

-9010. 1975

443320

P.- 61.874

09-21-1009A SP
N-(PHOSPHONO-
METHYL)GLYCINE"

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

Int. DE COFF

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

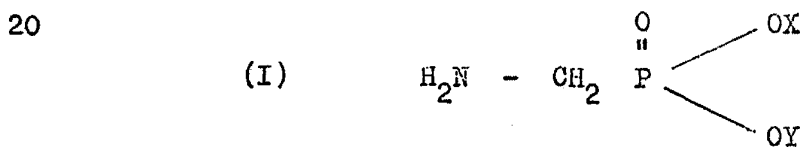
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS
DE N-(FOSFONOMETIL)GLICINA"

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir N-(fosfonometil)glicina mediante la reducción de carbonilaldiminometanfosfonato. Los carbonilaldiminometanfosfonatos se producen mediante la reacción de ésteres de ácido glioxílico o glioxal con ésteres de ácido aminometanfosfónico.

Se sabe que la N-(fosfonometil)glicina puede producirse mediante la oxidación de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ya sea electrolíticamente o por oxidación química.

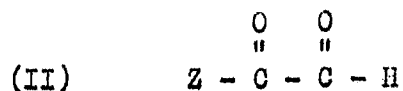
Se ha descubierto ahora que la N-(fosfonometil)-glicina puede producirse mediante la reducción catalítica de ésteres de ácido carbonilaldiminometanfosfónico y subsecuente hidrólisis de los ésteres.

De conformidad con el procedimiento de esta invención, la N-(fosfonometil)glicina se produce por reacción de un compuesto de ácido aminometilfosfónico de la fórmula



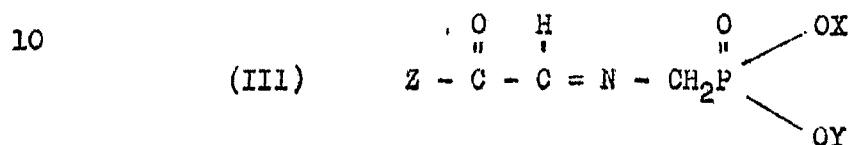
en donde X y Y son cada uno, individualmente, hidrógeno o grupos alquilo inferior, con un aldehído de la fórmula

la

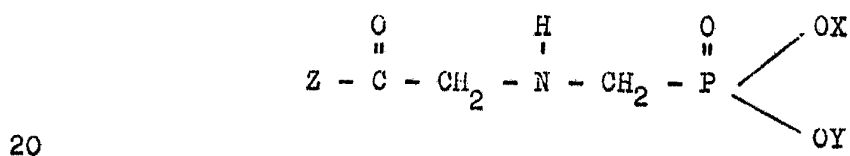


5

en donde Z es hidrógeno, hidroxilo o alcoxilo inferior, para formar un carbonilaldiminometanfosfonato de la fórmula



15 en donde X, Y y Z son según se definió anteriormente, y después hidrogenando el carbonilaldiminometanfosfonato para producir el compuesto de la fórmula



en donde X, Y y Z tienen los significados anteriormente definidos.

25 Cuando Z representa hidrógeno, el compuesto se trata con un agente oxidante ya sea antes del paso

de hidrogenación o después de dicho paso para convertir el aldehído a un ácido carboxílico. Cuando están presentes los grupos alcoxilo, se hidrolizan a los grupos hidroxilo empleando un ácido tal como un ácido halogenhídrico, ácido sulfúrico o similares.

Más particularmente, el procedimiento de esta invención se conduce formando una mezcla del aminometanfosfonato y glioxal o ácido glioxílico o éster glioxílico en un solvente, calentando dicha mezcla a una temperatura suficientemente elevada para iniciar la reacción de condensación y separando el agua de reacción para formar el carbonilaldiminometanfosfonato.

El carbonilaldiminometanfosfonato se oxida después si Z es hidrógeno, para producir un carboxialdininometanfosfonato. El carbonil o carboxialdininometanfosfonato se hidrogena después, empleando hidrógeno con un catalizador de hidrogenación tal como un catalizador de metal noble, para producir N-(fosfometil)glicina o sus ésteres. Los grupos de éster se hidrolizan después para producir N-(fosfometil)glicina.

Para conducir el paso de condensación inicial del procedimiento de esta invención, es preferible emplear un solvente en el cual sean solubles los

reactivos y el producto de reacción. Los solventes que pueden emplearse son los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares.

