



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 454.604	10 A 1
	21 FECHA DE PRESENTACION 27-12-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.808
09-21-1066A SP

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 644.406	32 FECHA 29-12-75	33 PAIS E.U.A.
---	----------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F/A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TRIESTERES DE N-FOSFONO METIL GLICINA"

71 SOLICITANTE (S) MONSANTO COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América
--

72 INVENTOR (ES) Gerard Anthony Dutra
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

TGG.

1

5

10

15

20

25

30

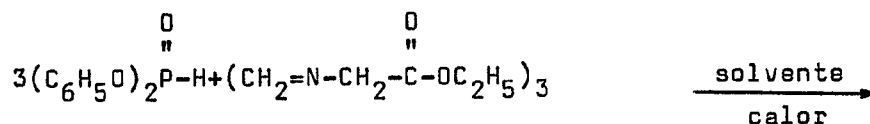
Esta invención se refiere a derivados de N-fosfonometilglicina que contienen por lo menos un grupo benciloxi, fenoxi, o naftiloxi ligado al fósforo, a composiciones herbicidas que contienen los mismos y a métodos herbicidas que contienen los mismos y a métodos herbicidas que emplean tales derivados. Esta invención contempla también un procedimiento para producir triésteres mixtos de N-fosfonometilglicina que contienen un grupo alcoxi inferior ligado al grupo carbonilo y dos grupos benciloxi o ariloxi ligados al fósforo.

Los ésteres trialquílicos de N-fosfonometilglicina son conocidos, así como los métodos para producir tales ésteres. Por ejemplo, los ésteres tetraalquílicos de ácido N-fosfonometiliminodiacético pueden convertirse electrolíticamente a ésteres trialquílicos de N-fosfonometilglicina. La mayor parte de los ésteres trialquílicos de N-fosfonometilglicina son generalmente ineficaces como herbicidas de post-emergencia. Los ésteres de N-fosfonometilglicina que contienen un grupo alquilo ligado al grupo carboxilo y los grupos aromáticos o bencílicos ligados al fósforo, no han sido aún descritos en la literatura.

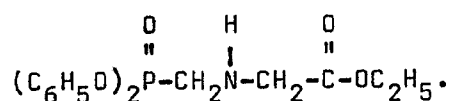
Se ha encontrado ahora que los triésteres de N-fosfonometilglicina en los cuales un grupo alquilo está ligado al grupo carboxilo y grupos arilo o bencilo ligados al fósforo, se producen mediante la reacción de un fosfito

1 diarílico o dibencílico con un trímero de N-metilenglicina
to de alquilo como se muestra por la siguiente ecuación que
muestra, por conveniencia, la reacción del fosfito de dife-
nilo con el trímero de N-metilenglicinato de etilo:

5



10

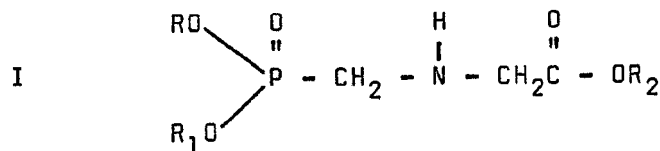


El triéster de N-fosfometilglicina puede en-
tonces tratarse con un ácido fuerte para formar sales, o
puede tratarse con agua para formar un producto de hidrólisis
15 que contiene un grupo hidroxilo ligado al fósforo, los
otros grupos permaneciendo iguales. Este producto de hidró-
lisis puede entonces tratarse ulteriormente con agua para
producir derivados de N-fosfometilglicina que tienen un
solo grupo de éster arílico o bencílico ligado al fósforo.

20

De tal manera, los compuestos de esta inven-
ción incluyen aquellos que tienen la fórmula:

25

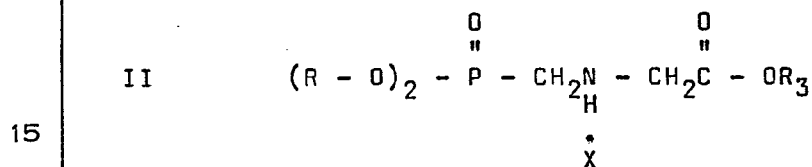


30

en donde R es un miembro del grupo que consiste de grupos
fenilo, bencilo, naftilo, bifenililo, benciloxifenilo y gru-
pos fenilo, bencilo o naftilo substituidos con 1 a 3 grupos
seleccionados de la clase que consiste de hidroxilo, alqui-

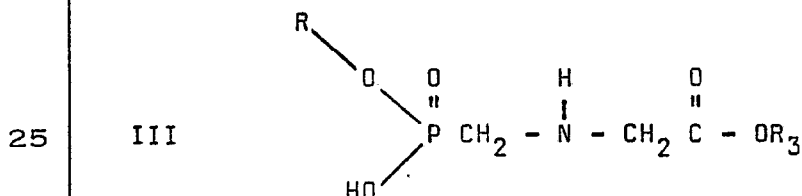
1 lo inferior, alcoxi inferior, alquiltio inferior, trifluoro
 metilo, carbo(alcoxi inferior), nitro o halógeno, R_1 es hi-
 drógeno o un grupo R, y R_2 es un grupo alquilo inferior o
 hidrógeno, así como las sales de ácido fuerte de aquellos
 5 compuestos en los cuales R_1 y R_2 son diferentes de los gru-
 pos H, es decir, R_1 es un grupo R, y R_2 es un grupo alquilo
 inferior.

Los compuestos de la fórmula I en los cuales
 R_1 es igual a R y R_2 es un grupo éster, pueden tratarse con
 10 un ácido fuerte para formar sales de ácido fuerte de la fórmu-
 mula:



en donde R_3 es un grupo alquilo inferior y X es un ácido
 fuerte.

20 Los triésteres de la fórmula I pueden hidrolizarse por hidrólisis moderada para producir compuestos de la fórmula:

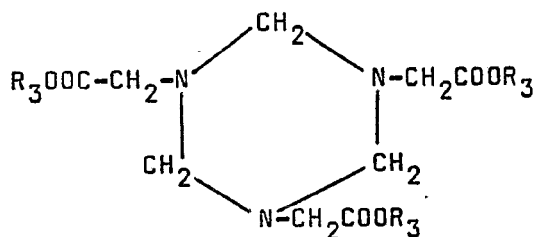


en donde R y R_3 son según se definió anteriormente.

30 Los compuestos de la fórmula III pueden hidrolizarse ulteriormente por calentamiento con agua y acetona,

1

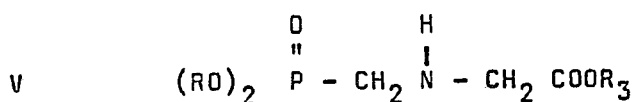
$$(RO)_2 \overset{O}{\parallel} P - H \text{ o } (RO)_2 P - OH$$
 y un N-metilenglicinato de alquilo inferior de la fórmula:



o $(CH_2=N - CH_2 COOR_3)_3$ en donde R y R_3 son según se definió anteriormente, se forma en un solvente aprótico que no reacciona con ninguno de los reactivos, y la solución se calienta a una temperatura suficientemente elevada para iniciar la reacción entre dicho fosfito y dicho trímero y después se mantiene a una temperatura suficiente para mantener la reacción durante un tiempo suficiente para llevar la reacción esencialmente a su completamiento, a modo de producir un triéster de N-fosfonometilglicina que tiene la fórmula:

15

20



25 en donde R y R_3 tienen los significados anteriormente definidos. Los triésteres de la fórmula V pueden aislarse por separación del solvente o pueden emplearse como una solución solvente.

30 Para conducir el procedimiento de esta invención, pueden emplearse relaciones de éster fosfito al tríme

1 ro de N-metilenglicinato de alquilo de 0,1 a 1, a 10 a 1. Es
por supuesto evidente de la ecuación anterior, que para me-
jores rendimientos y facilidad de recuperación del produc-
to, se prefiere emplear relaciones del éster fosfito al trí-
5 mero de por lo menos 3 a 1.

Los solventes que pueden emplearse para produ-
cir los triésteres de esta invención son los solventes apró-
ticos anhidros que no reaccionan ya sea con el trímero o el
fosfito. Es necesario que los solventes sean anhidros a mo-
10 do de evitar la hidrólisis prematura de los triésteres. Son
ejemplos de tales solventes apróticos, acetonitrilo, bence-
no, tolueno, xileno, mono y diclorobenceno, cloruro de meti-
leno, cloroformo, tetracloruro de carbono, acetato de eti-
lo, dimetilformamida, tetrahidrofurano, éter dietílico, éter
15 dimetílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilengli-
col, y similares. El sulfóxido de dimetilo, aunque es apró-
tico, no es un solvente adecuado ya que reacciona con los
ésteres fósfito.

La temperatura a la cual se conduce el procedi-
20 miento de esta invención, no es crítica. La temperatura de-
be ser tal que sea lo suficientemente elevada para iniciar
y mantener la reacción. Pueden emplearse temperaturas en la
escala de 20°C a aproximadamente 200°C. La temperatura de
reacción es generalmente controlada por el punto de ebulli-
25 ción del solvente particular empleado. Generalmente, se pre-
fiere emplear temperaturas en la escala de 80°C a 170°C. Ge-
neralmente, la temperatura empleada es la temperatura de re-
flujo del solvente empleado.

