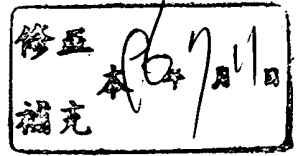


公告本

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

P41067P4

※ 申請日期：

P4.3.7

※IPC 分類：

C07C49/00(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

方法 / PROCESS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

先正達合夥公司 / SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

代表人：(中文/英文)

1. 喬瑟琳 塞若尼 / CERONI, JOCELYNE
2. 寇尼里亞 史基勒 / SCHILLER, CORNELIA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4058 巴賽爾城，黑森林大道 215 號
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 亞倫 亨利 班克 / BENKE, ALAN HENRY
2. 茱莉 瑪利 威雀特 / WICHERT, JULIE MARIE

國 籍：(中文/英文)

1.2. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

英國；2004.03.26；0406894.6

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

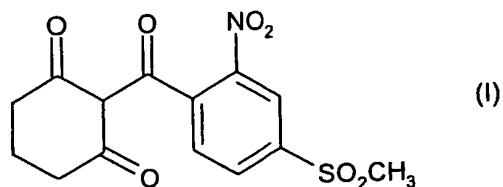
九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

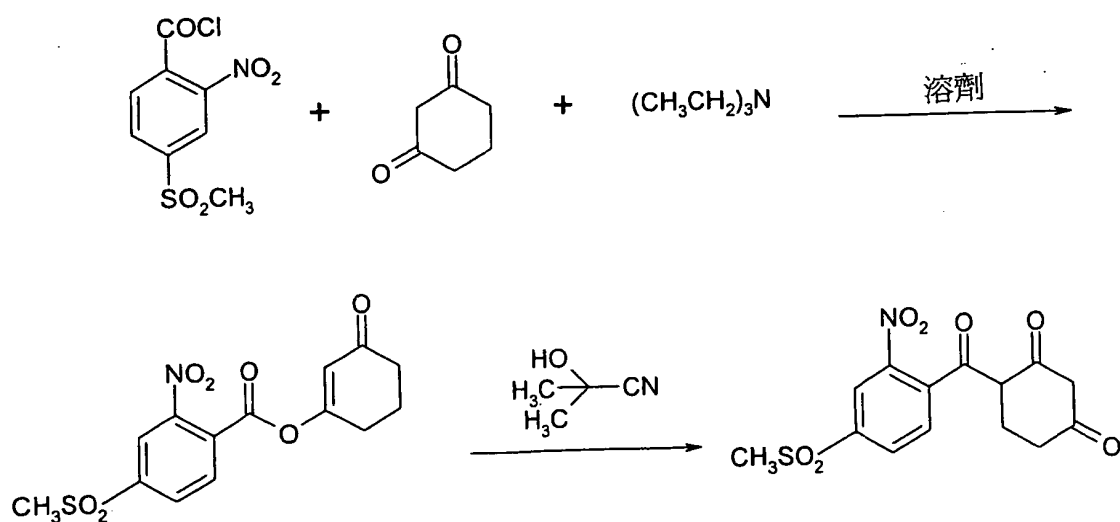
本發明係有關提供一種減低硝磺酮(mesotrione)樣品內的氰化物含量之新穎方法。

【先前技術】

硝磺酮(2-(2'-硝基-4'-甲基磺醯基苯甲醯基)-1,3-環己烷二酮)係為一種選擇性玉蜀黍除草劑且具有式(I)的結構



硝磺酮係經由將 2-硝基-4-甲基磺醯基苯甲醯基氯與環己烷二酮反應得到烯醇酯，接著一重排反應得到硝磺酮而製備成者，如下面的反應程序所顯示者：



2-硝基-4-甲基磺醯基苯甲醯基氯係從相應的苯甲酸製備成者，其依序地經由將 2-硝基-4-甲基磺醯基甲苯氧化而製備成。有關製備途徑的更多細節可以參閱 US4695673。

於重排過程中，硝磺酮樣品會被來自丙酮氰醇催化劑的氰化物殘留物所污染。所以本發明的一項目的為提供一種簡單，但是卻有效的方法用以將硝磺酮樣品中的氰化物殘留物含量減低到可接受的水平。