5 Por los términos "alquilo inferior" y "alco-
 coxilo inferior", tal como se emplean en la presen-
 te, se quiere dar a entender grupos alquilo y alco-
 xilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono. Los
 grupos alquilo y alcoxilo son, por ejemplo, metilo,
10 etilo, propilo, butilo, pentilo y similares, y sus
 isómeros, y metoxilo, etoxilo y pentoxilo, y los
 isómeros de tales grupos alcoxilo. Al conducir el
 paso de condensación en el procedimiento de esta
 invención, se prefiere emplear las relaciones mola-
15 res del glioxal o ácido o éster glioxílico o amino-
 metilfosfonato de por lo menos 1 a 1. Se prefiere
 aún más emplear relaciones molares de 1,5 a 2 a 1.

 Para conducir el paso de condensación
 del procedimiento de esta invención, la temperatura
20 de reacción puede variar de 0° a 140°C o aún más.
 Para facilidad de reacción y para obtener el mejor
 régimen, se prefiere conducir el procedimiento de
 esta invención entre aproximadamente 50°C a aproxi-
 madamente 115°C y preferiblemente a la temperatura
25 de reflujo del solvente particular que se está em-

pleando.

5 Para hidrogenar los aldiminometilfosforatos intermediarios de conformidad con el procedimiento de esta invención, se puede emplear hidrógeno gaseoso y un catalizador de hidrogenación, ya sea soportado sobre un vehículo inerte o como un catalizador metálico finamente dividido, tal como níquel Raney, cobalto Raney, paladio, platino, rodio, iridio y similares.

10 La cantidad de catalizador metálico puede variar sobre una escala amplia, dependiendo de la rapidez de hidrogenación deseada. De tal manera, el catalizador metálico se emplea en cantidades de 0,001 a 20 o más partes en peso por 100 partes en peso del carboniliminometanfosfonato. Para facilidad de reacción y por conveniencia, se prefiere emplear de 0,01 a 0,1 partes en peso del catalizador por 100 partes en peso del carboniliminometanfosfonato.

20 Para conducir el paso de hidrogenación del procedimiento de esta invención, la temperatura puede variar ampliamente, es decir, de 0°C o menos hasta 150°C o más y la presión de hidrógeno puede ser de 1 a 100 atmósferas o aún más. Por conveniencia, se prefiere emplear temperaturas en la escala

25

de 0°C a aproximadamente 75°C y presiones de hidrógeno de 1 a 100 atmósferas o más. Se prefiere emplear presiones de nitrógeno de 1 a 10 atmósferas.

5 El tiempo de reacción en cualquier paso del procedimiento de esta invención no es crítico, y puede variar de un valor tan bajo como un minuto hasta tan alto como 40 minutos o más. Por supuesto, es obvio para todo experto en la técnica que el
10 rendimiento del producto variará con el tiempo de reacción y la temperatura de la reacción.

El producto de N-(fosfonometil)glicina producido de conformidad con esta invención, es útil como un herbicida de post-emergencia.

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

20 EJEMPLO 1

A una solución de 13 g (0,10 moles) de glioxilato de n-butilo en 100 ml de tolueno, se le agregaron, con agitación, 8,3 g (0,05 moles) de aminometilfosfonato de dietilo y la mezcla se calentó
25 para separar el agua de condensación mediante desti-

lación azeotrópica. La reacción se completó en menos de 15 minutos.

El tolueno se separó bajo vacío en un evaporador rotatorio, dejando un aceite ámbar como residuo. El aceite ámbar se destiló en un destilador molecular de paredes frotadas, a 150°C-171°C (temperatura de la pared) y a una presión de 5 a 23 micras. Se recuperaron 6,9 g de un destilado oleoso amarillo. El aceite amarillo se redestiló en un destilador molecular de Hickman (agitado magnéticamente) para producir una fracción con un punto de ebullición de 134-137°C a 12-13 micras, n_D^{22} 1,4514, que se analizó.

Calculado para $C_{11}H_{22}NO_5P$: P = 11,09

Encontrado: P = 11,22

Este material fue identificado como carbo-n-butoxialdiminometanfosfonato de dietilo.

En una segunda operación empleando sólo un exceso de 25% de glioxilato de n-butilo, se obtuvo un rendimiento de 45% de un producto menos puro.

20

EJEMPLO 2

A una solución de 8,3 g (0,05 moles) de aminometanfosfonato de dietilo en 100 ml de tolueno, se le agregaron 3,6 g (0,025 moles) de glioxal acuoso al 40%. Se observó una exoterma moderada, después de lo

25

cual la mezcla se calentó a reflujo y el agua se separó por destilación azeotrópica.

