

440-366

29 AGO. 1975'

P.-61.071

09-21-1001A

SP

IMP. CIA	COFE

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA
por VEINTE años

A nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana.

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR N-(FOSFONOMETIL)-
GLICINA".

22.8.75

- 1 -

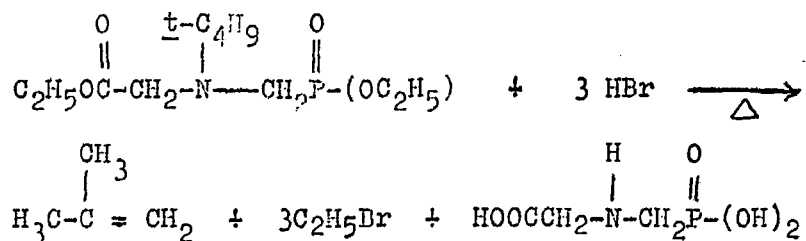
**POOR
QUALITY**

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir N-(fosfonometil)glicina, por hidrólisis catalizada por ácidos, de N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicina o sus ésteres.

5 Es sabido que la N-(fosfonometil)glicina puede producirse por descomposición, catalizada por ácidos fuertes, de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, y también por hidrólisis ácida de ésteres de N-bencil-N-(fosfonometil)glicina.

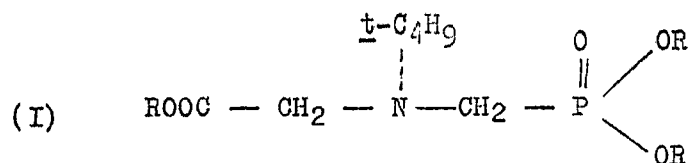
10 Se ha descubierto ahora que puede producirse N-(fosfonometil)glicina por hidrólisis de N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicina o sus ésteres con un ácido halohídrico acuoso, tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico. Esta reacción se efectúa
15 fácilmente y la N-(fosfonometil)glicina producida es de una pureza mayor del 90%, puesto que los productos de la hidrólisis son volátiles y se eliminan fácilmente, dejando la N-(fosfonometil)glicina como residuo.

20 Se cree que la reacción tiene lugar de acuerdo con la siguiente ecuación que, por conveniencia, muestra la descomposición por hidrólisis ácida del N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicinato de trietilo:



Según el procedimiento de esta invención, se produce N-(fosfonometil)glicina por hidrólisis ácida de un compuesto de N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicina de la fórmula

5



10

donde cada R es, individualmente, hidrógeno o un grupo orgánico que contiene de 1 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente, los R son grupos orgánicos que contienen hasta 8 átomos de carbono e incluso más, preferiblemente grupos alcohol inferior.

15

Más particularmente, el procedimiento de esta invención se realiza formando una mezcla de un compuesto de N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicina de fórmula (I) con un ácido halohídrico acuoso, y calentando dicha mezcla hasta una temperatura suficientemente elevada para iniciar y mantener la reacción de descomposición por hidrólisis.

20

25

Para efectuar el procedimiento de esta invención, se pueden emplear ácidos halohídricos acuosos tales como clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico. En la realización del procedimiento de esta invención se prefiere

que el ácido halohídrico acuoso esté presente en al menos un 20% en peso. Incluso se prefiere más emplear el ácido halohídrico acuoso en concentraciones de al menos 30% en peso. Aunque la reacción tendría lugar a inferior concentración, el tiempo de reacción se prolongaría mucho y los rendimientos de N-(fosfonometil)glicina serían bajos.

En la realización del procedimiento de esta invención, la temperatura de reacción puede variar desde sólo 90°C hasta 150°C o incluso más alta. Para facilitar la reacción y para obtener el mejor rendimiento de producto, se prefiere efectuar el procedimiento de esta invención desde aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C, y preferiblemente hasta la temperatura de reflujo del ácido halohídrico acuoso particular que se está empleando.

El tiempo de reacción no es muy crítico y puede variar desde tan poco como un tiempo de contacto de un minuto hasta tanto como 40 ó más horas. Naturalmente, para los expertos en la técnica es evidente que el rendimiento de producto varía con el tiempo de reacción y la temperatura de la misma. Por ejemplo, pueden emplearse tiempos de reacción más cortos cuando se emplean las temperaturas de reacción más altas, y se emplean tiempos más largos de reacción en el intervalo inferior de temperatura.

La proporción del ácido halohídrico al N-terc-
butil-N-(fosfonometil)glicinato puede variar desde un
mol de N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicinato por 100
equivalentes de ácido, hasta 1 parte de N-terc-butil-N-
5 (fosfonometil)glicinato por tres equivalentes de ácido.
No obstante, para mayor facilidad de reacción y recupera-
ción y por razones económicas, se prefiere emplear el
N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicinato en proporciones
de desde un mol por 10 a 15 equivalentes del ácido halo-
10 hídrico.

El procedimiento de la presente invención se
efectúa usualmente a presión atmosférica para mayor faci-
lidad de reacción y por razones económicas. Pueden em-
plearse presiones superiores e inferiores si se emplean
15 técnicas apropiadas de comunicación con la atmósfera pa-
ra permitir que escapen los subproductos volátiles.

