

(19) C2 (11) 127642 (13) UA

(98) а/с 78, м. Київ, 03150

(85) null

(74) Шамріна Олена Олексіївна, (UA)

(45) [2023-11-15]

(43) [2019-05-27]

(24) 2023-11-16

(22) 2014-12-12

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а201900588

(46) 2023-11-15

(86)

(30) 10 2013 020 588.3 2013-12-13 DE

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 2-(N-3,4-ДИМЕТИЛПІРАЗОЛ)БУРШТИНОВОЇ КИСЛОТИ

(56) WO 2013/121384 A1, 22.08.2013 2 WO 2011/032904 A1, 24.03.2011 2

(71) ЄВРОКЕМ АГРО ГМБХ DE ЄВРОКЕМ АГРО ГМБХ DE EUROCHEM AGRO GMBH DE

(72) Петерс Нільс DE Пэтэрс Нильс DE Peters, Nils DE Хандел Рейнхард DE

(73) ЄВРОКЕМ АГРО ГМБХ DE ЄВРОКЕМ АГРО ГМБХ DE EUROCHEM AGRO GMBH DE

Винахід стосується способу одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти шляхом перетворення 3,4-диметилпіразолу малеїною кислотою і/або малеїновим ангідридом без застосування органічних розчинників або розріджувачів і наступної кристалізації з одержаного таким чином продукту перетворення без застосування органічних розчинників або розріджувачів.

Винахід стосується сумішей добрив, що містять 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту (суміш ізомерів 2-(3,4-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинової кислоти і 2-(2,3-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинової кислоти в співвідношенні переважно близько 80:20, називаної також ДМПБК (DMPBS), або одну з окремих сполук) на основі мінеральних добрив, що містять вапняно-аміачну селітру (BAC) (KAS) (BAC-добрив), а також способу одержання ДМПБК.

Для забезпечення рослин у сільському господарстві необхідним для них азотом часто використовують добрива, що містять амонієві сполуки.

Під дією мікробів в ґрунті амонієві сполуки протягом відносно короткого часу перетворюються на нітрати (нітрифікація). Проте, може відбуватися вимивання нітратів із ґрунту. В результаті цього вимита з ґрунту частка нітратів вже не використовується для живлення рослин, тому швидка нітрифікація є небажаною. В зв'язку з цим для кращого використання добрив застосовують інгібітори нітрифікації. Відомою групою інгібіторів нітрифікації є піразольні сполуки.

Проблемою при застосуванні піразольних сполук як інгібіторів нітрифікації є їх висока леткість. Унаслідок цього в процесі зберігання добривних композицій, які містять піразольні сполуки, відбувається безперервна втрата активної речовини внаслідок випаровування. В зв'язку з цим піразольні сполуки необхідно вводити до складу композицій у нелеткій формі за допомогою відповідних заходів.

У публікації EP-B-1 120 388 описане застосування адитивних солей фосфорної кислоти 3,4-диметилпіразолу і 4-хлор-3-метилпіразолу як інгібіторів нітрифікації. Застосування інгібіторів нітрифікації в формі солей дозволяє значно зменшити їх леткість.

Публікація WO 96/24566 стосується застосування важколетких похідних піразолу, що містять гідрофільні групи, як інгібіторів нітрифікації. У цій публікації як інгібітор нітрифікації пропонують застосовувати 2-(N-3-метилпіразол)бурштинову кислоту. Як придатні до застосування мінеральні добрива вказані амонієвмісні нітрати, сульфати або фосфати. Токсичність цього інгібітора нітрифікації ускладнює його застосування, особливо при вищих концентраціях.

У публікаціях WO 2011/032904 і WO 2013/121384 описана зокрема ДМПБК як інгібітор нітрифікації.

Придатні до застосування у BAC-добривах інгібітори нітрифікації досі не відомі, тому поки що BAC-добрива застосовують без інгібіторів нітрифікації.

Задачею винаходу є розроблення суміші BAC-добрив із низькою втратою інгібітора нітрифікації в процесі зберігання і застосування. Задачею винаходу є також розроблення ефективного інгібітора нітрифікації для BAC-добрив, який відрізняється низькою леткістю при зберіганні та застосуванні в ґрунті, а також відповідної суміші BAC-добрив. Також має бути розроблений поліпшений спосіб одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти.

Задачу згідно з винаходом вирішено в суміші добрив, яка містить:

А) мінеральне добриво на основі вапняно-аміачної селітри, яке поряд із нітратом амонію і карбонатом кальцію і/або карбонатом магнію і необов'язково водою може містити до 15 мас. % інших компонентів відносно загальної кількості мінерального добрива на основі вапняно-аміачної селітри без води,

В) від 100 до 10000 мас. млн ч. 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти відносно компонента А без води.