El procedimiento de esta invención puede condu-
30 cirse a presión atmosférica, a presión inferior a la atmos-

1 férica o a presión superior a la atmosférica. Por convenien-
cia y economía, se prefiere conducir el procedimiento de es-
ta invención a presión atmosférica.

5 Las sales de ácido fuerte de los compuestos de
la fórmula V se producen disolviendo el compuesto en un sol-
vente adecuado, tal como acetona o cloroformo y con la adi-
ción de un ácido fuerte. La sal precipita, o se añade éter
dietílico y la sal forma un sólido o aceite insoluble.

10 Los ácidos fuertes que pueden emplearse para
producir las sales de ácido fuerte de los compuestos de la
fórmula I en los cuales R_1 y R_2 son diferentes de H, son
aquellos que tienen una pK_a de 2,2 o menos, como se mide en
solución acuosa. Puede emplearse un ácido que tenga una
15 pK_a tan baja como 0,1 ó aún menos. Son ejemplos de tales
ácidos, ácido clorhídrico, bromhídrico, yodhídrico, sulfúri-
co, ácido clorosulfónico, metansulfónico, bencensulfónico,
tricloroacético, trifluorometansulfónico, ácido oxálico, y
similares.

20 Los compuestos monohidroxílicos de la fórmula
III se producen por hidrólisis moderada de conformidad con
uno de los siguientes métodos generales.

A.- Una solución agitada del éster fosfito y
el N-metilenglicinato de alquilo inferior se lleva a refluo-
jo en un solvente adecuado, durante 1 a 2 horas, y se en-
25 fría a temperatura ambiente y se deja reposar durante un
período, generalmente de 18 a 60 horas, se abre a la atmós-
fera para dar una suspensión de un hidroxieéster sólido de
la fórmula III. El sólido se lava con acetona y se seca pa-
ra producir una muestra analíticamente pura.

30 B.- Un triéster de la fórmula I se disuelve

1 en acetona conteniendo 5% en volumen de agua y se calienta
a reflujo durante aproximadamente 24 horas. Después de en-
friamiento a temperatura ambiente, el hidroxíéster sólido
de la fórmula III que se forma, se separa por filtración y
5 se lava una o dos veces con acetona para producir una mues-
tra analíticamente pura.

El monohidroxíéster producido se convierte a
un monoéster de la fórmula IV llevándola a reflujo durante
un período suficiente para hidrolizar el grupo de éster car-
10 boxílico en una mezcla de acetona-agua. El monoéster de la
fórmula IV se recupera como un sólido por filtración.

Los compuestos de esta invención son útiles co-
mo herbicidas de post-emergencia.

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

EJEMPLO 1

20 Se disolvieron en 50 ml. de benceno y se ca-
lentarón a reflujo durante 3 horas y 1/4, 11,72 g. (0,04
moles) de fosfito de di-4-metoxifenilo y 4,60 g. (0,0133
moles) de trímero de N-metilenglicinato de etilo. El bence-
no se separó bajo vacío y el residuo se filtró a través de
25 tierra diatomácea para producir 12 g. de N-[di(4-metoxife-
noxi)fosfonometil]glicinato de etilo como un aceite amari-
llo ligero que dió el siguiente análisis:

Calculado: C: 55,75%, H: 5,91% N: 3,42%

Encontrado: C: 55,50% H: 6,00% N: 3,45%

30

1

EJEMPLO 2

Se disolvieron 17,6 g. (0,05 moles) de fosfito de di-4-nitrobencilo en 800 cc. de benceno a aproximadamente 55°C. Se agregaron 5,75 g. (0,0167 moles) de trímero de N-metilenglicinato de etilo disueltos en 50 ml. de benceno, y la mezcla se calentó a reflujo durante 16 horas. El benceno se separó por evaporación al vacío a 50°C para producir N-(di-4-nitrobenciloxifosfonometil)glicinato de etilo como un aceite amarillo que tuvo el siguiente análisis:

Calculado: C: 48,72%, H: 4,95%, N: 8,97%

Encontrado: C: 48,95%, H: 4,83%, N: 8,70%

10

15

EJEMPLO 3

Se disolvieron 0,050 moles (11,71 g.) de fosfito de difenilo y 0,0167 moles de trímero de N-metilenglicinato de etilo en 200-300 ml. de benceno y se calentó a reflujo durante 1 a 3 horas. La mezcla de reacción se evaporó después al vacío para separar el benceno, para producir n-(difenoxifosfonometil)glicinato de etilo con un rendimiento de 70%, que dió el siguiente análisis:

Calculado: C, 58,45; H, 5,77; N, 4,01

Encontrado: C, 58,47; H, 5,80; N, 4,01

20

25

EJEMPLO 4

Se hizo reaccionar fosfito de di-4-clorobencilo con el trímero de N-metilenglicinato de etilo empleando benceno como solvente de conformidad con el procedimiento

30

1 anterior, para producir N-(di-4-clorobenciloxifosfonometil)glicinato de etilo como un líquido amarillo que dió el siguiente análisis:

Calculado: C, 51,14; H, 4,97; N, 3,14

5 Encontrado: C, 50,99; H, 4,80; N, 3,19

EJEMPLO 5

Se hizo reaccionar fosfito de di-2-metilfenilo con el trímero de N-metilenglicinato de etilo empleando benceno como solvente, de conformidad con el procedimiento anterior, para producir N-(di-2-metilfenoxifosfonometil)glicinato de etilo como un aceite amarillo que dió el siguiente análisis:

15 Calculado: C, 60,47; H, 6,41; N, 3,71

Encontrado: C, 60,35; H, 6,64; N, 3,51

EJEMPLO 6

20 Se hizo reaccionar fosfito de di-4-t-butilfenilo con el trímero de N-metilenglicinato de etilo empleando benceno como solvente de conformidad con el procedimiento anterior, para producir N-(di-4-t-butilfenoxifosfonometil)glicinato de etilo como un líquido viscoso, claro, que dió el siguiente análisis:

25 Calculado: C, 65,06; H, 7,86; N, 3,03

Encontrado: C, 65,28; H, 8,24; N, 3,02

30



1

EJEMPLO 7

Se hizo reaccionar fosfito de di-2-metoxifenilo con el trímero de N-metilenglicinato de etilo; empleando benceno como solvente de conformidad con el procedimiento anterior, para producir N-(di-2-metoxifenoxifosfonometil)glicinato de etilo como un aceite amarillo que dió el siguiente análisis:

Calculado: C, 55,75; H, 5,91; N, 3,42

10 Encontrado: C, 55,60; H, 5,99; N, 3,54

EJEMPLO 8

15 El N-(di-4-nitrobenciloxifosfonometil)glicinato de etilo preparado en el ejemplo 2 se dejó reposar a temperatura ambiente y se expuso a la atmósfera durante aproximadamente 7 días, tiempo durante el cual se formó un sólido blanco. Este sólido blanco se identificó como N- γ -hidroxi-(4-nitrobenciloxi)-fosfonometilglicinato de etilo que tuvo un punto de fusión de 202-206°C y dió el siguiente análisis:

Calculado: C, 43,38; H, 5,16; N, 8,43

20

Encontrado: C, 43,58; H, 5,00; N, 8,30

25

EJEMPLO 9

Se disolvió N-(difenoxifosfonometil)glicinato de etilo en acetona y se agregó suficiente agua para formar una mezcla turbia. La mezcla se llevó a reflujo durante 4 horas y después se redujo a sequedad. El residuo se extra-

30

1 jo con una mezcla de cloroformo-agua, la capa acuosa se eva
poró al vacío a sequedad, y después se recristalizó en una
mezcla de cloroformo-acetona para producir un sólido blanco
teniendo un punto de fusión de 187-199º, con descomposición.
5 El sólido blanco se identificó como N- α -hidroxi(fenoxi)fosfo
nometilglicinato de etilo y dió el siguiente análisis:
Calculado: C, 48,36; H, 5,90; N, 5,13
Encontrado: C, 47,93; H, 5,86; N, 5,16

10 EJEMPLO 10

El (di-4-clorobenciloxifosfonometil)glicinato
de etilo preparado en el ejemplo 4 se disolvió en acetona
conteniendo de 1 a 3% en volumen de agua como solvente y
15 se agitó durante 24 horas expuesto a la atmósfera. El sol-
vente se separó por evaporación al vacío y el residuo se
disolvió en cloroformo. Se agregó isooctano para producir
un precipitado sólido que se separó por filtración. El fil-
trado se evaporó para producir un aceite que, por reposo du
20 rante aproximadamente 3 días y agitación en tolueno, produ-
jo un sólido blanco que se recogió mediante filtración al
vacío. El sólido blanco identificado como N- α -hidroxi-(4-
-clorobenciloxi)fosfonometilglicinato de etilo tuvo un pun
to de fusión de 185-190º, con descomposición, y dió el si-
25 guiente análisis en porcentaje.
Calculado: C, 44,80; H, 5,33; N, 4,35
Encontrado: C, 44,78; H, 5,42; N, 4,19