5 La separación del tolueno, seguida por destilación molecular en un destilador de pared frotada a 150-152°C (temperatura de la pared) y 5-29 micras de presión, produjo 2 g de un aceite amarillo claro n_D^{22} 1,4575, identificado como formilmetileniminometanfوسفonato de dietilo.

Calculado para $C_7H_{14}NO_4P$: P = 14,95%

10 Encontrado: P = 15,24%

EJEMPLO 3

15 El éster aldímico del ejemplo 1 se disuelve en 5 veces su volumen de etanol y 1% en peso de un catalizador al 10% de paladio sobre carbono que se agrega a la solución en un recipiente de presión de acero inoxidable. El recipiente de presión se evacua hasta que empieza a destilar el etanol, y después se hace pasar hidrógeno lentamente hasta que la presión alcanza 292,6 kg/cm². El basculador se arranca y la presión cae a un valor estable. El reactor se calienta a 50°C y se vuelve a someter a una presión de 292,6 kg/cm² hasta que la presión permanece estable.

25 El reactor se enfría y se ventila y la solución se filtra para separar el catalizador y se

concentra. El aceite residual que contiene N-(dietoxifosfinilmetil)glicinato de n-butilo es suficientemente puro para hidrólisis. El N-(dietoxifosfinilmetil)glicinato de n-butilo se hidroliza por calentamiento a ebullición con un exceso de ácido bromhídrico concentrado, concentrando y separando el producto por cristalización. El producto es N-(fosfonometil)glicina.

10

EJEMPLO 4

Una solución de 34 g (0,2 moles) de nitrato de plata en 100 ml de agua se trata con una solución de 16 g de hidróxido de sodio en 15 ml de agua. A esta suspensión de óxido de plata café se le añaden, con enfriamiento y en pequeñas porciones a 15-20°C, 20,7 g de formilmetilendiaminometanfosfonato de dietilo. Después de agitar brevemente, la solución se filtra para separar la placa metálica precipitada y el filtrado se acidifica cuidadosamente con ácido clorhídrico diluido, a un pH de 3.

20

La concentración de la solución y el secado por destilación azeotrópica con etanol, y después filtración para separar el nitrato de sodio, dan el ácido insaturado, crudo del carboxialdiminometanfosfonato de dietilo.

25

La concentración de la solución y el secado por destilación azeotrópica con etanol, y después filtración para separar el nitrato de sodio, dan el ácido insaturado, crudo del carboxialdiminometanfosfonato de dietilo.

A la solución anterior, se le agrega 1 g de catalizador al 10% de paladio sobre carbono en un recipiente de presión de acero inoxidable. El recipiente de presión se sella y se evacua hasta que el etanol empieza a evaporarse. Se hace pasar hidrógeno al recipiente de presión a una lectura del manómetro de $292,6 \text{ kg/cm}^2$, se arranca el basculador u oscilador y se deja que la reacción prosiga hasta que se estabilice la presión. La reaplicación de presión y el calentamiento a 50°C completan la reacción.

El recipiente de presión se ventila y la mezcla se filtra para separar el catalizador. El filtrado se concentra y se filtra de nuevo, y se lleva finalmente a sequedad, dejando el ácido carboxílico crudo, saturado, que contiene algo de éster pero que es satisfactorio por hidrólisis. El ácido (éster) anterior se calienta a ebullición con un exceso de ácido bromhídrico al 48% hasta que se completa la hidrólisis. La solución se concentra después y se cristaliza para producir N-(fosfometil)glicina.

la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el catalizador de hidrogenación es níquel Raney, cobalto Raney, platino, paladio, rodio o iridio.

5 6ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 5ª, caracterizado además porque el catalizador de hidrogenación es paladio.

10 7ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 6ª, caracterizado además porque el compuesto de ácido carbonilaldiminometanfosfónico es un éster alcoxílico inferior.

8ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7ª, caracterizado además porque el producto de hidrogenación se hidroliza a N-(fosfonometil)glicina.

15 9ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7ª, caracterizado además porque el compuesto de ácido carbonilaldiminometanfosfónico es carbo-n-butoxialdiminometanfosfonato de dietilo.

20 10ª.- Un procedimiento para la producción de compuestos de N-(fosfonometil)glicina.

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

25

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

Madrid, - 9 DIC. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu
por Poder

29.11.75/REA.-