en door toevoeging van fosforzuur in een molaire verhouding van 1,05:1. Het verkregen mengsel wordt tot zijn kookpunt verhit, waarna formaldehyde wordt toegevoegd in een molaire verhouding van 1,2:1 in de vorm een waterige oplossing. Het verkregen N-fosfonomethyl-imino-diazijnzuur wordt afgefiltreerd.

10 Voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen als volgt worden samengevat:

- het eindprodukt kan bereid worden bij een goede opbrengst langs een eenvoudige synthese,

- het isoleren van het imino-diazijnzuur is niet
15 nodig,

- de werkwijze kan worden uitgevoerd in mindere stappen, waarbij veel minder bijprodukten worden gevormd, omdat noch de bereiding van het imino-diazijnzuur uit zijn hydrochloride noch de omzetting van het calciumzout in imino-
20 diazijnzuur in natriumzout noodzakelijk zijn,

- het imino-diazijnzuurhydrochloridetussenprodukt kan direkt worden gebruikt als uitgangsmateriaal voor de werkwijze volgens de uitvinding zonder zuivering en droging,

- de technische problemen, zoals het neutraliseren
25 van de grote hoeveelheid zoutzuur, dat tijdens de bereiding wordt gevormd, kunnen achterwege blijven door gebruikmaking van fosforzuur,

- de werkwijze kan onder toepassing van eenvoudige apparaten/inrichtingen worden uitgevoerd.

30 De werkwijze volgens de uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende niet limitatieve Voorbeelden.

VOORBEELD I

In een koelbare, verhitbare, geëmailleerde autoclaaf
35 met een volume van 500 l, voorzien van een roerder, thermometer en terugvloeiakoeler werd 190 kg van een 50%'s waterige monochloor-azijnzuuroplossing (1,0 kmol) geïntroduceerd. Na afkoeling werd 12,75 kg (0,75 kmol ammoniakgas onder roeren

in de oplossing ingeleid. Terwijl de temperatuur van het reactiemengsel op 35-40°C werd gehouden werd in gelijke porties binnen 1,5-2,5 uur 77,7 kg (1,05 kmol) calciumhydroxide toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd vervolgens gedurende 6 uur bij een temperatuur tussen 40-50°C geroerd. 50 l van dit mengsel werd vervolgens onder vacuüm bij een temperatuur rond 80°C afgedestilleerd ter verwijdering van de overmaat ammoniak. Vervolgens werd 200 l 37%’s zoutzuur in de reactor overgebracht, waarna het mengsel gedurende één uur bij 60-80°C werd geroerd. Het verkregen reactiemengsel werd afgekoeld tot 10-20°C, waarna gedurende 2-3 uur roeren het imino-azijnzuurwaterstofchloride werd afgefiltreerd.

Hierbij werd imino-diaziijnzuurzoutzuurchloride verkregen in een hoeveelheid van 101 kg met daarin 30% water. Daarna werd dit produkt opgelost in 100 l water, gevolgd door affiltrering van de mechanische verontreinigingen, waarna het produkt werd geanalyseerd. De waterige oplossing bevatte ca. 68 kg imino-diaziijnzuur-hydrochloride, dat overeenkwam met 80% van de theoretische hoeveelheid.

De waterige oplossing werd vervolgens verhit met 34,1 kg (0,4 kmol) 96%’s fosforzuur in een autoclaaf, die was voorzien van een verhitbare-koelbare koeler en een terugvloei-koeler en roerder bij een temperatuur van het kookpunt van het mengsel. Dan werd 39,7 kg (0,45 kmol) van een 34%’s waterige formaldehyde-oplossing binnen een uur toegevoegd, waarna het mengsel gedurende nog eens 2 uur bij het kookpunt werd geroerd. Daarna werd het mengsel afgekoeld tot 10-15°C en het neergeslagen N-fosfono-methyl-imino-diaziijnzuur afgefiltreerd, met water gewassen en tenslotte gedroogd. Van het produkt werd 78,6 kg verkregen, dat 98,2% bedroeg. De opbrengst van de fosfonomethyleringsstap bedroeg 85,1%, waarbij de opbrengst, berekend op het monochloorazijnzuur, 67,9% was.