30 EJEMPLO 11

1 Una solución en benceno, de 5,76 g. (0,0167 moles) de trímero de N-metilenglicinato de etilo y 0,05 moles (14,50 g) de fosfito de di(4-metilbencilo), se llevó a reflujo durante 17 horas, se concentró, se dejó reposar
5 seis semanas como un aceite. Se presentó un sólido. La mezcla se agitó en acetona y después se filtró para recoger un sólido blanco (1,1 g) identificado como N- γ -hidroxi(4-metilbenciloxi)fosfonometil γ glicinato de etilo teniendo un p.f. de 157,5 a 159,5°C y que dió el siguiente análisis:
10 Calculado: C, 51,83; H, 6,69; N, 4,65
Encontrado: C, 52,00; H, 6,66; N, 4,70

EJEMPLO 12

15 Una solución agitada de fosfito de di(3-nitrofenilo) y trímero de N-metilenglicinato de etilo en 30 ml. de benceno, se llevó a reflujo durante 4 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente con agitación. Se obtuvo una suspensión de un sólido. La mezcla se filtró para producir
20 2 g. de un sólido canela identificado como N- γ -hidroxi(3-nitrofenoxi)fosfonometil γ glicinato de etilo teniendo un punto de fusión de 171-172°C y tuvo el siguiente análisis:
Calculado: C, 41,52; H, 4,75; N, 8,80
Encontrado: C, 41,54; H, 4,57; N, 8,62

25

EJEMPLO 13

30 Una suspensión de 5,5 g de N-di-(4-metoxifenoxi)fosfonometil)glicinato de etilo en una mezcla solvente de agua-acetona (10 partes de H₂O por 15 partes de acetona en

1 volumen) se agitó durante 21 horas hasta que se formó una
solución amarilla transparente, tenue. Esta solución se agre
gó a 30 ml. de agua y se extrajo con cloruro de metileno.
La solución acuosa se concentró bajo vacío para producir
5 un sólido identificado como el hemihidrato de N-[hidroxi(4-
-metoxifenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo. El extracto
en cloruro de metileno se evaporó a sequedad y después se
disolvió en 5 ml. de acetona y 30 ml. de agua, y se llevó a
reflujo (70-75°C) por aproximadamente 17 horas. La mezcla
10 se extrajo con cloruro de metileno y la solución en agua se
evaporó a sequedad bajo vacío, produciendo 1,6 g. de un sólido
blanco identificado como el hemihidrato y teniendo un
punto de fusión de 162-164°C, y tuvo el siguiente análisis:
Calculado: C, 46,16; H, 6,13; N, 4,49
15 Encontrado: C, 46,11; H, 5,83; N, 4,66

EJEMPLO 14

20 Siguiendo el procedimiento anterior, pero em-
pleando fosfito de di(4-clorofenilo), se obtuvo N-[hidroxi
(4-clorofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo como un sólido
blanco, p.f. 205-207°C, con un rendimiento de 11%. El
compuesto dió el siguiente análisis:
Calculado: C, 42,94; H, 4,91; N, 4,55
25 Encontrado: C, 42,94; H, 4,70; N, 4,31

EJEMPLO 15

30 Se disolvieron 6,73 g. de fosfito de di(bife
nililo) y 2,3 g (0,00667 moles) del trímero de N-metilengli

1 cinato de etilo en 50 ml. de benceno, y se calentaron a re-
flujo durante 2 y 1/2 horas. Se agregó 1 g. más del fosfito
(total de 0,02 moles) y se llevó a reflujo durante 30 minu-
5 tos más. La solución se filtró a través de tierra diatomá-
cea y se concentró para dar 3,2 g. de un aceite. El aceite
se diluyó con 25 ml. de acetona y se agregaron 10 ml. de
agua y se calentó a reflujo durante la noche. Se formó una
suspensión. La suspensión se filtró, se lavó con acetona y
se secó a un sólido blanco, identificado como N- $\overline{\text{L}}$ hidroxi(4-
10 -fenilfenoxi)fosfometil $\overline{\text{L}}$ glicinato de etilo teniendo un
punto de fusión de 209-210°C, y que dió el siguiente análi-
sis:

Calculado: C, 58,45; H, 5,77; N, 4,01

Encontrado: C, 58,78; H, 5,70; N, 3,87

15

EJEMPLO 16

Se disolvieron 0,02 moles de fosfito de di(4-
-carboetoxifenilo) y 0,00667 moles de trímero de N-metilen $\overline{\text{L}}$
20 glicinato de etilo en benceno, se agregó ácido clorhídrico
y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 1/2 horas para
producir la sal clorhidrato de N- $\overline{\text{L}}$ di(4-carboetoxifenoxi)fos-
fometil $\overline{\text{L}}$ glicinato de etilo. La sal clorhidrato del glici-
nato se disolvió en 45 ml. de benceno caliente y se agregó
25 1 ml. de trietilamina. La suspensión resultante se filtró
después de reposar durante 20 minutos a temperatura ambien-
te, y el filtrado se concentró bajo vacío para producir un
aceite amarillo conteniendo algo de sólido. El aceite amari-
llo se le agregaron 25 ml. de benceno y 3 gotas de H₂O, y
30 la mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente (aproxima-

1 damente 25°C) durante 6 días. Se formó un sólido blanco. El
sólido se recuperó por filtración y se lavó en acetona ca-
liente, y se secó. El sólido blanco, identificado como
N-[hidroxi-(4-carboetoxifenoxi)fosfonometil]glicinato de
5 etilo tuvo un punto de fusión de 190-192°C y se dió el si-
guiente análisis:

Calculado: C, 48,70; H, 5,84; N, 4,06

Encontrado: C, 48,35; H, 5,59; N, 3,98

10

EJEMPLO 17

Una solución agitada de 0,04 moles de fosfito
de di(4-metiltiofenilo) y 0,0133 moles del trímero de N-me-
tilenglicinato de etilo en 100 ml. de benceno, se llevó a
15 reflujo durante 3 horas, y después se enfrió a temperatura
ambiente. Se hizo burbujear ácido clorhídrico gaseoso a tra-
vés de la solución durante 30 minutos. Se agregaron 400 ml.
de éter dietílico y precipitó un aceite ambar oscuro. El
aceite se separó azeotrópicamente en benceno durante 2 ho-
20 ras, y se agregó éter de petróleo para precipitar un acei-
te, que se decantó y se concentró a un vidrio ambar. Se
agregaron 50 ml. de benceno y 5 ml. de trietilamina al vi-
drio, y después de reposar 15 minutos, la solución se fil-
tró. El filtrado se concentró a un aceite. Al aceite se le
25 agregaron 37 ml. de acetona y 3 ml. de agua, y la mezcla se
llevó a reflujo durante la noche, con agitación. Se formó
una suspensión que se enfrió a temperatura ambiente y se
filtró para producir un sólido blanco. El sólido se lavó
con acetona y se secó para dar 1,8 g de un sólido blanco,
30 cristalino, teniendo un punto de fusión de 201-202°C, que

1 se identificó como el hemihidrato de N- $\bar{\text{L}}$ hidroxi(4-metiltio
fenoxi)fosfonometil $\bar{\text{L}}$ glicinato de etilo y dió el siguiente
análisis:

Calculado: C, 45,14; H, 5,68; N, 4,13

5 Encontrado: C, 44,73; H, 5,45; N, 4,19

EJEMPLO 18

Empleando el procedimiento del ejemplo 16,
10 con el fosfito de di(3-metil-4-clorofenilo) se preparó la
sal clorhidrato de N- $\bar{\text{L}}$ di(3-metil-4-clorofenoxi)fosfome
til $\bar{\text{L}}$ glicinato de etilo. A una solución de 2,8 g de la sal
clorhidrato en 40 ml. de benceno, se le agregó 1 ml. de
trietilamina y la mezcla se dejó reposar durante 15 minu-
15 tos. La mezcla se filtró y el filtrado se concentró a un
aceite oscuro. Al aceite se le agregaron 40 ml. de aceto-
na y 2 ml. de agua, y la solución resultante se llevó a re
flujo durante 18 horas. La solución se enfrió a temperatu-
ra ambiente para producir un sólido blanco. La mezcla se
20 filtró y el sólido blanco se lavó dos veces con acetona, y
se secó. El sólido blanco se identificó como el hemihidra-
to de N- $\bar{\text{L}}$ hidroxi(3-metil-4-clorofenoxi)fosfonometil $\bar{\text{L}}$ glici-
nato de etilo teniendo un punto de fusión de 195-196°C y el
siguiente análisis:

25 Calculado: C, 43,58; H, 5,49; N, 4,24

Encontrado: C, 43,46; H, 5,54; N, 4,05

EJEMPLO 19

30 Se llevaron a reflujo 0,2 moles de fosfito de

1 di(4-t-butilfenilo) y 0,0067 moles del trímero de N-metilen
glicinato de etilo disueltos en benceno, durante 1 1/2 ho-
ras y después se concentraron a un aceite. Se agregaron 30
ml. de acetona y 30 ml. de agua al aceite, y la emulsión re-
5 sultante se llevó a reflujo durante la noche (16 1/2 horas)
produciendo un sistema de dos capas. La mezcla se dejó re-
posar durante aproximadamente 5,5 días y después se filtró
para producir un sólido blanco que se lavó dos veces con
acetona caliente, y se secó. El sólido se identificó como
10 N-[hidroxi-(4-t-butilfenoxi)fosfonometil]glicinato de eti-
lo teniendo un punto de fusión de 178-179°C y el siguiente
análisis:

Calculado: C, 54,71; H, 7,35; N, 4,25

Encontrado: C, 54,96; H, 7,07; N, 4,35

15

EJEMPLO 20

Una solución agitada de 0,02 moles de fosfito
de di(3-trifluorometilfenilo) y 0,0067 moles del trímero de
20 N-metilenglicinato de etilo en 40 ml. de benceno, se llevó
a reflujo durante 2 horas y se concentró bajo vacío para
producir un aceite. El aceite se disolvió en 50 ml. de ace-
tona y 3 ml. de agua, se llevó a reflujo durante 20 minutos
y después se enfrió durante la noche. La mezcla resultante
25 se filtró para producir 3,2 g. de un sólido blanco, identi-
ficado como N-[hidroxi(3-trifluorometilfenoxi)fosfonometil]
glicinato de etilo teniendo un punto de fusión de 181-
-182,5°C, y el siguiente análisis:

Calculado: C, 42,24; H, 4,43; N, 4,10

30 Encontrado: C, 42,23; H, 4,44; N, 4,15

1

EJEMPLO 21

A una suspensión agitada de 0,02 moles de fosfito de di(4-nitrofenilo) en 40 ml. de benceno, se le agregaron 0,02 equivalentes del trímero de N-metilenglicinato de etilo y se llevaron a reflujo durante 2 horas. Se formó un sólido. El benceno se decantó mientras estaba caliente y el sólido se lavó tres veces con porciones de 50 ml. de acetona. Al sólido restante se le agregaron 150 ml. de acetona y la mezcla de acetona se llevó a reflujo durante la noche. La mezcla de acetona se filtró en caliente para producir 2 g. de un sólido blanco identificado como N- α -hidroxi(4-nitrofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo teniendo un punto de fusión de 193-195°C y el siguiente análisis:

15 Calculado: C, 41,52; H, 4,75; N, 8,80
Encontrado: C, 41,44; H, 4,76; N, 8,80

EJEMPLO 22

20

Una solución agitada de 0,02 moles de fosfito de di(3,4-diclorofenilo) y 0,00667 moles (0,02 equivalentes) de trímero de N-metilenglicinato de etilo en 50 ml. de benceno conteniendo 3 gotas de agua, se llevó a reflujo durante 3 1/2 horas, se dejó enfriar, se agregaron 10 ml. de acetona y se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se filtró para producir un sólido, que se lavó con acetona. El sólido se diluyó en 30 ml. de benceno durante 45 minutos y se agregaron 20 ml. de acetona y se filtró. Se produjo un sólido blanco (1,2 g) identificado como N- α -hidroxi(3,4-diclorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo.

25
30

1 glicinato de etilo teniendo un punto de fusión de 190-192°C
y el siguiente análisis:

Calculado: C, 38,62; H, 4,12; N, 4,09

Encontrado: C, 38,72; H, 4,15; N, 4,12

5

EJEMPLO 23

Una solución de aproximadamente 0,008 moles de
fosfito de 1,2-fenileno y 0,00267 moles de trímero de N-me
10 tilenglicinato de etilo en 40 ml. de acetona conteniendo
1 ml. de agua, se llevó a reflujo durante la noche. Se pre-
sentaron unos cuantos cristales. La solución se enfrió, ta-
pó y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 10
días. La solución se filtró para producir 0,3 g. de un só-
15 lido blanco, identificado como N-hidroxí(2-hidroxifenoxi)-
fosfonometilglicinato de etilo teniendo un punto de fusión
de 193-194°C y el siguiente análisis:

Calculado: C, 45,68; H, 5,58; N, 4,84

Encontrado: C, 45,63; H, 5,58; N, 4,85

20

EJEMPLO 24

25 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 12, pe-
ro empleando fosfito de di(3-clorofenilo), se obtuvo N-hi-
droxi(3-clorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo con un
rendimiento de 70% como un sólido blanco teniendo un punto
de fusión de 187,5-189°C y el siguiente análisis:

Calculado: C, 42,94; H, 4,91; N, 4,55

Encontrado: C, 42,94; H, 4,94; N, 4,53

30

EJEMPLO 25

1
5
10
Siguiendo el procedimiento de los ejemplos 3 y 9, pero empleando el trímero de N-metilenglicinato de metilo, se obtiene N- $\overline{\text{L}}$ -hidroxi(fenoxi)fosfometil $\overline{\text{L}}$ glicinato de metilo con un punto de fusión de 201-203°C, con descomposición, y el siguiente análisis:

Calculado: C, 46,34; H, 5,44; P, 11,95

Encontrado: C, 46,23; H, 5,41; P, 11,79

EJEMPLO 26

15
20
Siguiendo el procedimiento del ejemplo 20, pero empleando el trímero de N-metilenglicinato de metilo, se obtiene N- $\overline{\text{L}}$ -hidroxi-(3-trifluorometilfenoxi)fosfometil $\overline{\text{L}}$ glicinato de metilo teniendo un punto de fusión de 188-190°C y el siguiente análisis:

Calculado: N, 4,28; P, 9,47

Encontrado: N, 4,36; P, 9,63

EJEMPLO 27

25
30
Se mezclaron 0,02 moles (8,4 g) de fosfito de di-(4-bromobencilo) y 0,0067 moles (1 equivalente, 2,30 g) del trímero de N-metilenglicinato de etilo, en benceno, se llevaron a reflujo durante 16 horas, se agitaron en acetona expuesta al aire, y se formó un sólido blanco que se recogió, p.f. 193°C, con descomposición. El sólido se identificó como el hemihidrato de N- $\overline{\text{L}}$ -hidroxi(4-bromobenciloxi)fosfometil $\overline{\text{L}}$ glicinato de etilo y dió el siguiente análisis:

1 Calculado: C, 38,42; H, 4,84; N, 3,73

Encontrado: C, 38,92; H, 4,66; N, 3,68

EJEMPLO 28

5

Al N-di-(4-metilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo preparado como en los ejemplos 1 a 7 (8,07 g.) se le agregaron 20 ml. de acetona y 30 ml. de agua, y la emulsión resultante se llevó a reflujo durante 20 horas y después se enfrió. La mezcla se extrajo dos veces con porciones de 16 ml. de cloroformo. La capa acuosa se concentró para producir 1,1 g. de un sólido canela. Los extractos clororofórmicos se evaporaron a sequedad y después se agregaron 130 ml. de acetona con agitación, durante 10 minutos. La suspensión resultante se filtró para producir un sólido blanco. El sólido canela se agitó en 30 ml. de acetona durante 10 minutos y se filtró para obtener un sólido blanco. La cantidad combinada del sólido blanco fue de 2,5 g. y se identificó como N-hidroxi(4-metilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo teniendo un punto de fusión de 186-188°C, y dió el siguiente análisis:

Calculado: C, 50,18; H, 6,32; N, 4,88

Encontrado: C, 50,39; H, 6,40; N, 4,79

25

EJEMPLO 29

Una solución agitada de 0,03 moles de fosfito de di(2-metilfenilo) y 0,1 moles del trímero de N-metilenglicinato de etilo en 50 ml. de benceno, se llevó a reflujo durante 3 1/2 horas y la solución bencénica se concentró a

30

1 un aceite. Al aceite se le agregaron 30 ml. de acetona y 25
ml. de agua, y la mezcla se calentó a reflujo durante la
noche. Se formaron dos capas. La capa superior se concentró,
se agregaron 50 ml. de acetona, se dejó reposar í 1/2 ho-
5 ras y después se filtró para producir 0,5 g. de un sólido.
La capa acuosa se concentró después para producir 3 g. de
un sólido blanco. Los dos sólidos se combinaron, se agrega-
ron 150 ml. de acetona y después se calentaron a ebullición
durante 5 minutos y se filtraron mientras estaban aún ca-
10 lientes, para dar 1,9 g. de un sólido blanco. El sólido blan-
co se disolvió en una mezcla de 25 ml. de agua y 50 ml. de
etanol, se concentró, y después se agregaron 15 ml. de eta-
nol y 15 ml. de acetona. La mezcla de etanol-acetona-produc-
to se filtró para dar 0,5 g. de un sólido blanco que fundió
15 a 187,5-189°C y se identificó como N-Hidroxí(2-metilfenoxi)-
fosfonometilglicinato de etilo teniendo el siguiente análi-
sis:

Calculado: C, 50,18; H, 6,32; N, 4,88

Encontrado: C, 50,35; H, 6,38; N, 4,85

20

EJEMPLO 30

Una solución agitada de 2×10^{-2} moles de fos-
fíto de di(3,4-dimetilfenilo) y 2×10^{-2} moles del trímero
25 de N-metilenglicinato de etilo en 40 ml. de benceno, se lle-
vó a reflujo durante 1 hora y se concentró después a un acei-
te. El aceite se disolvió en 40 ml. de acetona-1 ml. de
agua y se llevó a reflujo durante 18 horas. La solución se
dejó después reposar a temperatura ambiente durante 3 días.
30 La solución se concentró después a un aceite y el aceite se

1 disolvió en 120 ml. de agua hirviente. La solución se lavó
con dos porciones de 50 ml. de cloroformo. La capa acuosa
se concentró después y al aceite se le agregaron 75 ml. de
acetona. La suspensión resultante se filtró para dar 0,8 g.
5 de N-[hidroxi(3,4-dimetilfenoxi)fosfonometil]glicina sólida,
blanca: p.f. 199-200°C.