Переважаю вміст води в компоненті А і в суміші добрив становить максимум 1,0 мас. %, особливо переважно максимум 0,5 мас. %, зокрема максимум 0,3 мас. %, тому його можна не враховувати в кількісному балансі. Компоненти А і В складають переважно принаймні 90 мас. %, особливо переважно принаймні 95 мас. % від загальної маси суміші добрив.

Мінеральне добриво поряд із нітратом амонію може містити карбонат кальцію або карбонат магнію, або суміш карбонату кальцію з карбонатом магнію.

Зазначена вище і далі в тексті кількість, зокрема інгібітора нітрифікації, стосується переважно твердого мінерального добрива А, навіть якщо добриво додатково містить воду, наприклад у рідких композиціях.

Винахід стосується також способу одержання подібної суміші добрив шляхом уведення 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти у мінеральне добриво на основі вапняно-аміачної селітри і/або нанесення 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти на мінеральне добриво на основі вапняно-аміачної селітри.

Винахід стосується також способу удобрення ґрунтів, використовуваних у сільському господарстві або садівництві, який відрізняється тим, що суміш добрив, яка містить:

А) мінеральне добриво на основі вапняно-аміачної селітри, яке поряд із нітратом амонію і карбонатом кальцію, і/або карбонатом магнію і необов'язково водою може містити до 15 мас. % інших компонентів відносно загальної кількості мінерального добрива на основі вапняно-аміачної селітри без води,

В) від 100 до 10000 мас. млн ч. 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти відносно загальної кількості компонента А без води,

або компоненти А і В роздільно, але протягом проміжку часу від 0 до 5 годин, переважно від 0 до 1

години, особливо переважно майже одночасно наносять на ґрунт.

Винахід стосується також способу одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти шляхом перетворення 3,4-диметилпіразолу малеїновою кислотою і/або малеїновим ангідридом без застосування органічних розчинників або розріджувачів і наступної кристалізації з одержаного таким чином продукту перетворення без застосування органічних розчинників або розріджувачів.

При цьому можуть бути виключені або вилучені такі способи:

"У першому досліді закладали 41,608 моль малеїнового ангідриду чистотою понад 99,5 % і розчиняли у 11 літрах дистильованої води. При цьому відбувалося підвищення температури на 10 °С. Потім додавали 41,608 моль водного розчину 3,4-диметилпіразолу концентрацією 80 % (згідно зі спектром ЯМР застосовуваний розчин 3,4-диметилпіразолу містив близько 2 % докладніше не описаних сторонніх домішок), причому температура зросла ще на 12 °С. Після завершення додавання реакційну суміш нагрівали до внутрішньої температури 100 °С. Після досягнення цієї температури реакційну суміш перемішували протягом 24 годин при температурі 100 °С, після чого залишали для охолодження. Після охолодження реакційної суміші до 90 °С відбирали пробу для контролю реакції методом ЯМР-спектроскопії, а потім вносили в реакційну суміш затравку в формі 1 г продукту (кристали 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти). При цій температурі кристалізація ще не починалася, але додані кристали більше не розчинялися. В процесі наступного охолодження, починаючи з температури близько 85 °С, повільно починалася кристалізація.

Кристалізація основної маси продукту починалася лише при температурі трохи нижче 80 °С. Для охолодження реакційну суміш залишили при постійному перемішуванні протягом ночі до завершення кристалізації. Осаджену тверду речовину фільтрували крізь три скляних нутч-фільтри G3 місткістю 8 л за допомогою колби для фільтрування і мембранного насоса у вакуумі промивали дистильованою водою в загальній кількості 8 літрів і потім при температурі ванни 60 °С висушували у вакуумі. Одержаний таким чином сухий продукт закладали у резервуар, ретельно перемішували і досліджували відібрану пробу методом ЯМР-спектроскопії. У наступних дослідях замість дистильованої води як реакційне середовище застосовували відповідну кількість очищених фільтратів. Надлишок очищених фільтратів ліквідували".

Проте, ці виключені способи можуть бути також відповідною винаходом альтернативою відповідному винаходові способу із виключенням/винятком.

Винахід стосується також водного розчину 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти із pH>7.

2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота переважно є сумішшю ізомерів 2-(3,4-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинової кислоти і 2-(2,3-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинової кислоти, переважно в молярному співвідношенні від 5:95 до 95:5, особливо переважно від 50:50 до 95:5, зокрема від 70:30 до 90:10.

