

-9 DIC. 1975

P.- 61.887

443323

09-21-1016A SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

COFF

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 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 OBTENER COMPUESTOS DE
CARBONILALDIMINOMETANFOSFONATOS"

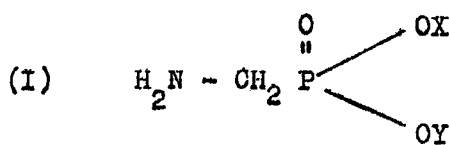
**POOR
QUALITY**

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

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

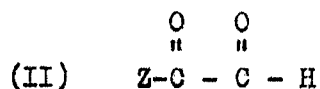
Se ha descubierto ahora que la N-(fosfonometil)-glicina puede producirse mediante la reducción catalítica de ésteres de ácido carboaldiminometanfosfónico e hidrólisis subsecuente de los ésteres.

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



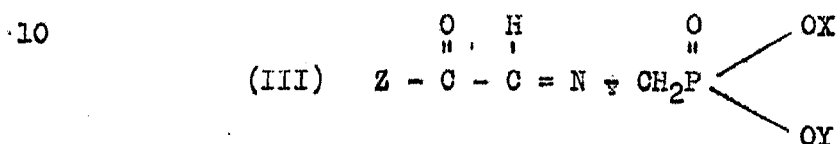
en donde X y Y son cada uno individualmente, hidrógeno o

grupos alquilo inferior, con un aldehido de la fórmula



5

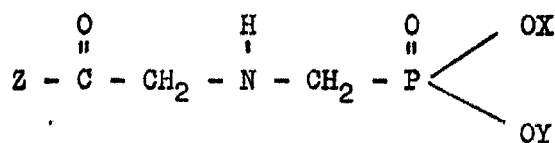
en donde Z es hidrógeno, hidroxilo o alcoxilo inferior, para formar un carbonilaldiminometanfosfonato de la fórmula



10

15

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



20

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 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 glicoxal o ácido glicoxílico o el éster 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 carboxialdiminometanfosfonato. El carbo o carboxi-aldiminometanfosfonato se hidrogena después, empleando hidrógeno con un catalizador de hidrogenación tal como un catalizador de metal noble, para producir N-(fosfonometil)glicina o sus ésteres. Los grupos de éster se hidrolizan después para producir N-(fosfonometil)glicina.

Para conducir el paso de condensación inicial del procedimiento de esta invención, se prefiere emplear un solvente en el cual los reactivos y el producto de reacción sean insolubles. Los solventes que

pueden emplearse son los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares.

5 Por los términos "alquilo inferior" y "alcoxilo inferior", tal como se emplean en la presente, se quiere dar a entender grupos alquilo y alcoxilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono. Los grupos alquilo y alcoxilo son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y similares, y sus isómeros, y metoxilo, etoxilo y pentoxilo y los isómeros de tales grupos alcoxilo. Para conducir el paso de condensación en el procedimiento de esta invención, se prefiere emplear las relaciones molares del glioxal o ácido o éster glioxílico al fosfonato de aminometilo, de por lo menos 1 a 1. Se prefiere
10 aún emplear relaciones molares de 1,5 a 2 a 1.

 Para conducir el paso de condensación del procedimiento de esta invención, la temperatura de reacción puede variar de 0°C a 140°C aún más. Se prefiere, por facilidad de reacción y para obtener
20 la mejor relación de productos, conducir el procedimiento de esta invención entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 115°C, y preferiblemente a la temperatura de reflujo del solvente particular que se está empleando.

25 Para hidrogenar los aldiminometilfosfo-

5 natos 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 emplearse 0,01 a 0,1 partes en peso del catalizador por 100 partes en peso del carboniliminometanfosfonato.

15 Para conducir el paso de hidrogenación del procedimiento de esta invención, la temperatura puede variar ampliamente, v.gr., de 0°C a 150°C o aun más. Por conveniencia, se prefiere emplear temperaturas en la escala de 0°C a aproximadamente 75°C y presiones de hidrógeno de 1 a 100 atmósferas o más.

20 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 a un valor

tan alto como 40 minutos o más. Por supuesto, es obvio para aquellos expertos en la técnica, que el rendimiento del producto variará con el tiempo de reacción y la temperatura de la reacción.

5 La N-(fosfonometil)glicina producida, de conformidad con esta invención, es útil como un herbicida de post-emergencia.

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

EJEMPLO 1

15 A una solución de 13 g. (0,10 moles) de glicoxilato 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 para separar el agua de condensación mediante destilación azeotrópica. La reacción se completó en
20 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 pared frotada a 150°C-171°C. (temperatura de la pared) y a una presión de 5 a 23 micras.
25

Se recuperó un destilado oleoso amarillo (6,9 g).

El aceite amarillo se redestiló en un destilador molecular de Hickman (agitado magnéticamente) para producir una fracción con un punto de ebullición de
5 134 a 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 se identificó como carbo-n-butualdiminometanfosfonato de dietilo.
10

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

15

EJEMPLO 2

A una solución de 8,3 g (0,050 moles) de aminometanfosfonato de dietilo en 100 ml. de tolueno, se le agregaron 3,6 g (0,025 moles) de glioxal acuoso. Se observó una exoterma moderada, después de lo cual
20 la mezcla se calentó a reflujo y el agua se separó por destilación azeotrópica.