Calculado: C, 45,52; H, 5,90; N, 4,83

Encontrado: C, 45,93; H, 5,96; N, 4,98

10 EJEMPLO 31

Una solución agitada de 4×10^{-2} moles de fos-
fito de di(alfa-naftilo) y 4×10^{-2} moles del trímero de N-
-metilenglicinato de etilo en 70 ml. de benceno, se llevó a
15 reflujo durante 2 horas y después se dejó reposar. Después
de reposar a temperatura ambiente 13 días, se agregaron 20
ml. de agua y la solución se dejó reposar 20 días más. A la
solución se le agregaron 3,8 g. de ácido metansulfónico que,
por adición de 350 ml. de éter etílico, precipitó como un
20 aceite. El aceite se lavó en 3 porciones de 300 ml. de éter
etílico y después se dejó reposar bajo 300 ml. de éter etí-
lico durante 64 horas. La masa gris resultante se agitó en
200 ml. de acetona durante 15 minutos y después se filtró
para dar 0,7 g de un sólido blanco identificado como N-[hi-
25 droxi (alfa-naftoxi)fosfonometil]glicina teniendo un punto
de fusión de 200-202°C, y teniendo el siguiente análisis:

Calculado: C, 52,89; H, 4,78; N, 4,74

Encontrado: C, 52,68; H, 4,88; N, 4,68

30

EJEMPLO 32

1 Una solución agitada de $1,2 \times 10^{-2}$ moles de
N-[di(2-metoxifenoxi)fosfinilmetil]glicinato de etilo y
5 $1,2 \times 10^{-2}$ moles de agua se llevó a reflujo durante 2 días
en 35 ml. de acetona, y después se dejó reposar a tempera-
tura ambiente durante 8 días. La solución se concentró des-
pués a un aceite. El aceite se agitó en 250 ml. de acetona
durante la noche, y la suspensión resultante se filtró para
10 dar 0,3 g. de un sólido blanco identificado como N-[hidroxi-
(2-metoxifenoxi)fosfonometil]glicina teniendo un punto de
fusión de 183,5-185°C (desprendimiento de gas).

EJEMPLO 33

15 Una solución agitada de 2×10^{-2} moles de fos-
fito de di(2-clorofenilo) y 2×10^{-2} moles de trímero de
N-metilenglicinato de etilo, en 50 ml. de benceno, se llevó
a reflujo durante 2,5 horas y después se concentró a un
20 aceite. El aceite se llevó a reflujo en 35 ml. de acetona
y 10 ml. de agua durante 18 horas. A la solución se le agre-
garon 70 ml. de agua y 30 ml. de cloroformo, y la solución
de doble capa resultante se hirvió durante 15 minutos. La
solución de doble capa se dejó reposar durante 3 meses y des-
25 pués se separaron las capas. La capa acuosa se concentró a
un aceite y se colocó bajo 300 ml. de acetona. Después de
reposar 8 días, la suspensión en acetona se filtró para dar
0,8 g. de un sólido blanco identificado como N-[hidroxi(2-
-clorofenoxi)fosfonometil]glicina teniendo un punto de fu-
30 sión de 178,5-180°C.

EJEMPLO 34

1
5 Una solución agitada de 0,03 moles de fosfito de di-4-fluorofenilo y 0,01 moles de trímero de N-metilenglicinato de etilo, se llevó a reflujo en 40 ml. de benceno durante 30 minutos, después se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 1/2 horas. La solución se concentró después y se agregaron 45 ml. de acetona y 1,5 ml. de agua, y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche
10 para producir una suspensión. La suspensión se filtró para producir 3,7 g de un sólido blanco cristalino, identificado como N- α -hidroxi(4-fluorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo teniendo un punto de fusión de 201-203°C.

EJEMPLO 35

15
20 Una solución de 0,02 moles de fosfito de di(2,4-diclorofenilo) y 0,0067 moles de trímero de N-metilenglicinato de etilo disueltos en 40 ml. de benceno, se calentó a reflujo durante 20 minutos, durante cuyo tiempo se formó un sólido. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche y después se filtró para dar 4,4 g. de un sólido identificado como N- α -hidroxi(2,4-diclorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo teniendo un punto de
25 fusión de 193,5 a 195°C.

EJEMPLO 36

30 Una solución agitada de 0,03 moles de fosfito de di(4-benciloxifenilo) y 0,01 moles de trímero de N-metilenglicinato de etilo, se llevó a reflujo en 40 ml. de benceno durante 30 minutos, después se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 1/2 horas. La solución se concentró después y se agregaron 45 ml. de acetona y 1,5 ml. de agua, y se dejó reposar a temperatura ambiente durante la noche para producir una suspensión. La suspensión se filtró para producir 3,7 g de un sólido blanco cristalino, identificado como N- α -hidroxi(4-benciloxifenoxi)fosfonometilglicinato de etilo teniendo un punto de fusión de 201-203°C.

1 lenglicinato de etilo disueltos en 50 ml. de benceno, se ca
lentó a reflujo durante 1 hora y después se concentró a un
aceite. El aceite se disolvió en 50 ml. de acetona conte-
niendo aproximadamente 0,1 ml. de agua, y la solución se
5 llevó a reflujo durante 4 días y después se dejó enfriar.
La suspensión obtenida se filtró para dar un sólido blanque
cino, identificado como N[]hidroxi(4-benciloxifenoxi)fosfo
nometil[]glicinato de etilo impuro teniendo un punto de fu-
sión de 192-195°C. El sólido se hirvió dos veces con aceto-
10 na para dar una muestra pura del compuesto que tuvo un pun-
to de fusión de 197-198°C.

EJEMPLO 37

15 El éster del ejemplo 5 se disolvió en una mez-
cla de benceno-agua (9-10 en volumen) y se calentó a reflu-
jo durante 90 días. Se aisló un sólido blanco cristalino
por filtración, y tuvo un punto de fusión de 214-216°C. Es
te material se identificó como N[]hidroxi(2-metilfenoxi)fos
20 fonometil[]glicina.

EJEMPLO 38

Una solución agitada de 0,05 moles de fosfito
25 de dibencilo y 0,0167 moles de trímero de N-metilenglicina-
to de etilo en 100 ml. de benceno, se llevó a reflujo apro-
ximadamente 18 horas y se concentró bajo vacío a un aceite.
El aceite se disolvió en acetona y se añadieron oligocanti-
dades de agua y la mezcla se dejó reposar aproximadamente
30 60 días. La acetona se concentró bajo vacío para dar 7,2 g.

1 de un aceite, que se disolvió en 50 ml. de cloroformo y se
extrajo 4 veces con 30 ml. de agua. La capa acuosa se ex-
trajo 4 veces con éter, se filtró a través de arcilla, se
concentró a un aceite bajo vacío, se disolvió en etanol y
5 se agregó acetona hasta el punto de turbidez. Precipitó un
sólido durante la noche, y se recogió por filtración. El só-
lido tuvo un punto de fusión de 186-189°C con descomposi-
ción, y se identificó como el hemihidrato de N-[hidroxi(ben-
ciloxi)fosfonometil]glicina.

10

EJEMPLO 39

Se disolvieron 0,05 moles de fosfito de di-4-
-metoxifenilo y 0,0167 moles de trímero de N-metilenglicina
15 to de etilo en benceno seco, y se llevaron a reflujo duran-
te 1 hora. El análisis espectral de resonancia magnética nu-
clear indicó que se había formado la Etil-N-[di(4-metoxife-
noxi)fosfonometil]glicina. El benceno se separó bajo vacío
y el aceite resultante se disolvió en éter dietílico. Se di-
20 solvieron 4,81 g. de ácido metansulfónico en éter, y se aña-
dieron gota a gota con agitación, durante la noche. Se for-
mó un aceite y el líquido sobrenadante se decantó. Se agre-
gó éter dietílico con agitación, y se decantó de nuevo del
aceite. El aceite se disolvió en benceno y se filtró, y por
25 reposo, cristalizó un sólido blanco de la solución, y se
identificó como sal de ácido metansulfónico de N-[di(4-me-
toxifenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo teniendo un pun-
to de fusión de 109-114°C.