Los materiales de partida empleados en el pro-
cedimiento de la presente invención se preparan por medio
del siguiente procedimiento general.

20 El éster de alcohol de N-terc-butilglicina pue-
de prepararse a partir de terc-butilamina y bromoacetatos
de alcohol. Así, 15,7 g (0,1 mol) de bromoacetato de
etilo se añadieron gota a gota a 21,9 g (0,3 moles) de
terc-butilamina, se agitaron y se enfriaron a 5-10°C. Pre-
25 cipitó un sólido, y después de agitar 3 horas a 0-10°C,
la mezcla se trató con éter y con 0,1 mol de disolución

acuosa de hidróxido de sodio al 50%. La capa de éter se separó, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró. El aceite residual se destiló a 85-100°C/0,3 mm, dando 9,4 g (58%) de N-terc-butil-glicinato de etilo.

Una disolución enfriada (10°C) de éster de aminoácido estable en etanol se trata con formalina comercial de 36-37%, usando 0,1 mol de equivalente de formaldehído por 0,1 mol de contenido de grupo amino. La adición es ligeramente exotérmica y puede necesitarse enfriamiento para mantener la mezcla a 25-35°C. A la disolución resultante, después de agitar unos 15 minutos, se le añaden 0,11 moles del diorganofosfito de una sola vez, enfriando a menos de 50°C si es necesario.

La mezcla se calienta a reflujo y después se añade tolueno para eliminar el alcohol y el agua por destilación azeotrópica. Un periodo final de 1 hora a 115°C completa la reacción.

La disolución de tolueno se decanta o se filtra para eliminar las sales insolubles, luego se concentra en un evaporador giratorio, y finalmente a 100°C/1 mm ó menos, para eliminar el fosfito no convertido.

El aceite residual se filtra de nuevo, si es necesario, y se destila en un alambique molecular, tal como un alambique de pared regada, que minimiza la descomposición térmica de los compuestos lábiles de baja vo-

latilidad, a alto vacío, en el intervalo de 1-20 micras o a la temperatura mínima que separe el producto de los subproductos resinosos menos volátiles. De la manera antedicha se preparó N-terc-butyl-N-(fosfometil)glicinato; se destiló en un alambique de corto recorrido a 121-125°C/0,2 mm.

Anál. Calculado para $C_{13}H_{28}NO_5P$:
C 50,4; H 9,12; P 10,02

Encontrado: C 50,36; H 8,95; P 10,36.

10 El ejemplo siguiente sirve para ilustrar más la invención. Todas las partes son en peso, a no ser que se indique expresamente otra cosa.

EJEMPLO 1

15

Una disolución de 5,0 g de N-terc-butyl-N-(fosfometil)glicinato en 20 ml de ácido bromhídrico acuoso al 48% se introdujo en un reactor adecuado y se calentó a reflujo durante 3 horas a 120°C, dejando que el bromuro de etilo y el isobutileno escaparan a través del condensador. La disolución se concentró sobre el evaporador giratorio a vacío para eliminar la mayor parte del ácido bromhídrico en exceso, y se separaron cristales. La suspensión se trituró dos veces con éter, que se decantó, y después se diluyó con etanol, se filtró y se enjuagó con

25

etanol acuoso y se secó. Los cristales blancos, 3,2 g (95%), se identificaron como N-(fosfonometil)glicina pura por medio del espectro de resonancia magnética nuclear en D₂O y por análisis.

5 Anál. Calculado para C₃H₈NO₅P :

C 21,3; H 4,77; P 18,3

Encontrado : C 20,2; H 4,80; P 18,48.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Septiembre de 1.974, bajo el Nº 502.706 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

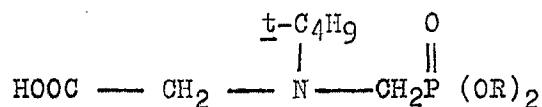
15

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva 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:

25 1ª.- Un procedimiento para preparar N-(fosfonometil)glicina, que comprende formar una mezcla de compuesto de N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicina de la fórmula

22.8.75



5 donde cada R es, individualmente, hidrógeno o un grupo orgánico que contiene hasta 18 átomos de carbono, con un ácido halohídrico acuoso que consta de ácido clorhídrico, bromhídrico o yodhídrico, siendo la concentración de dicho ácido halohídrico acuoso de al menos 20% en peso, y calentar dicha mezcla hasta una temperatura suficientemente elevada para eliminar dicho grupo terc-butilo.
10

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura es desde 100°C a 130°C.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que R es un éster de alcohol inferior.
15

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el ácido halohídrico acuoso es ácido bromhídrico.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la temperatura es desde 100°C a 130°C.
20

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que el compuesto de N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicina es N-terc-butil-N-(fosfonometil)glicinato de trietilo.

7ª.- Un procedimiento para preparar N-(fosfono
25

metil)glicina.

Tal y como se ha descrito en la memoria que an
tecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta memoria consta de diez hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

29 AGO. 1975!

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.

22.8.75

IA.