VOORBEELD II

In een geëmailleerd apparaat met een volume van 500 l, voorzien van een koelbare-verhitbare roerder, koeler en terugvloei-koeler werd 154,5 kg (1,0 kmol) 60%’s waterige mono-chloor-azijnzuuroplossing geïntroduceerd. Dan werd 11,1 kg (0,65 kmol) ammoniakgas in het apparaat onder koelen en

8900280.

roeren ingeleid. De temperatuur van het reactiemengsel werd op 35-40 C gehouden, waarbij in gelijke porties binnen 2 uur 77,7 kg (0,05 kmol) calciumhydroxide werd toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd gedurende 7 uur bij 45-50 C 5 geroerd, waarna 200 l van een 37%'s waterige zoutzuuroplossing werd toegevoegd, waarna het mengsel gedurende een uur bij 60-80 C werd geroerd. Het verkregen reactiemengsel werd tot 10-20 C afgekoeld, gedurende 3-4 uur gekristalliseerd en vervolgens gefiltreerd. Hierbij werd 105 kg van het vaste 10 produkt verkregen met daarin 30% water.

Dit produkt werd opgelost in 100 l water, waarna de mechanische verontreinigingen werden afgefiltreerd en in een autoclaaf, voorzien van een koelbare-verhitbare koeler en terugvloeikoeler en roerder geïntroduceerd. Op basis van de 15 analyse werd imino-diaziijnzuurwaterstofchloride in de oplossing verkregen in een hoeveelheid van 69,7 kg (0,41 kmol). Dan werden aan de oplossing 19,7 kg (0,2 kmol) van een 37%'s zoutzuur en 40,3 kg (0,49 kmol) fosforzuur toegevoegd. Het verkregen reactiemengsel werd tot zijn kookpunt verhit, 20 waarna bij de temperatuur van het kookpunt 43,4 kg (0,49 kmol) van een 34%'s waterige formaldehyde-oplossing binnen een uur werd toegevoegd, waarna het reactiemengsel gedurende nog eens 2 uur werd geroerd. Dan werd het reactiemengsel tot 2/3 van zijn oorspronkelijk volume ingedampt, tot 10-15 C af- 25 gekoeld, de neergeslagen kristallen werden afgefiltreerd, met water gewassen en gedroogd.

Hierbij werd 79,4 kg N-fosfono-methyl-imino-diaziijnzuur verkregen met een zuiverheid van 98%, dat ontleedde bij 208-209 C. Opbrengst van de fosfonomethyleringsstap bedroeg 30 83,6%, terwijl de opbrengst berekend op het monochloor-azijnzuur 68,0% was.

CONCLUSIE

Werkwijze voor de bereiding van N-fosfono-methyl-
imino-diazijnzuur onder gebruikmaking van imino-diazijnzuur-
calciumzout, gevormd uit monochloorazijnzuur, ammoniak en cal-
ciumhydroxide, m e t h e t k e n m e r k , dat het calcium-
5 zout van imino-diazijnzuur wordt verhit met geconcentreerd
zoutzuur in een molaire verhouding van 2-3:1 bij een tempera-
tuur tussen 50-100°C. gevolgd door het isoleren van het ver-
kregen imino-diazijnzuurwaterstofchloride, waarna dit in
water wordt opgelost en na eventuele zuivering tot reactie
10 wordt gebracht met fosforzuur in een molaire verhouding van
1,0-1,2:1, berekend voor imino-diazijnzuurwaterstofchloride
en met de waterige oplossing van formaldehyde in een molaire
verhouding van 1,0-1,4:1 onder roeren, waarna het verkregen
produkt na eventuele indamping van het mengsel wordt geïso-
15 leerd.

FORMULEBLAD