30

1

EJEMPLO 40

Se disolvieron 6,9 g de N-(difenoxi)fosfonometilglicinato de etilo en éter dietílico y se burbujeó ácido clorhídrico anhidro a través de la solución, durante 5 minutos. La solución se enturbió y precipitó un aceite. El líquido sobrenadante se decantó y el aceite se disolvió en cloruro de metileno y se agregó isooctano para precipitar el aceite. El líquido sobrenadante se decantó, y el exceso de isooctano se separó bajo vacío. El aceite se disolvió en cloruro de metileno, se filtró a través de arcilla, y el filtrado se separó del cloruro de metileno sobre un evaporador rotatorio, bajo vacío, para producir un aceite amarillo identificado como la sal clorhidrato de N(difenoxi)fosfonometilglicinato de etilo teniendo el siguiente análisis:

Calculado: C, 52,93; H, 5,49; N, 3,63
Encontrado: C, 52,76; H, 5,44; N, 3,82

15

20

EJEMPLO 41

Siguiendo el procedimiento general del ejemplo 39, pero empleando el fosfito apropiado y después ácido clorhídrico anhidro, se preparó la sal clorhidrato de N-(2-metil-4-clorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo. El material se lavó con una mezcla de cloroformo-éter de petróleo, se decantó, y después se lavó con 200 ml. de éter dietílico. Los lavados se combinaron y se dejaron reposar durante la noche para producir un sólido canela. El sólido canela, después de ebullición en éter dietílico, se volvió de un color crema y tuvo un punto de fusión de 92-93,5°C.

25

30

1 El sólido fue la sal clorhidrato.

EJEMPLO 42

5 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 39, se preparó la sal de ácido metansulfónico de N-(di-4-cloroben-
ciloxi)fosfonometilglicinato de etilo como un sólido con
un punto de fusión de 88-90°C.

10 Siguiendo el procedimiento de los ejemplos 1 a
7, pueden prepararse los siguientes ésteres de N-fosfome-
tilglicina:

- N-(di-4-metilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-3-nitrofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-4-clorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 15 N-(di-4-fenilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-4-carboetoxibenciloxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-4-metiltiofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-4-cloro-3-metilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-trifluorometilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 20 N-(di-4-nitrobencilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-3,4-diclorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-3-clorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(difenoxi)fosfonometilglicinato de metilo
- N-(di-3-trifluorometilfenoxi)fosfonometilglicinato de metilo
- 25 N-(di-4-bromobenciloxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-3,4-dimetilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-alfa-naftiloxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-2-clorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- N-(di-4-fluorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 30 N-(di-2,4-diclorofenoxi)fosfonometilglicinato de etilo

1 N-(di-4-benciloxifenoxi)fosfonometilglicinato de etilo

Estos compuestos son usualmente impuros debido a la presencia de 5 a 25% en peso del fenol particular empleado para preparar el fosfito. Pueden convertirse a las sales de ácido fuerte de conformidad con los ejemplos 39 a 5 42, ó pueden hidrolizarse al monoéster de la fórmula IV mediante el procedimiento de los ejemplos 30-33 y 37 y 38.

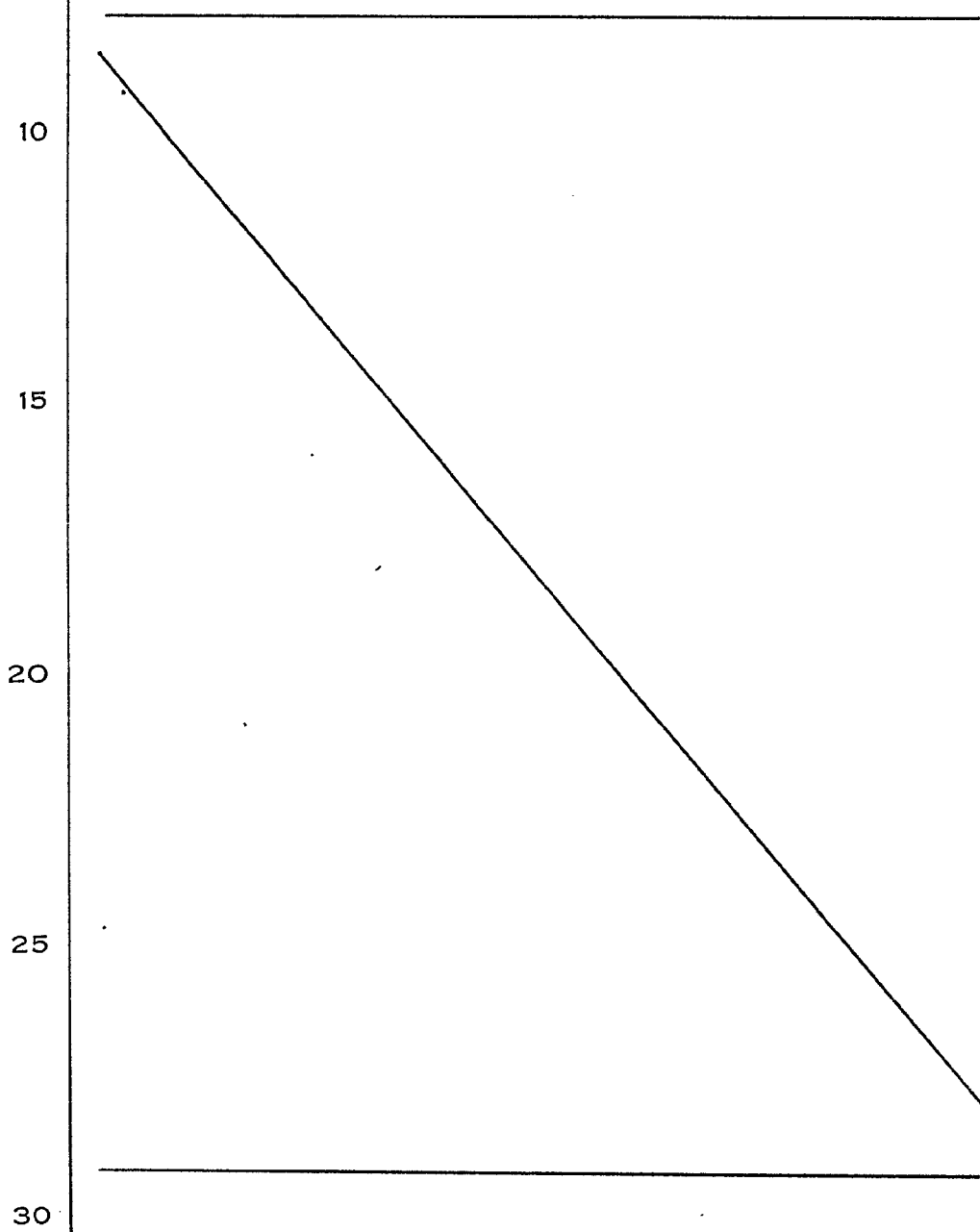
10 EJEMPLO 43

La actividad herbicida de post-emergencia de los varios compuestos de esta invención es demostrada como sigue: Los ingredientes activos se aplican en forma de aspersión a muestras de 14 ó 21 días de edad de varias especies de plantas. La suspensión, una solución en agua o de 15 solvente orgánico-agua conteniendo ingrediente activo y un agente tensioactivo (35 partes de sal de butilamina de ácido dodecibencensulfónico y 65 partes de aceite de resina condensado con óxido de etileno en la relación de 11 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de resina), se aplica 20 a las plantas en diferentes series de charolas a varios regímenes (kilogramos por hectárea) de ingrediente activo. Las plantas tratadas se colocan en un invernadero y los efectos se observan y se registran después de aproximadamente 25 4 semanas. Los datos se dan en los cuadros I, II, III y IV.

El índice de actividad herbicida de post-emergencia usado en los cuadros I, II, III y IV, es como sigue:

30

	<u>RESPUESTA DE LA PLANTA</u>	<u>INDICE</u>
1	0 a 24% de matanza	0
	25 a 49% de matanza	1
5	50 a 74% de matanza	2
	75 a 99% de matanza	3
	Matanza total	4



30 25 20 15 10 5 1

CUADRO I

* Com- puesto	Régimen Kg/Ha	Abrojo Canadiense	Ca- dillo	Hoja aterci- opelada	Don diego de día	Chual	Hierba picante	Junco de Al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Tecto- rum	Bromus Pasto de Granja
1	4,48	3	4	4	4	4	4	2	3	4	3	4
	11,2	4	4	4	4	4	3	3	4	4	4	4
2	11,2	2	1	1	2	4	2	1	2	0	0	3
3	4,48	3	4	3	4	4	4	3	3	3	4	4
4	11,2	0	5	0	2	0	4	0	0	0	0	1
5	4,48	3	3	2	3	4	2	2	3	3	1	3
	11,2	2	3	3	4	4	4	3	4	3	2	4
6	4,8	3	3	2	2	4	2	2	2	3	1	3
	11,2	3	3	3	3	4	3	1	3	3	2	4
7	5,6	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	4
	11,2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4

* Compuestos

- 1 - N-(di-4-metoxifenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 2 - N-(di-4-nitrobenciloxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 3 - N-(difenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 4 - N-(di-4-clorobenciloxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 5 - N-(di-2-metilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 6 - N-(di-4-t-butilfenoxi)fosfonometilglicinato de etilo
- 7 - N-(di-2-metoxifenoxi)fosfonometilglicinato de etilo