Суміш може перебувати в формі кислоти або повністю чи частково нейтралізованої кислоти, або повністю чи частково в формі солі, наприклад солі лужного металу, наприклад калію. Застосовуване згідно з винаходом поняття "2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинова кислота" охоплює також частково або повністю нейтралізовану кислоту та кислоту в формі солі.

Згідно з винаходом комбінування 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти з мінеральними добривами на основі вапняно-аміачної селітри дозволяє одержати ефективний інгібітор нітрифікації, який при зберіганні, а також після нанесення на ґрунт є менш летким, тому його втрати також є нижчими.

Окрім цього, було виявлено, що 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота є особливо ефективним інгібітором нітрифікації, який відрізняється малою леткістю і низькою токсичністю. Тому винахід відповідно стосується спеціальної комбінації 2-(N-3,4-диметил-піразол)бурштинової кислоти з добривами на основі вапняно-аміачної селітри.

Для одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти можна застосовувати будь-які придатні для цього способи, які, наприклад, у загальній формі описані в публікації WO 96/24566. Переважно її одержують шляхом перетворення 3,4-диметилпіразолу малеїновою кислотою або малеїновим ангідридом. Це перетворення зазвичай здійснюють у кислому середовищі. Стосовно одержання 3,4-диметилпіразолу дається посилання на публікацію Noyce et al., Jour, °F Org. Chem. 20, 1955, стор. 1681-1682. Дається також посилання на публікації EP-A-0 474 037, DE-A-3 840 342 і EP-A-0 467 707, а також EP-B-1 120 388.

Стосовно очищення 3,4-диметилпіразолу дається посилання на публікацію DE-A-10 2009 060 150.

Переважно реакцію здійснюють при температурі від 0 до 150 °С, переважно від 50 до 120 °С, зокрема від 70 до 105 °С під нормальним тиском без застосування розчинника або переважно в інертному розчиннику, такому як вода, ацетонітрил або диметилсульфоксид. Іншими придатними до застосування розчинниками є спирти, етери, кетони, вода, а також алкани. Перетворення може бути здійснене також в органічній кислоті, такій як оцтова кислота. Продукт можна очищати шляхом перекристалізації, наприклад шляхом розчинення в діетиловому етері.

Малеїновий ангідрид можна розчиняти у воді та перетворювати на малеїнову кислоту. Потім можна додавати водний розчин 3,4-диметилпіразолу. Перетворення можна здійснювати, наприклад,

при температурі близько 100 °С, наприклад від 70 до 105 °С. Оскільки 3,4-диметилпіразол в звичайних умовах здійснення реакції таутомеризується, чи в результаті заміщення на атомі азоту 3,5-таутометрія піразолового кільця компенсується, в загальному випадку не можна уникнути наявності структурних ізомерів у суміші ізомерів одержаної заміщеної бурштинової кислоти.

Особливо переважним є одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти шляхом перетворення 3,4-диметилпіразолу малеїновою кислотою, малеїновим ангідридом або сумішами малеїнова кислота/малеїновий ангідрид без застосування органічних розчинників або розріджувачів і наступної кристалізації із одержаного таким чином продукту перетворення без застосування органічних розчинників або розріджувачів. Якщо продукт перетворення після перетворення перебуває не в розчиненій формі, перед кристалізацією його розчиняють в неорганічному розчиннику.

Згідно з винаходом було виявлено, що великий вихід продукту високої чистоти одержують у разі відмови від застосування органічних розчинників або розріджувачів в процесі одержання і кристалізації.

При цьому можна допускати наявність невеликої кількості органічних розчинників або розріджувачів при перетворенні або кристалізації. Згідно з винаходом допустимою є наявність до 10 мас. %, особливо переважно до 5 мас. %, зокрема до 2,5 мас. % органічних розчинників або розріджувачів відносно загальної маси застосовуваних у способі неорганічних розчинників або розріджувачів. Особливо переважною є повна відмова від застосування органічних розчинників або розріджувачів при перетворенні та кристалізації. Завдяки цьому спосіб є особливо екологічним.

Переважно перетворення здійснюють у воді як розчиннику, а кристалізацію здійснюють із (розчиненого) водного продукту перетворення.

При цьому піддавати перетворенню 3,4-диметилпіразол і/або малеїнову кислоту, і/або малеїновий ангідрид можна у формі водних розчинів або паст. Особливо переважно як 3,4-диметилпіразол, так і малеїнову кислоту (малеїновий ангідрид) використовують у формі водних розчинів або паст. Окремі речовини можна застосовувати також у твердій формі. Наприклад, 3,4-диметилпіразол можна використовувати також у формі твердої речовини.

Кристалізацію здійснюють переважно шляхом охолодження водного продукту перетворення. При цьому для ініціювання кристалізації можна застосовувати затравочні кристали.

