

20 M



P.- 53,869
09-21-0854 A SP

412851

412851

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

Int. Cl.²: C07F // A01N

F.e. 8-4-75

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri 63166, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE N-FOSFONOME-
TILGLICINA"

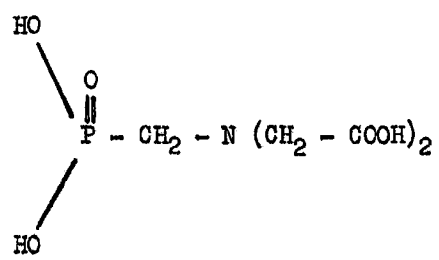
(Clase Internacional C07f)



412851

Esta invención se refiere a un método para producir N-fosfonometilglicina y sales de la misma mediante la hidrólisis de ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético, catalizada con ácido. Más particularmente, esta invención se refiere a la producción de N-fosfonometilglicina y a sus sales mediante la descomposición de ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético en un ácido fuerte, el ácido teniendo una pKa de menos de 2,2, preferiblemente menor que 1,5.

De conformidad con el procedimiento de esta invención, el ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético



se pone en contacto con un ácido fuerte que tiene una pKa de menos de 2,2, a una temperatura elevada, a fin de causar la descomposición o hidrólisis del ácido iminodiacético a N-fosfonometilglicina y otros productos de descomposición. La mezcla de reacción se diluye después con agua y un solvente orgánico miscible con agua para precipitar

15.3.73
FC

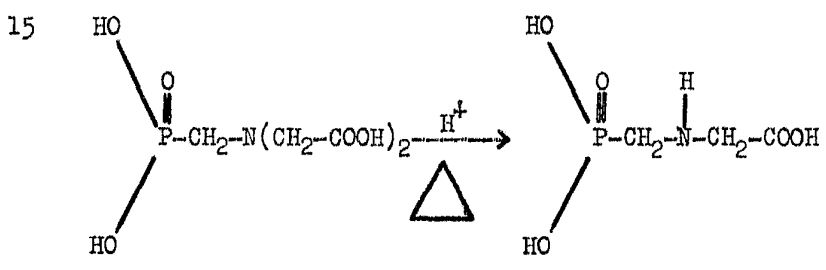


412851

N-fosfonometilglicina.

La forma de poner en contacto el ácido N-fosfonometiliminodiacético con el ácido fuerte no es crítica, y puede lograrse de muchas maneras. Por ejemplo, se puede formar una mezcla de los reactivos y calentar la misma a la temperatura de reacción en un recipiente adecuado. El ácido N-fosfonometiliminodiacético puede agregarse al ácido fuerte que ha sido precalentado a la temperatura de reacción. Puede también emplearse un reactor de tipo tubular caliente en el procedimiento de esta invención.

Se cree que la reacción se realiza de conformidad con la siguiente ecuación:



20 HCHO + HOCH₂-COOH + otros productos de descomposición.

412851



Para conducir el procedimiento de esta invención, la temperatura de reacción puede variar de un valor tan bajo como 70°C a 200°C o aún más. Se prefiere para facilitar la reacción y para obtener el mejor rendimiento del producto, conducir el procedimiento de esta invención de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C.

El tiempo de reacción no es estrechamente crítico y puede variar de un valor tan bajo como un minuto de tiempo de contacto a tanto como 40 o más horas. Por supuesto, para aquellos expertos en la tecnología es obvio que el rendimiento del producto variará con el tiempo de reacción y la temperatura de la reacción. Por ejemplo, pueden emplearse tiempos de reacción más cortos cuando se emplean temperaturas de reacción superiores y se emplearán tiempos de reacción más prolongados a la menor escala de temperatura.

La relación de ácido fuerte a ácido N-fosfonometiliminodiacético no es estrechamente crítica y puede variar de una parte en peso de ácido N-fosfonometiliminodiacético por 100 partes en peso de ácido a 3 partes de ácido N-fosfonometiliminodiacético por una parte de ácido. Sin embargo, para facilitar la reacción y recuperación y economía, se prefiere emplear ácido N-fosfonometiliminodiacético en cantidades de 1 parte en peso a 3 partes en peso del ácido fuerte.