經令人訝異地發現調整硝磺酮樣品在水溶液中的 pH 對於所得氰化物含量具有明顯的影響。

【發明內容】

因此，本發明提供一種減低硝磺酮樣品內的氰化物含量之方法，該方法包括：

取得該硝磺酮樣品在水性溶劑內的水溶液，
將該水溶液的 pH 調整到 9.5 或更高的值，及
將硝磺酮從溶液結晶化出來。

於本發明的一具體實例中，該硝磺酮樣品係經事先離析出來，且該水溶液係經由將經離析出的樣品溶解在水性溶劑內而形成的。

於本發明的一第二具體實例中，該硝磺酮樣品未經事先離析出來且保持溶解在上面所述縮合/重排反應所用的水性溶劑之內。

【實施方式】

該水性溶劑可以選自水和水可溶的溶劑，例如乙腈、三乙胺、甲醇、乙醇、丙酮，所構成的群組之中。較佳者，

該水性溶劑為水。該硝磺酮樣品係經適當地溶解在該水性溶劑內而得從 1%至 30%，適當地從 5%至 15%，且較佳者從 8%至 11%之溶液濃度。

適當地，該水溶液的 pH 係經提高到至少 11，且較佳者至少 11.5 的 pH。適當地，該硝磺酮樣品水溶液係經保持在至少 9.5 的 pH 下至少 5 分鐘，適當地至少 15 分鐘且較佳者至少 30 分鐘。

適當地，該水溶液的溫度應該不大於 30°C。

該結晶化係根據標準實驗室程序進行的。例如，對於一批式結晶操作，係經由在結晶器內給入鹽酸而從 9.5 或更高的 pH 調整到 pH 2.5 之最後 pH。該鹽酸應該已可以確保充份混合的方式給入。該結晶程序也可以使用半批式或連續式程序進行。該結晶化步驟也可以包括一噴氮氣步驟，其中將氮氣以連續方式泡通經過該結晶容器且傳送至滌氣器。

當該硝磺酮樣品未經事先離析出來之時(亦即，本發明的第二具體實例)，本發明方法可以進一步包括一蒸餾步驟以移除溶劑。該蒸餾步驟可以在將 pH 調整到 9.5 或更高之前或之後進行。該蒸餾步驟適當地係使用足夠量的蒸汽來進行以從該水溶液移除掉溶劑。

適當地，本發明方法將硝磺酮樣品內的氰化物含量減低到 150 ppm 或更低，更適當地 100 ppm 或更低且較佳者 50 ppm 或更低。

至此本發明要參照下面的實施例予以進一步說明，彼

等實施例係用以示範說明而非用以限制本發明。

修正替換頁
101年2月1日

實施例 1

對於具有高總 CN 的濕糊硝磺酮施以不同的處理以期減低總 CN 含量。結果都顯示於表 1 之中。

表 1				
實施例編號	處理	原氰化物含量 (PPM)	處理後的氰化物含量 (PPM)	氰化物含量減低%
1A	將硝磺酮置於水中製成濃度為~10%之水溶液，將 pH 調整到>13，給入 ACN (acetonitrile, 乙腈)，並採用標準實驗室程序將該混合物批式結晶。	546	15	97%
1B	將硝磺酮置於水中製成濃度為~10%之水溶液，將 pH 調整到11.3，給入 ACN，並採用標準實驗室程序將該混合物批式結晶。	1114	557	50%
1C	將硝磺酮置於水中製成濃度為~10%之水溶液，將 pH 調整到>13，給入 ACN，並採用標準實驗室程序將該混合物批式結晶。	1114	50	96%
1D	將硝磺酮置於水中製成濃度為~10%之水溶液，將 pH 調整到11.3，給入 ACN，並採用標準實驗室程序將該混合物批式結晶。	690	150	78%
1E	將硝磺酮置於水中製成濃度為~10%之水溶液，將 pH 調整到12-13，給入 ACN，並採用標準實驗室程序將該混合物批式結晶。	690	170	75%

實施例 2

從工廠於溶劑蒸餾中採取的樣品結晶硝磺酮。樣品係從都在蒸餾程序中接受過 4500 磅蒸汽(蒸餾尚未完成)和 5000 磅蒸汽(蒸餾完成)之相同批料中取得。將該樣品的 pH 調整且透過標準實驗室程序將樣品結晶。經由滴定濕糊測量總 CN 含量。表 2 給出其結果。

表 2			
實施例編號	蒸餾完全?	結晶的起始 pH	濕糊的總 CN(PPM)
2A	否	9.5	278
2B	是	9.5	651
2C	否	11.1	120
2D	是	11.1	26
2E	否	12.8	121
2F	是	12.8	20

實施例 3

從工廠於溶劑蒸餾中採取的樣品結晶出硝磺酮。探討將結晶操作的起始 pH 變異和使用氮氣沖滌結晶容器的頂部空間所具影響。樣品係從在蒸餾程序中都使用過 4500 磅蒸汽(蒸餾尚未完成)和 5045 磅蒸汽(蒸餾完成)之相同批料中取得。將該樣品的 pH 調整且透過標準實驗室程序將樣品結晶。經由滴定濕糊或濾液測量總 CN。表 3 顯示出其結果。