Перетворення і кристалізацію можна здійснювати в безперервному або періодичному режимах. Можна застосовувати один або кілька реакторів та кристалізаторів. Наприклад, можна застосовувати каскади реакторів і/або кристалізаторів. Можливим є порційне перетворення продукту, а також здійснення перетворення і кристалізації в напівбезперервному або безперервному режимах.

Одержана після кристалізації 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота має переважно чистоту принаймні 99,7 %, особливо переважно принаймні 99,9 %. При цьому цю чистоту досягають переважно вже після першої кристалізації.

Відповідний винаходові спосіб дозволяє одержувати великий вихід продукту високої чистоти із невеликими витратами. Зокрема, немає потреби у застосуванні потребуючих великих витрат і потенційно шкідливих для довкілля і здоров'я органічних розчинників і розріджувачів. Немає потреби також у відокремленні або заміні розчинників.

Завдяки застосуванню продукту перетворення 3,4-диметилпіразолу малеїновою кислотою можна значно знизити леткість 3,4-диметилпіразолу.

Застосування 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти як інгібітора нітрифікації для ВАС-добрих здійснюють традиційними способами: її можна, наприклад, наносити безпосередньо на ґрунт у твердій формі в комбінації з ВАС-добривами в формі порошку або грануляту. Крім того, її можна додавати до рідких ВАС-добрих, наприклад, у формі водного розчину, також для стабілізації рівня азоту, або наносити разом із ними в розчиненій формі. Можливим є також роздільне, але близьке у часі нанесення ДМПБК та ВАС-добрих.

Особливо ефективним виявилось застосування сумішей 2-(N-3,4-диметилпіразол)-бурштинової кислоти із мінеральним ВАС-добривом. Такі суміші добрив містять переважно від 100 до 10000 мас. млн ч. інгібітора нітрифікації (0,01 до 1 мас. %), особливо переважно від 0,03 до 0,5 мас. %, зокрема від 0,05 до 0,2 мас. %, відносно загальної маси мінерального добрива.

Суміші добрив можуть містити також невелику кількість води, наприклад від 0,1 до 0,5 мас. % відносно загальної маси суміші добрив, включаючи воду. Наявності великої кількості води в суміші добрив слід уникати.

Особливо ефективними завдяки хорошій довготривалій дії виявилися суміші добрив, одержані описаним далі методом:

Грануляти мінеральних добрив, переважно мінеральних добрив на основі вапняно-аміачної селітри, просочують або покривають 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштиновою кислотою, для чого їх обприскують розчином інгібітора нітрифікації і знову висушують. Цей метод відомий, наприклад, із публікації DE-A-41 28828, на яку при цьому дається посилання в повному обсязі. Запропонована додатково в цій публікації герметизація поверхні просоченого грануляту твердим парафіном в загальному випадку не є необхідною завдяки суттєво меншій леткості відповідного винаходові

інгібітора нітрифікації.

2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту можна додавати також вже при одержанні мінерального добрива, наприклад вводити в суміш.

У разі необхідності мінеральне добриво можна також обробляти полікислотами, як це описано у публікації WO 98/05607/EP-B-0 971 526.

Зазвичай інгібітори нітрифікації наносять на ґрунт у кількості від 100 до 10 кг/га.

Нанесення рідких добривних композицій на ґрунт можна здійснювати, наприклад, шляхом удобрювального зрошення (англ. fertigation) із надлишком або без надлишку води, як описано в публікації DE-C-102 30 593.

Одержувана простим чином із економічних вихідних продуктів 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота при її застосуванні як інгібітора нітрифікації відрізняється насамперед ефективним інгібуванням нітрифікації азоту амонію в ґрунті протягом тривалого часу.

Крім цього, ця сполука має сприятливі токсикологічні характеристики, низький тиск пари і добре сорбується ґрунтом. Завдяки цьому не відбувається суттєве виділення 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти в атмосферу внаслідок сублімації, і вона не піддається легкому вимиванню з ґрунту водою. Це забезпечує, по-перше, економічні переваги, наприклад високу економічність внаслідок довготривалої дії інгібітора нітрифікації, а по-друге - екологічні переваги, наприклад зменшення забруднення повітря (кількості утворюваного парникового газу) та поверхневих і ґрунтових вод. В ґрунті 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинова кислота дифундує так само швидко, як нітрат чи амоній, і тому діє оптимально. У найзагальнішій формі згідно з винаходом можуть бути застосовані будь-які придатні до цього мінеральні добрива. Це є добрива, які містять амоній або сечовину. Прикладами подібних амонієвмісних добрив є нітроаммофоска (NPK), вапняно-аміачна селітра, аміачна селітра з сульфатною добавкою, сульфат амонію або фосфат амонію.