412851

Los ácidos fuertes que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención son aquellos que tienen una pKa de menos de 2,2. Se prefiere emplear en el procedimiento de esta invención ácidos que tengan una pKa de 1,5 o menos. Se prefiere aún más emplear aquellos ácidos que tengan una pKa de 1 o menos. Los ácidos fuertes útiles en esta invención incluyen, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante, ácido bromhídrico, clorhídrico, yodhídrico, fosfórico, trifluoroacético, dicloroacético, yódico, ácido sulfónico, fosforoso, sulfuroso, clorosulfónico, tricloroacético, pirofosfórico, trióxido de azufre y similares.

Cuando se emplea ácido sulfúrico como el ácido fuerte en el procedimiento de esta invención, la concentración puede variar de un valor tan bajo como 60% de ácido sulfúrico a 20% de ácido sulfúrico fumante, o aún trióxido de azufre. Para obtener mejores resultados, se prefiere emplear 5% de ácido sulfúrico fumante.

El procedimiento de la presente invención se conduce usualmente a presión atmosférica para facilitar la reacción y por economía. Pueden emplearse presiones mayores y menores.

El material de partida, ácido N-fosfonometiliminodiacético puede prepararse por métodos conocidos en la tecnología. Por ejemplo, este material puede ser pro

20  73

412851

ducido mediante la reacción de formaldehído, clorhidra
to de ácido aminodiacético, y ácido ortofosforoso en
presencia de ácido clorhídrico. La mezcla de ácido N-
-fosfonometiliminodiacético que resulta de esta reacción
5 puede emplearse per se en el procedimiento de esta in-
vención, o puede aislarse el ácido N-fosfonometilimino-
diacético y después emplearse en el procedimiento de esta
invención.

El solvente orgánico que se emplea en
10 el aislamiento del producto de esta invención es uno de
los solventes orgánicos miscibles con agua, y puede in-
cluir alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol,
butanol y similares, dioxano, y otros compuestos heterocí-
clicos solubles en agua; ácidos carboxílicos tales como
15 ácido acético, ácido propiónico y similares; cetonas ta-
les como acetona, metiletilcetona y similares; glicoles
y poliglicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol,
dietilenglicol, metilcelosolve, dimetilcelosolve, glice-
rol y similares. Muchos otros solventes orgánicos misci-
20 bles en agua que pueden emplearse para aislar los produ-
tos de esta invención se harán evidentes para aquellos
expertos en la tecnología.

Los compuestos producidos mediante
el procedimiento de esta invención son útiles como herbi-
25 cidas.

15.3.73
FC



412851

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar ulteriormente la invención. Todas las partes son partes en peso a menos que se establezca expresamente otra cosa.

5

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción adecuado se agregaron 150 g de ácido sulfúrico fumante al 5% y el ácido sulfúrico se calentó a 90°C. Al ácido sulfúrico fumante se le agregaron, durante un periodo de 1 hora, 70 g de ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 2 horas, en cuyo tiempo, un espectro de resonancia magnética nuclear indicó que no estaba presente material de partida de ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético. Se agregaron 200 ml de agua a una temperatura de aproximadamente 50°C, y después la mezcla de reacción se destiló al vacío a 100°C, a 432-457 mm de mercurio. La mezcla de reacción se enfrió después a 30°C y se agregaron 375 ml de isopropanol al 80%. La mezcla isopropanólica se enfrió después durante 2 horas y se filtró, y la torta del filtro se lavó con isopropanol al 80% y 50 ml de agua, y se secó, produciendo 45 g de N-fosfonometilglicina de una pureza de 93,5%. Los filtrados y el lavado se combinaron y después se destilaron a 105°C, a 432-457 mm de mercurio. El material destilado se enfrió a 40°C y se agrega-

412851

ron 235 g de hidróxido de sodio al 50% a la mezcla, para llevar el pH a 2,45 a menos de 60°C. Esta mezcla se destiló después a presión atmosférica a 105°C. El residuo se enfrió a 50°C y se agregaron 200 ml de metanol, y después la mezcla se enfrió a 10°C. La mezcla enfriada se agitó durante 1 hora, se filtró, y la torta del filtro se lavó con 50 ml más de metanol. El residuo se hizo lodo en 200 ml de metanol, se enfrió a 15°C y se agregaron 7 g de isopropilamina. Esta mezcla se agitó durante media hora, se filtró, y el residuo se lavó con 100 ml de metanol. Los filtrados metanólicos se combinaron y el metanol se destiló a una temperatura de 70°C. Al residuo se le agregaron 40 ml de agua y el metanol residual se separó después bajo vacío hasta que la temperatura y el residuo en el recipiente alcanzó 75°C. Se obtuvieron de este residuo, 38 g más de N-fosfonometilglicina como una solución de sal de isopropilamina arrojando un análisis de 33,8% de N-fosfonometilglicina.