30 25 20 15 10 5 1

CUADRO II

* Com- puesto	Régimen Kg/Ha	Abrojo Canadiense	Ca- dillo	Hoja atercio- pelada	Don- diego de día	Chual	Hierba picante	Junco de al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Tecto- rum	Bromus Pasto de granja
1	11,2	3	3	3	2	4	3	3	3	1	3	4
2	4,48	4	4	3	3	4	4	3	3	2	3	4
3	11,2	3	-	3	3	4	4	3	3	3	3	4
	4,48	1	2	1	3	3	-	1	1	3	0	3
4	11,2	3	2	1	2	4	4	2	2	1	0	3
	5,6	2	3	2	3	3	2	2	2	4	0	3
5	11,2	2	3	2	2	2	4	2	3	4	1	4
	4,48	3	-	4	4	4	4	3	4	4	1	4
6	11,2	3	4	4	3	4	3	2	3	4	3	4
	4,48	3	4	4	3	4	4	3	4	3	1	4
7	11,2	4	4	4	4	4	4	2	3	3	3	4
	5,6	3	4	2	2	4	4	2	3	3	2	4
8	11,2	4	4	2	3	4	4	2	4	3	3	4
	5,6	2	2	1	2	2	3	2	1	1	0	3
9	11,2	2	2	2	2	2	3	2	1	1	0	3
	5,6	4	2	3	2	4	4	3	4	4	3	4
	11,2	4	3	2	2	4	4	4	3	4	4	4

30 25 20 15 10 5 1

CUADRO II (continuación)

* Com- puesto	Régimen Kg/Ha	Abrojo canadiense	Ca- dillo	Hoja atercio- pelada	Don- diego de día	Chual	Hierba picante	Junco de al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Tecto- rum	Bromus Pasto de granja
10	5,6	4	3	3	2	4	4	3	4	4	3	4
	11,2	4	3	3	3	4	4	3	4	4	3	4
11	5,6	3	2	3	2	4	4	3	4	-	3	4
	11,2	4	2	2	3	3	4	3	3	4	1	4
12	5,6	4	4	1	1	3	3	1	2	2	1	3
12	11,2	3	4	1	2	3	4	2	3	3	2	3
13	5,6	4	3	2	1	4	4	3	4	4	1	4
	11,2	4	3	3	3	3	4	3	4	4	3	4
14	5,6	4	4	4	3	4	4	3	4	4	4	4
	11,2	4	3	4	3	4	4	4	4	4	4	4
15	5,6	4	3	1	2	4	4	4	4	4	3	3
	11,2	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
16	5,6	4	4	3	4	4	3	4	4	4	3	4
	11,2	4	2	2	2	4	3	4	4	4	4	4
17	5,6	4	3	3	1	2	3	2	3	3	2	3
	11,2	4	3	4	4	2	4	3	3	3	4	3

80 25 20 15 10 5 1

CUADRO II (continuación)

* Com- puesto	Régimen Kg/Ha	Abrojo canadiense	Ca- dillo	Hoja atercio- pelada	Don- diego de día	Chual	Hierba picante	Junco de al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Bromus Tecto- rum	Pasto de granja
18	5,6	3	4	3	3	4	4	4	4	4	4	4
19	11,2	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
20	5,6	2	2	0	1	0	3	2	2	3	1	4
21	11,2	2	2	0	1	4	4	2	3	4	1	4
22	5,6	3	3	3	3	4	4	2	4	4	3	4
23	11,2	4	2	3	4	4	3	3	4	4	3	4
24	5,6	3	4	3	1	4	3	3	4	4	2	4
25	11,2	4	3	3	1	3	4	3	4	4	4	4
	5,6	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0	1
	11,2	1	2	1	1	1	2	2	2	1	1	2

1 CUADRO II
(continuación)

* Compuestos

- 5
- 1 - N-[hidroxi(4-nitrobenciloxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 2 - N-[hidroxi(fenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 3 - N-[hidroxi(4-clorobenciloxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 10
- 4 - N-[hidroxi(4-metilbenciloxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 5 - N-[hidroxi(3-nitrofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 15
- 6 - Hemihidrato de N-[hidroxi(4-metoxifenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 7 - N-[hidroxi(4-clorofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 8 - N-[hidroxi(4-fenilfenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 20
- 9 - N-[hidroxi(4-carboetoxibenciloxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 10 - Hemihidrato de N-[hidroxi(4-metiltiofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 25
- 11 - N-[hidroxi(4-cloro-3-metilfenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 12 - N-[hidroxi(4-t-butilfenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo
- 30
- 13 - N-[hidroxi(3-trifluorometilfenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo

1

CUADRO II
(continuación)

* Compuestos

5

14 - N-[hidrox*i*(4-nitrofenilfenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo15 - N-[hidrox*i*(3,4-diclorofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo10 16 - N[hidrox*i*(2-hidroxifenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo17 - N-[hidrox*i*(3-clorofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo18 - N-[hidrox*i*(fenoxi)fosfonometil]glicinato de metilo15 19 - N-[hidrox*i*(3-trifluorometilfenoxi)fosfonometil]glicinato de metilo20 - N-[hidrox*i*(4-bromobenciloxi)fosfonometil]glicinato de etilo21 - N[hidrox*i*(4-metilfenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo

20

22 - N[hidrox*i*(2-metilfenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo23 - N[hidrox*i*(4-fluorofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo25 24 - N[hidrox*i*(2,4-diclorofenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo25 - N[hidrox*i*(4-benciloxifenoxi)fosfonometil]glicinato de etilo

30

30 25 20 15 10 5 1

CUADRO III

* Com- puestos	Régimen Kg/Ha	Abrojo canadiense	Ca- dillo	Hoja atercio- pelada	Don- diego de día	Chual	Hierba picante	Junco de al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Bromus Tecto- rum	Pasto de granja
1	5,6	3	3	2	2	2	2	3	3	4	1	3
2	11,2	2	3	3	2	4	4	3	3	3	2	3
3	5,6	4	4	4	1	4	4	3	4	4	4	4
4	11,2	4	4	4	2	4	4	4	4	4	4	4
5	5,6	4	4	4	3	4	4	2	4	4	4	4
6	11,2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
7	5,6	3	3	4	2	3	3	3	3	3	4	4
8	11,2	4	4	3	3	4	4	3	4	4	4	4
9	5,6	2	3	1	2	2	2	2	1	3	1	2
10	11,2	3	3	1	2	4	4	2	3	3	0	3
11	5,6	1	1	0	2	2	0	2	1	3	1	2
12	11,2	1	2	0	2	2	2	2	1	1	1	3

1 * Compuestos

1 - N/̄hidroxi(α-naftiloxi)fosfonometil/̄glicina

2 - N/̄hidroxi(2-metoxifenoxi)fosfonometil/̄glicina

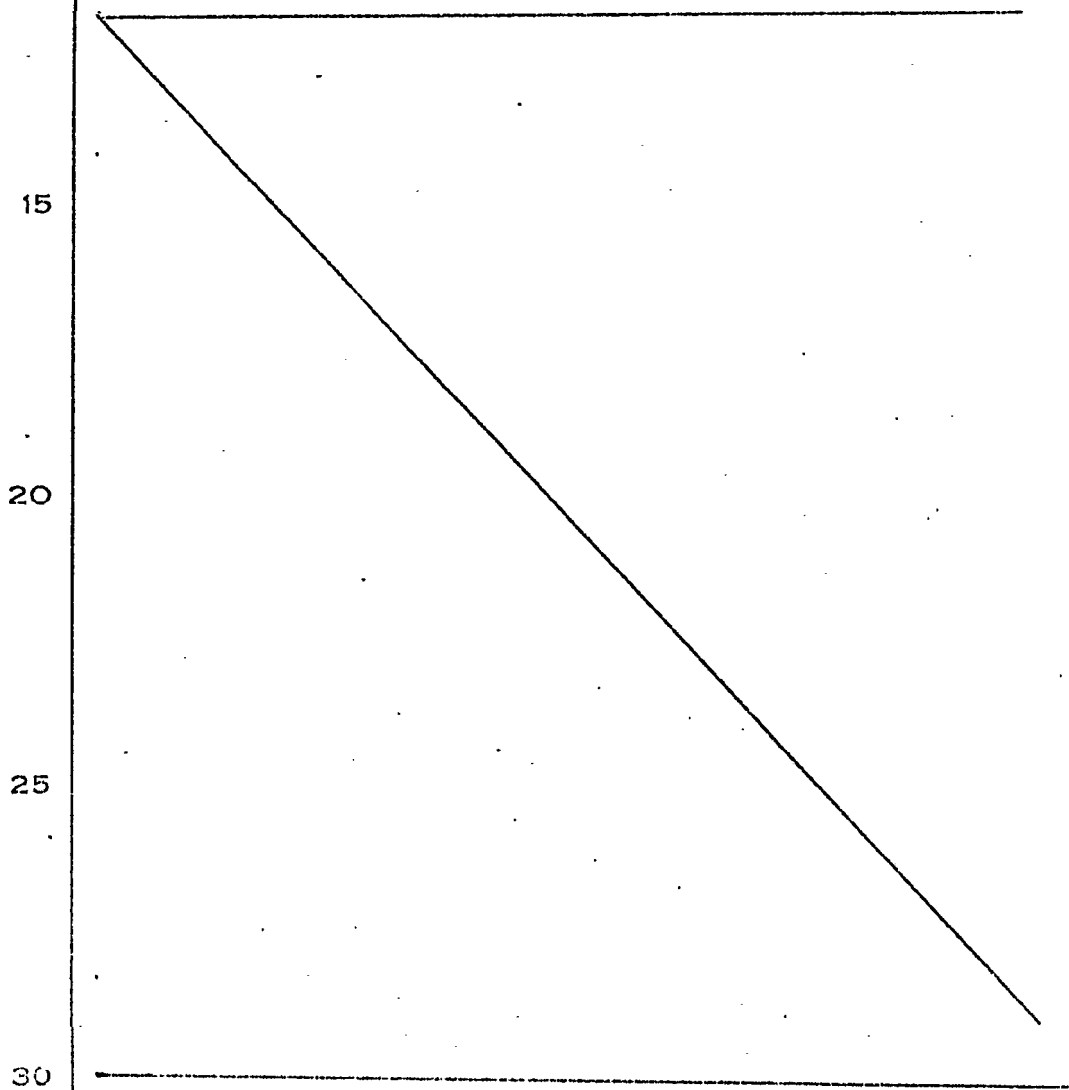
5 3 - N/̄hidroxi(2-clorofenoxi)fosfonometil/̄glicina