Наведені далі значення кількості стосуються мінерального добрива, переважно без води.

Особливо переважною згідно з винаходом є комбінація 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти з мінеральним добривом на основі вапняно-аміачної селітри. Це добриво містить нітрат амонію і карбонат кальцію і/або карбонат магнію як головні компоненти і воду залежно від ступеня вологості. Згідно з винаходом мінеральне добриво на основі вапняно-аміачної селітри може містити до 15 мас. %, переважно до 10 мас. %, особливо переважно до 5 мас. % інших компонентів відносно загальної маси мінерального добрива вапняно-аміачної селітри без води. Іншими компонентами є, наприклад, мікроелементи, інші мінерали, засоби для регулювання густини, зв'язувальні засоби тощо.

Переважно вміст азоту в компоненті А (без води) становить 20 мас. %, переважно принаймні 22 мас. %, особливо переважно від 25 до 29 мас. %, зокрема від 26 до 28 мас. %. Вапняно-аміачна селітра часто містить від 26 до 27 мас. % азоту, причому, наприклад, 13,5 мас. % може становити швидкодіючий азот нітрату і 13,5 мас. % повільно діючий азот амонію.

Вміст кальцію в компоненті А (без води) при застосуванні карбонату кальцію і нітрату амонію як компонентів становить переважно від 6 до 15 мас. %, особливо переважно від 7 до 13 мас. %, зокрема від 7 до 11 мас. %. В типовому випадку вміст кальцію становить близько 10 мас. %.

При застосуванні магнію замість кальцію карбонат може містити відповідну кількість магнію (Mg).

Згідно з переважною формою виконання винаходу компонент А при застосуванні карбонату кальцію і нітрату амонію може містити як компоненти MgO і/або сіль Mg, наприклад карбонат магнію, у кількості від 0,5 до 7 мас. %, переважно від 1 до 5 мас. %, особливо переважно від 3 до 5 мас. % відносно загальної маси компонентів А без води. Зазвичай в даному випадку застосовують MgO або MgCO₃.

Окрім цього, компонент А згідно з однією з форм виконання винаходу може містити бор як елемент і/або в формі сполук бору у кількості від 0,1 до 1 мас. %, переважно від 0,1 до 0,5 мас. %, зокрема від 0,15 до 0,3 мас. % відносно загальної маси компонента А без води.

Стосовно опису вапняно-аміачної селітри дається зокрема посилання на визначення у Постанові ЄС про добрива 2003/2003.

Вапняно-аміачна селітра є твердою речовиною від білого до сірого кольору, яка зазвичай не має запаху. Значення pH водного розчину концентрацією 10 % зазвичай перевищує 4,5. Точка плавлення зазвичай становить від 160 до 170 °C залежно від вологості. Відносна густина становить зазвичай від 0,93 до 1,4 кг/л. Сіль є гігроскопічною і поглинає вологу з повітря.

Зазвичай вміст води у вапняно-аміачній селітрі становить від 0,1 до 0,5 мас. %, переважно від 0,1 до 0,2 мас. %, зокрема близько 0,15 мас. %. При нанесенні водного розчину 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти на мінеральне добриво на основі вапняно-аміачна селітри цей вміст води може збільшитися більше ніж удвічі. Тому може виявитися необхідним висушування оброблених таким чином мінеральних добрив на основі вапняно-аміачної селітри після нанесення або введення інгібітора нітрифікації.

Переважно 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту застосовують у формі водного розчину із pH > 7, особливо переважно pH > 10, зокрема pH > 12. Оскільки значення pH відповідає лужному діапазону, забезпечується стабілізація інгібітора нітрифікації на суміші добрив. Значення pH можна

регулювати, наприклад, шляхом додавання основи, зокрема гідроксиду лужного металу, наприклад NaOH або KOH.

Згідно з винаходом було також встановлено, що водний розчин 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти з $\text{pH} > 7$, особливо переважно $\text{pH} > 10$, зокрема $\text{pH} > 12$, є стабільним, що дозволяє одержувати висококонцентровані водні розчини. Вміст 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти відносно загальної маси водного розчину може становити переважно від 20 до 40 мас. %, особливо переважно від 25 до 35 мас. %, зокрема від 27,5 до 32,5 мас. %.

Згідно з винаходом було також встановлено, що шляхом додавання до водного розчину одного або кількох фосфатів або поліфосфатів можна зменшити вміст води у водному розчині і додатково підвищити стабільність водного розчину інгібітора нітрифікації. Тому водний розчин переважно містить один або кілька фосфатів або поліфосфатів у кількості від 0,5 до 20 мас. %, особливо переважно від 1 до 10 мас. %, зокрема від 1,5 до 7 мас. %, відносно загальної маси водного розчину.