EJEMPLO 2

Se cargaron 30 g de ácido sulfúrico de 98% en un recipiente de reacción adecuado, y se calentaron a 100°C. Se agregaron 22,8 g de ácido N-fosfonometiliminodiacético durante un periodo de 1,5 horas mientras se mantenía la temperatura a 100-110°C. La mezcla resultante se calentó a 110-115°C durante 15 minutos, se

412851

20



diluyó con aproximadamente 50 ml de agua, se enfrió y se agregó una solución de 24 g de hidróxido de sodio y 50 ml de agua para llevar el pH a 2,2. La mezcla se evaporó a 110°C bajo vacío para producir un semisólido.

5 Se agregaron 50 ml de metanol y la mezcla resultante se filtró, y la torta del filtro se lavó con 25 ml más de metanol. El sólido se secó a 100°C para producir 57 g de un material que arrojó un análisis de 22,5% de N-fosfonometilglicina.

10

EJEMPLO 3

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 150 g de ácido sulfúrico fumante al 5%, y el ácido se calentó a 110°C. Se agregaron después al ácido calentado, 50 g de ácido N-fosfonometiliminodiacético durante un período de 1 hora, mientras se mantenía la temperatura en 110°C. La mezcla se calentó después media hora más a 110°C. En este punto, una pequeña muestra colocada en el dispositivo de espectros de resonancia magnética nuclear demostró que no permanecía ninguna cantidad de material de partida de ácido fosfonometilimino diacético. Se tomó una porción de esta mezcla de reacción pesando 167 g, y se agregaron 200 ml de agua, mientras se mantenía la temperatura por debajo de 30°C. La mezcla resultante se trató con vapor a 432 mm de mercurio y hasta una temperatura de 100°C. A esta mezcla de reacción se le

412851



1973

agregaron 300 ml de isopropanol y la mezcla se enfrió. Se agregaron 50 ml de agua y la mezcla se filtró, y el residuo se secó para producir 21 g de un material que arrojó un análisis de 92% de N-fosfonometilglicina.

5

El filtrado isopropanólico anterior se destiló a 105°C. Al residuo resultante se le agregaron 200 g de hidróxido de sodio como una solución al 50% en agua para ajustar el pH a 2,5. La mezcla se destiló después a 105°C, se agregaron 200 g de metanol, y se enfrió y se filtró. La torta del filtro se lavó con metanol y se agregó a una mezcla de 200 ml de metanol y 4 g de isopropilamina. El lodo se filtró y el filtrado metanólico se destiló para dar 14 g de un residuo que se disolvió en 14,5 g de agua. Este dió 28,5 g de una solución conteniendo 30% de N-fosfonometilglicina.

10

15

EJEMPLO 4

En un recipiente de reacción adecuado se agregaron 150 g de ácido sulfúrico al 98%. El ácido sulfúrico se calentó a 90°C, y se añadieron 75 g de ácido N-fosfonometiliminodiacético durante un periodo de 1 hora. La mezcla se calentó a 100°C durante 2 horas más. Esto dió 220,5 g de una solución que arrojó un análisis de 22,36% en peso de N-fosfonometilglicina por espectros de absorción ultravioleta.

20

25

15.3.73
FC

- 10 -

20



412851

EJEMPLO 5

Se introdujeron 150 g de ácido sulfúrico fumante al 5% en un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador y un termómetro. El ácido sulfúrico fumante se calentó a 110°C y se agregaron 70 g de ácido N-fosfonometiliminodiacético durante un período de 1 hora mientras se mantenía la temperatura en 110°C. La mezcla de reacción se calentó a 110°C durante 1 hora más, en cuyo tiempo el análisis de espectro de resonancia magnética nuclear demostró que no permanecía ninguna cantidad del ácido N-fosfonometiliminodiacético de partida. El análisis de la mezcla de reacción (214 g, con un análisis arrojado de 22,35%) mostró que se había obtenido 95,3% de rendimiento de N-fosfonometilglicina.