表 3					
實施例編號	蒸餾完全?	結晶的起始 pH	N ₂ 沖滌?	濕糊的總 CN 含量 (PPM)	相對於對照組的氰化物含量減低率%
3A	否	5.2	無	311	對照組
3B	是	5.2	無	236	對照組
3C	否	9.5	無	91	70
3D	是	9.5	無	63	74
3E	否	11.0	無	20	94
3F	是	11.0	無	50	79
3G	否	13	無	15	95
3H	是	13	無	56	76
3I	否	5.2	有	294	對照組
3J	否	11.0	有	46	85
3K	否	11.3	有	15	95

實施例 4

此實施例係探討於連續結晶中從不同進料 pH 結晶到的硝磺酮所具氰化物含量。該結果顯示於表 4 中。

表 4			
樣品	加到結晶器的進料之 pH	總 CN (ppm)	相對於對照組的氰化物含量減低率%
取自結晶器的第 7 份(最後)樣品	5.0	217	對照組
取自結晶器的第 7 份(最後)樣品	5.0	181	對照組
取自結晶器的第 7 份(最後)樣品	11	15	92-93
取自結晶器的最後樣品	11	15	92-93
取自結晶器的最後樣品	11	15	92-93
取自結晶器的最後樣品	9.5	15	92-93

實施例 5

經由標準縮合/重排反應從醯基氯製造硝磺酮。於該縮

合/重排反應之後，加入水且將 pH 調整為 > 11 且保持 1/2 小時。然後將 pH 調整為 ~ 5 ，蒸餾該混合物且之後從 pH 5 或 9.5 予以批式蒸餾。表 5 中顯示出其結果。

表 5			
實施例編號	在縮合/重排反應之後保持的 pH	結晶的起始 pH	硝磺酮中的總 CN (ppm)
5A	11.9	5.0	15
5B	11.3	9.5	40

實施例 6

於蒸餾結束取得大量硝磺酮樣品。將此樣品分成數個等分，將其 pH 調整到 pH > 11 。製作一系列的批式樣品並且在所給 pH 下保持攪拌一段表中所載的時間量之後，迅速調整到 pH 2.4，過濾，洗滌且進行總氰化物分析。表 6 中顯示出結果。

表 6			
實施例編號	起始 pH	於起始 pH 下保持的時間 (分鐘)	硝磺酮中的總 CN (ppm)
6A	11.6	0	111
6B	11.3	5	76
6C	11.5	10	72
6D	11.6	15	73
6E	11.5	20	55
6F	11.5	25	72
6G	11.4	30	76
6H	11.7	60	15
6I	12.3	90	15

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種減低硝磺酮(mesotrione)樣品內的氰化物含量之方法，該方法包括：

- (i)取得一硝磺酮樣品在水性溶劑內的水溶液，
- (ii)將該水溶液的 pH 調整到 9.5 或更高的值，及
- (iii)將硝磺酮從溶液結晶化出來。

六、英文發明摘要：

A method for reducing the cyanide levels in a mesotrione sample, said method comprising:

- (i) taking an aqueous solution of the mesotrione sample in an aqueous solvent,
- (ii) adjusting the pH of said aqueous solution to a value of 9.5 or higher, and
- (iii) crystallising the mesotrione out of solution is disclosed.

十、申請專利範圍：

1.一種減低硝磺酮(mesotrione)樣品內的氰化物含量之方法，該方法包括：

- (i)取得一硝磺酮樣品在水性溶劑內的水溶液，
- (ii)將該水溶液的 pH 調整到 9.5 或更高的值，及
- (iii)將硝磺酮從溶液結晶化出來。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該硝磺酮樣品係經事先離析出來，且再溶解在水性溶劑內。

3.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該硝磺酮樣品未經事先離析出來，且係已經存在於一水性溶劑內成為水性溶液者。

4.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其進一步包括一蒸餾步驟。

5.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中該蒸餾步驟係在將該水溶液的 pH 調整為 9.5 或更高的值之前進行的。

6.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中該蒸餾步驟係在將該水溶液的 pH 調整為 9.5 或更高的值之後進行的。

7.根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該結晶化步驟也包括一噴氮氣之步驟。

8.根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該硝磺酮樣品中的氰化物含量係經減低到 150 ppm 或更低。

9.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該硝磺酮樣品中的氰化物含量係經減低到 150 ppm 或更低。

十一、圖式：

無。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無