Застосовують, наприклад, такі фосфати як Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 , діамонійфосфат або фосфат кальцію та амонію.

Винахід стосується також описаних вище водних розчинів 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти із $\text{pH} > 7$, а також переважних розчинів із зазначеним вмістом інгібітора нітрифікації і особливо переважно фосфатів або поліфосфатів.

Далі винахід пояснюється докладніше на прикладах:

А. Приклади одержання

Приклад 1

9,6 г 3,4-диметилпіразолу (0,1 моль) і 9,8 г малеїнового ангідриду (0,1 моль) нагрівали до температури 100°C у 50 мл оцтової кислоти концентрацією 50 %. Через 16 годин розчин випаровували до одержання сухої речовини. При введенні залишку в діетиловий етер продукт (2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти) випав в осад у чистому вигляді і був відфільтрований: одержали білі кристали, вихід продукту 92 %. У ЯМР-спектрі можна розпізнати кілька сигналів, які свідчать про наявність метилу, що відповідає компенсації 3,5-таутометрії внаслідок заміщення на атомі азоту.

Приклад 2

Одержання в масштабі 200 кг

Як вихідні матеріали для дослідів застосовували малеїновий ангідрид чистотою понад 99,5 % виробництва компанії CVM і водний розчин 3,4-диметилпіразолу (3,4-DMP) концентрацією 80 % виробництва компанії BASF SE. Згідно з ЯМР-спектром, застосований розчин 3,4-диметилпіразолу містив близько 2 % докладніше не охарактеризованих сторонніх домішок.

Досліди спочатку здійснювали у реакторі місткістю 20 літрів, який у наступних дослідах замінили реактором місткістю 25 літрів.

У першому досліді в реактор закладали 41,608 моль малеїнового ангідриду і розчиняли його в 11 літрах дистильованої води. При цьому температура зростала на 10°C . Потім додавали 41,608 моль водного розчину 3,4-диметилпіразолу концентрацією 80 %, причому температура зростала ще на 12°C . Після завершення додавання реакційну суміш нагрівали до внутрішньої температури 100°C . Після досягнення цієї температури реакційну суміш протягом 24 годин перемішували при 100°C і залишали для охолодження. Після охолодження реакційної суміші до 90°C відбирали пробу для контролю реакції методом ЯМР-спектроскопії, а потім у реакційну суміш вводили як затравку 1 г продукту (кристали 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти).

При цій температурі кристалізація ще не починалася, проте додані кристали більше не розчинялися. В процесі подальшого охолодження, починаючи з близько 85°C , повільно починалася кристалізація. Кристалізація основної кількості продукту починалася лише при температурі трохи нижче 80°C і супроводжувалася підвищенням температури. Реакційну суміш для завершення кристалізації залишали для охолодження при перемішуванні. Тверду речовину, яка випала в осад, відфільтровували крізь три скляних нутч-фільтри G3 місткістю 8 літрів за допомогою колби для фільтрування і мембранного насоса у вакуумі, промивали дистильованою водою загальною кількістю 8 літрів і потім висушували у вакуумі при температурі ванни 60°C . Одержаний таким чином сухий продукт закладали у резервуар, ретельно перемішували і досліджували відібрану пробу методом ЯМР-спектроскопії. У наступних дослідах замість дистильованої води як реакційне середовище застосовували відповідну кількість очищених фільтратів. Надлишок очищених фільтратів ліквідували.

Контроль реакції методом ЯМР-спектроскопії через 24 години показав відносно стале перетворення близько 92 % із відносно сталим співвідношенням між ізомерами P1/P2 (2-(3,4-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинова кислота / 2-(2,3-диметил-1H-піразол-1-іл)бурштинова кислота) близько 3,3. Лише на початку серії дослідів співвідношення було незначно вищим. Проте, це було також очікуваним, оскільки при застосуванні фільтрату замість дистильованої води як реакційного середовища у наступних дослідах вносили більшу кількість P2 (співвідношення P1/P2 у фільтратах становить близько 1,0).

Склад реакційної суміші через 24 години часу реакції вже після кількох дослідів досягав сталих

значень. Склад виділених продуктів в окремих дослідях також відрізнявся лише незначно.

Одержані тверді речовини, вихід яких становив 90,22 %, мали чистоту 99,9 %, а співвідношення між ізомерами в середньому становило 4,0 (2-(3,4-диметил-1Н-піразол-1-іл)бурштинова кислота / 2-(2,3-диметил-1Н-піразол-1-іл)бурштинова кислота). Наявність сторонніх домішок 3,4-диметилпіразолу, малеїнової кислоти і рацемічної яблучної кислоти в ¹Н-ЯМР-спектрах не було виявлено або були виявлені лише їх сліди (<0,1 %).