La separación de tolueno, seguida por destilación molecular en un destilador de pared frotada a 150-152°C (temperatura de la pared) y una presión
25 de 5 a 29 micras, produjo 2 g. de un aceite amarillo

claro, n_D^{22} 1,4575, identificado como formilmetilenimino-
nometanfospionato de dietilo.

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

Encontrado: P = 15,24%

5

EJEMPLO 3

El éster aldimino del ejemplo 1 se disolvió en 5 veces su volumen de etanol y se agregó 1% en peso de un catalizador al 10% de paladio sobre carbono, a la solución, en un recipiente de presión de acero inoxidable. El recipiente de presión se evacuó hasta que empezó a destilar el etanol, y después se hizo pasar hidrógeno lentamente hasta que la presión alcanzó 292,6 kg. por cm^2 . Se arrancó el oscilador o basculador y la presión cayó a un valor estable. El reactor se calienta a 50°C y se vuelve a someter a una presión de 292,6 kg/cm^2 hasta que la presión permanece estable.

El reactor se enfría y se ventila y la solución se filtra para separar el catalizador, y se concentra. El aceite residual conteniendo N-(dietoxifosfinilmetil)glicinato de n-butilo es suficientemente puro para la hidrólisis. El N-(dietoxifosfinilmetil)glicinato de n-butilo se hidroliza por calentamiento a ebullición con exceso de ácido bromhídrico

concentrado, concentración y separación del producto por cristalización. El producto es N-(fosfonometil) glicina.

5

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 del óxido de plata café se le agrega, con enfriamiento, en pequeñas porciones a 15-20°C, formilmetileniminometanfosfonato de dietilo (20,7 g). Después de agitar brevemente, la solución se filtra para separar la plata metálica precipitada y el filtrado se acidifica cuidadosamente con ácido clorhídrico diluído, a un pH de 3.

10

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

15

A la solución anterior se le añadell 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 hacia

20

25

adentro del recipiente de presión a la lectura
del manómetro de $292,6 \text{ kg/cm}^2$, el basculador u os-
cilador se arranca y la reacción se deja proseguir
hasta que se estabiliza la presión. La reaplicación
5 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 final-
10 mente se lleva a sequedad, dejando el ácido carbo-
xílico saturado, crudo, que contiene algo de éster
pero que es satisfactorio para hidrólisis. El ácido
anterior (éster) se calienta a ebullición con un
exceso de ácido bromhídrico a 48% hasta que se com-
15 pleta la hidrólisis. La solución se concentra des-
pués y se cristaliza para producir N-(fosfometil)
glicina.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América, el 11 de
20 Diciembre de 1.974, bajo el Número 531.586, se aco-
ge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Es-
tatuto sobre Propiedad Industrial.

25

5

- REIVINDICACIONES -

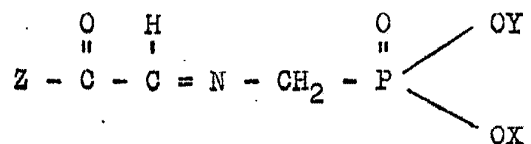
10

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:

15

1ª.- Un procedimiento para obtener compuestos de carbonilaldiminometanfosfonato de la fórmula

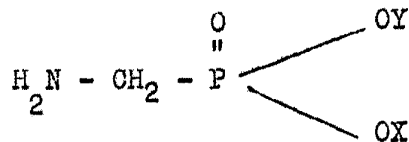
20



25

en donde X y Y son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo inferior y Z es hidrógeno, hidroxilo o alcóxido inferior, caracterizado porque comprende formar una mezcla de un aminometanfosfonato

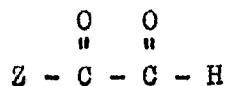
de la fórmula



5

en donde X y Y tienen los significados anteriormente definidos y un compuesto aldehídico de la fórmula

10



en donde Z es según se definió anteriormente, y mantener la mezcla a una temperatura a la cual dicho fosfonato y dicho compuesto aldehídico reaccionan para producir el carbonilaldiminometanfosfonato.

15

2^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1^a, caracterizado además porque la temperatura es de 0°C a 140°C.

20

3^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2^a, caracterizado además porque la temperatura es de 50°C a 115°C.

25

4^a.- Un procedimiento de conformidad con

la reivindicación 1^a, caracterizado además porque se emplea un solvente.

5 5^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 4^a, caracterizado además porque el solvente es un hidrocarburo aromático.

6^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1^a, caracterizado además porque la relación molar de compuesto aldehídico al aminometanfosfonato es por lo menos de 1 a 1.

10 7^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1^a, caracterizado además porque el compuesto aldehídico es un éster alquílico inferior de ácido glioxílico y el compuesto de aminometanfosfonato es un éster alquílico inferior de aminometilfosfonato.

15 8^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7^a, caracterizado además porque el éster de ácido glioxílico es el éster metílico y el éster aminometanfosfonato es el éster dietílico.

20 9^a.- Un procedimiento para obtener compuestos de carbonilaldiminometanfosfonatos.

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

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

Madrid, - 9 DIB. 1975

P.A.

Fernanda de Elizaburu
Por Poder.

29.11.75/RTA.-