15

EJEMPLO 6

Se cargaron 20 g de ácido N-fosfonometiliminodiacético y 36 g de ácido clorhídrico concentrado en una ampollita de vidrio y la ampollita se selló. La ampollita y sus contenidos se calentaron a 150°C durante 16 horas. La ampollita se enfrió, se abrió y los contenidos se filtraron a través de carbón vegetal. El filtrado se evaporó a semisequedad y después se hizo lodo con 30 g de acetona. El lodo con acetona se filtró y el sólido se secó para producir 14 g de un sólido identificado como N-fosfonometilglicina.

15.3.73
FC

412851

20



EJEMPLO 7

Se cargaron 30 g de ácido N-fosfonometiliminodiacético y 40 g de ácido sulfúrico concentrado en un recipiente de reacción adecuado. La mezcla se calentó entre 100 y 110°C durante 1,5 horas. Se agregaron después 40 ml de agua y la mezcla se calentó a 100°C. La mezcla de reacción se enfrió a 10°C y se neutralizó con una solución al 50% de hidróxido de sodio en agua, a un pH de 1,5, precipitando un sólido durante la neutralización. La mezcla se enfrió después y el sólido se separó por filtración y después se secó para producir 25,1 g del sólido que arrojó un análisis de 47,9% de N-fosfonometilglicina.

EJEMPLO 8

Una solución de 23 g de ácido N-fosfonometiliminodiacético en 40 g de ácido sulfúrico al 75% se calentó entre 145 y 155°C durante 2 horas. Se agregaron agua e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 1,8 y por reposo, se separó N-fosfonometilglicina, (15,7 g, análisis de 43%).

EJEMPLO 9

Una solución de ácido N-fosfonometiliminodiacético en ácido clorhídrico concentrado, conteniendo un equivalente de ácido yodhídrico, se calentó a 150°C durante 8 horas en un tubo de vidrio sellado. El análisis de resonancia magnética nuclear demostró la presencia

412851

20 MAR 1973



de N-fosfonometilglicina, ácido glicólico y ácido acético.

5 Cuando se omitió el ácido clorhídrico del experimento anterior, se produjo N-fosfonometilglicina.

EJEMPLO 10

10 Una solución de ácido N-fosfonometilaminodiacético en ácido bromhídrico al 47% se calentó a 150°C durante 8 horas en un tubo de vidrio sellado. El análisis de resonancia magnética nuclear demostró la presencia de N-fosfonometilglicina, ácido glicólico y ácido bromoacético.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 22 de Marzo de 1.972, bajo el número 236.769, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva



412851

que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para la producción de N-fosfonometilglicina, que comprende poner en contacto ácido N-fosfonometiliminodiacético con un ácido fuerte que tiene una pKa de menos de 2,2, dicho contacto realizándose a una temperatura de aproximadamente 70°C a aproximadamente 200°C.

10 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde la temperatura es de 80°C a 150°C.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde el ácido fuerte tiene una pKa de menos de 1,5.

15 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en donde la temperatura es de 80°C a 150°C.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde el ácido fuerte tiene una pKa de menos de 1.

20 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en donde la temperatura es de 80°C a 150°C.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en donde el ácido fuerte es un ácido inorgánico.

25 8ª.- El procedimiento de la reivindi-

A

15.3.73
FC

412851

20



cación 7ª, en donde el ácido inorgánico es ácido halogenhídrico.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en donde el ácido inorgánico es ácido sul-

5 fúrico.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en donde el ácido inorgánico es ácido sulfúrico fumante.

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª, en donde la temperatura es de 80°C a 150°C.

12ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª, en donde dicho ácido sulfúrico fumante contiene de 1 a 20% de trióxido de azufre.

13ª.- El procedimiento de la reivindicación 12ª, en donde dicho ácido sulfúrico fumante contiene de 2 a 8% de trióxido de azufre.

14ª.- El procedimiento de la reivindicación 12ª, en donde la temperatura es de 80°C a 150°C.

15ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE N-FOSFONOMETILGLICINA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15.3.73
FC

20



412851

Esta Memoria consta de dieciséis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

20 MAR. 1973

Madrid,

P.A.

15.3.73 FC

- 16 -