Приклад 3

Як добриво-носії використовували вапняно-аміачну селітру, що містила 27 % N і 10 % Ca. 2 г 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти і 46 г КОН розчиняли у 133 г води. 20 кг добрива-носія в формі грануляту в барабані повільно обприскували 85 г композиції піразольної сполуки.

Приклад 4

Приклад 3 повторювали, причому замість 133 г води застосовували 111 г води і 22 г діамонійфосфату.

Порівняльний приклад

Аналогічно Прикладу 3 3,4-диметилпіразолфосфат (ДМПФ) застосовували замість 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти.

В. Приклади застосування

Приклад 1

Дослідження стабільності при зберіганні

Мінеральні добрива на основі вапняно-аміачної селітри (ВАС), до яких було додано 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту (ДМПБК) чи ДМПФ згідно з Прикладом 3 чи порівняльним дослідом, досліджували для з'ясування їх стабільності при зберіганні шляхом прискореного тесту, в якому мінеральні добрива з інгібітором нітрифікації у відкритій хімічній склянці (що було імітацією ситуації зберігання великої купи добрива шляхом дослідження на мінімізованій моделі) протягом 40 діб при температурі 30 °С, відносній вологості повітря від 40 до 50 % і швидкості потоку повітря близько 1,2 м/с зберігали в провітрюваній сушильній шафі. Концентрацію інгібітора нітрифікації на мінеральному добриві визначали до, в процесі і після закінчення зберігання на двох різних рівнях глибини насипного продукту і встановлювали втрату інгібітора нітрифікації. В кожному випадку зберігали близько 10-30 г обробленого мінерального добрива. Концентрація ДМПФ при цьому на початку становила 1,028 г/кг добрива, а концентрація 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти - 1,244 г/кг добрива.

Через 20 і 40 діб аналізували проби із приповерхневої зони насипного добрива (глибина відбирання проб від 0 до 5 см та >5 см).

Результати наведені далі в Таблиці 1, причому ДМПБК означає 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту.

Таблиця 1

Стабільність при зберіганні DMPP і ДМПБК на ВАС

	Результат аналізу [г/кг]
ДМПБК на ВАС	
Початкове значення	1,028
d20, 0-5 см	0,86
d20, > - 5 см	0,91
d40, 0-5 см	0,45
d40, > - 5 см	0,68
ДМПБК на ВАС	
Початкове значення	1,244
d20, 0-5 см	1,15
d20, > - 5 см	1,18
d40, 0-5 см	1,21
d40, > - 5 см	1,26

d=доба

0-5 см - глибина відбирання проб

Згідно з таблицею втрата 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти була значно меншою, ніж втрата ДМПФ при зберіганні протягом 20-40 діб.

Це підтверджує переваги відповідного винаходів добрива.

Приклад 2

Підтвердження біологічної (інгібуючої нітрифікації) дії 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти

Біологічну ефективність 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти перевіряли у численних польових дослідках у різних навколишніх умовах.

Умови проведення досліду, відбирання проб, збирання врожаю та оцінки результатів польових дослідів відповідали традиційним умовам проведення дослідів у сільському господарстві.

Аналіз проб рослин і ґрунту здійснювали стандартними методами. Інші виробничо-технічні заходи, такі як захист рослин, відповідали належній сільськогосподарській практиці і були уніфіковані.

Біологічно активний інгібітор нітрифікації переважно відрізняється тим, що протягом періоду часу до 4 тижнів і довше після застосування порівняно з контрольною речовиною (в даному дослідженні добриво-носії ВАС без добавок) в ґрунті спостерігається вищий вміст азоту із NH_4 . Наслідками цього є зростання врожайності і зменшення вмісту нітратів у рослинах.

Активну речовину аналогічно Прикладу 3 наносили на тверде ВАС-добриво у кількості 0,73 % відносно приведеної кількості азоту. Активна речовина проявляла сильну інгібуючу нітрифікацію дію в ґрунті після внесення добрив. У наведених у Таблиці 2 прикладах ВАС (вапняно-аміачна селітра)+ДМПБК як через 14, так і через 28 діб порівняно з продуктами без добавок ще містили значну приведену кількість азоту, без інгібіторів нітрифікації загальна приведена кількість азоту піддавалася нітрифікації не пізніше ніж через 28 діб і перетворювалася на нітратний азот.

Таблиця 2

Інгібування нітрифікації під дією ДМПБК

Добриво	Частка внесеного з добривами азоту із NH_4 (чи NH_2), %, через		
	0 діб	14 діб	28 діб
ВАС	100	9,1	0,0
ВАС+ДМПБК	100	79,3	61,9

Приклад 3

Зменшення емісії парникових газів (N_2O)

Окрім захисту гідросфери, важливою задачею землеробства є також якомога надійніше запобігання вивільненню парникових газів у процесі сільськогосподарського використання ґрунтів.

Результати вимірювання утворення закису азоту (N_2O), надзвичайно активного парникового газу (майже у 300 разів вище, ніж CO_2), як протягом вегетаційного періоду озимої пшениці після удобрення, так і після збирання врожаю до зимового періоду включно, порівняно з результатами вимірювання для звичайних ВАС-добрив при застосуванні ВАС+ДМПБК згідно з Прикладом 3 свідчать про зменшення на 28 % (Таблиця 3).

Таблиця 3

Дія добрива з ВАС без додавання і з додаванням ДМПБК на утворення парникового газу в процесі вирощування культури озимої пшениці

Без удобрення	ВАС	ВАС+ДМПБК
Накопичена кількість N_2O -N/га за період з березня до грудня		
1149	2690	1953
43 %	100 %	72 %

Приклад 4

Дія на врожайність і якість врожаю сільськогосподарських і садових культур Поряд із можливими наслідками для обачливого використання ґрунтів, води і повітря, особливе значення для землеробства має дія добрив на врожайність та якість урожаю. Порівняння зваженої врожайності різних культур свідчить про безумовно кращу врожайність під дією добрив, що містять ДМПБК згідно з Прикладом 3, порівняно із застосуванням відповідних традиційних добрив (Таблиця 4). При цьому практично немає різниці між результатами для сільськогосподарських і овочевих культур чи для різних кліматичних зон і ґрунтів. Причинами зростання врожайності є, по-перше, зменшення втрат внаслідок вимивання і втрат у газоподібній формі внаслідок денітрифікації, по-друге, часткове підживлення рослин амонієм, яке переважно сприяє обміну речовин рослин порівняно зі звичайним підживленням нітратами за допомогою традиційних добрив.

Таблиця 4

Дія добрива, що містить ВАС, із ДМПБК та без ДМПБК на врожайність різних садових і сільськогосподарських культур

Культура	Регіон/ Країна	Застосоване добриво	Урожай, дт/га, без добрива	Урожай, дт/га, з добривом	Збільшення врожаю [%]
Картопля	Ганновер/ФРН	ВАС	464	609	31
Картопля	Ютландія/Данія	ВАС	390	405	32
Картопля	Пікардія/Франція	ВАС	642	667	4
Картопля	Орджіано/Італія	ВАС	531	582	9
Картопля	Галісія/Іспанія	ВАС	644	728	13
Селера*	Пфальц/ФРН	ВАС	563	595	5
Селера*	Пфальц/ФРН	ВАС	756	781	3
Пекінська капуста**	Пфальц/ФРН	ВАС	757	842	11
Пекінська капуста**	Пфальц/ФРН	ВАС	817	930	13

*Маса/100 рослин.

** Маса на одну головку капусти, г

1. Спосіб одержання 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти шляхом перетворення 3,4-диметилпіразолу малеїною кислотою і/або малеїновим ангідридом без застосування органічних розчинників або розріджувачів і наступної кристалізації з одержаного таким чином продукту перетворення без застосування органічних розчинників або розріджувачів.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перетворення здійснюють у воді як розчиннику, а кристалізації піддають водний продукт перетворення.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що піддають перетворенню водні розчини або пасти 3,4-диметилпіразолу і/або малеїнової кислоти, і/або малеїнового ангідриду.
4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що кристалізацію здійснюють шляхом охолодження водного продукту перетворення, в разі необхідності із застосуванням затравочних кристалів.
5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що після кристалізації одержують 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинову кислоту чистотою принаймні 99,7 %, переважно принаймні 99,9 %.
6. Водний розчин 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти зі значенням $\text{pH} > 7$.
7. Водний розчин за п. 6, який **відрізняється** тим, що вміст 2-(N-3,4-диметилпіразол)бурштинової кислоти відносно загальної маси водного розчину становить від 20 до 40 мас. %, переважно від 25 до 35 мас. %, особливо переважно від 27,5 до 32,5 мас. %.
8. Водний розчин за п. 6 або 7, який **відрізняється** тим, що водний розчин містить один або кілька фосфатів або поліфосфатів у кількості від 0,5 до 20 мас. %, переважно від 1 до 10 мас. %, зокрема від 1,5 до 7 мас. %, відносно загальної маси водного розчину.