4 - Hemihidrato de N/̄hidroxi(fenoxi)fosfonometil/̄glicina

5 - Hidrato de N/̄hidroxi(3,4-dimetilfenoxi)fosfonometil/̄glicina

6 - N/̄hidroxi(2-metilfenoxi)fosfonometil/̄glicina

10 7 - Hemihidrato de N/̄hidroxi(benciloxi)fosfonometil/̄glicina



CUADRO IV

Com- puestos	Régimen Kg/Ha	Abrojo canadiense	Hoja atercio- pelada	Don- diego de día	Chual	Hierba picante	Junco de al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Bromus Tecto- rum	Pasto de granja
1	5,6	2	3	2	4	4	2	1	4	3	4
	11,2	2	3	2	2	4	2	3	3	2	4
2	5,6	3	3	3	4	4	3	3	4	3	4
	11,2	4	3	4	4	4	1	4	4	4	4
3	5,6	4	3	2	4	3	2	3	2	3	4
	11,2	4	3	2	4	4	2	4	4	4	4
4	5,6	1	1	1	1	2	0	0	1	0	2
	11,2	1	0	1	1	2	0	0	0	0	2

* Compuestos

- 1 - Clorhidrato de etil-N-(difenoxifosfonometil)glicina
- 2 - Clorhidrato de etil-N-[di-(4-cloro-3-metilfenoxi)fosfonometil]glicina
- 3 - Metansulfonato de etil-N-(di-4-metoxifenoxifosfonometil)glicina
- 4 - Metansulfonato de etil-N-(di-4-clorobenciloxifosfonometil)glicina

1 La preparación de compuestos representativos
adicionales de la presente invención se ilustra en los si-
guientes ejemplos ulteriores.

5 EJEMPLO 44

Se disolvieron 2,94 g (0,01 moles) de fosfito
de di(4-fluorofenilo) y 1 g. (0,0033 moles) de N-metilengli-
cinato de metilo en 100 ml. de benceno, y se calentaron a
10 reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se concentró
después por evaporación al vacío para producir N- γ -di(4-
-fluorofenoxi)fosfonometil γ glicinato de metilo como un acei-
te amarillo pálido, $n_D^{21} = 1,5248$.

15 EJEMPLO 45

Se disolvieron 3 g. (0,01 moles) de fosfito de
di(4-metoxifenilo) y 1 g. (0,0033 moles) de trímero de N-
-metilenglicinato de metilo en 50 ml. de benceno, y se ca-
20 lentaron a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se
concentró después mediante evaporación al vacío para produ-
cir 3,2 g (81%) de N- γ -di(4-metoxifenoxi)fosfonometil γ glici-
nato de metilo como un aceite amarillo pálido, $n_D^{21} =$
= 1,5489. El compuesto dió el siguiente análisis:

25 Calculado: C, 54,71%; H, 5,57%; N, 3,54%

Encontrado: C, 54,86%; H, 5,55%; N, 3,54%

EJEMPLO 46

30 Se disolvieron 4,43 g. (0,013 moles) de fosfi

1 to di(3-clorofenilo) y 1,3 g. (0,0043 moles) del trómero
de N-metilenglicinato de metilo en 100 ml. de benceno, y se
calentaron a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción
se concentró después mediante evaporación al vacío para pro
5 ducir N- \int di(3-clorofenoxi)fosfometil \int glicinato de metilo
como un aceite amarillo pálido, viscoso, $n_D^{21} = 1,5574$.

EJEMPLO 47

10 Una solución agitada de 17,8 g (0,05 moles) de
fosfito de di(2,4-6-trimetilfenilo) y 5,8 g. (0,0167 moles)
del trómero de N-metilenglicinato de etilo en 75 ml. de ben
ceno, se calentó a reflujo durante 2 horas. La solución ám
bar se concentró después a un aceite ámbar oscuro que se
15 filtró a través de celite para producir 15 g. (70%) de
N- \int di(2,4,4-trimetilfenoxi)fosfometil \int glicinato de eti
lo, $n_D^{21} = 1,5359$. El compuesto dió el siguiente análisis:
Calculado: C: 63,73% H: 7,44% N: 3,23%
Encontrado: C: 63,49% H: 7,53% N: 3,15%

20

EJEMPLO 48

Una solución agitada de 12,6 (0,03 moles) de
fosfito de di(3-metil-4-nitrofenilo) y 3 g. (0,01 moles)
25 del trómero de N-metilenglicinato de metilo en 50 ml. de
benceno, se calentó a reflujo durante 1 hora y después se
concentró a un aceite. Al aceite se le agregaron 70 ml. de
acetona húmeda, y la solución resultante se calentó a refl
jo durante 0,5 horas. La solución se mantuvo después a tem
30 peratura ambiente durante 2 días. La suspensión resultante

- 1 se filtró, y el sólido blanco obtenido se lavó con 50 ml. de acetona para producir 3,2 g. (33%) de N- $\underline{\text{L}}$ hidroxi(3-metil-4-nitrofenoxi)fosfonometil $\underline{\text{L}}$ glicinato de metilo, p.f. 191-193°C. El compuesto dió el siguiente análisis:
- 5 Calculado: C: 41,52% H: 4,75% N: 8,80%
Encontrado: C: 41,37% H: 4,73% N: 8,72%

EJEMPLO 49

- 10 Una solución bencénica de 3 g. (0,01 moles) de fosfito de di(4-metoxifenilo) y 1 g. (0,0033 moles) del trimero de N-metilenglicinato de metilo, se calentó a reflujo durante 2 horas y después se concentró a un aceite. El acei
- 15 te se disolvió en acetona húmeda, se llevó a reflujo durante 18 horas, se enfrió y se dejó reposar durante la noche. Los sólidos blancos que se formaron se recogieron por filtración y se lavaron con acetona para producir 1,2 g. de N- $\underline{\text{L}}$ hidroxi(4-metoxifenoxi)fosfonometil $\underline{\text{L}}$ glicinato de metilo, p.f. 194-196°C. El compuesto dió el siguiente análisis:
- 20 Calculado: C: 54,68% H: 5,58% N: 4,84%
Encontrado: C: 45,67% H: 5,61% N: 4,82%

EJEMPLO 50

- 25 Se dejaron reposar 2,29 g. (0,005 moles) de una solución del producto del ejemplo 46 en 50 ml. de acetona húmeda, durante 4,5 días, antes de la filtración. El sólido obtenido se lavó con 30 ml. de acetona para producir 0,85 g. (54%) de N- $\underline{\text{L}}$ hidroxi(3-clorofenoxi)fosfonometil $\underline{\text{L}}$ glicinato de metilo como un sólido color claro, p.f. 181-182°C.
- 30

1 El compuesto dió el siguiente análisis:

Calculado: C: 40,92% H: 4,43% N: 4,77%

Encontrado: C: 40,77% H: 4,41% N: 4,68%

5

EJEMPLO 51

Una solución 2,4 g. (0,0061 moles) del produc-
to del ejemplo 44 en 50 ml. de acetona húmeda, se dejó repo-

10 sar a temperatura ambiente durante 5,5 días. La suspensión
resultante se filtró, y el sólido se lavó con acetona calien-
te para producir 1 g. (62%) de N- $\overline{\text{H}}$ idroxi(3-fluorofenoxi)fos-
fonometil $\overline{\text{I}}$ glicinato de metilo como un sólido blanco, p.f.

204-205°C. El compuesto dió el siguiente análisis:

Calculado: C: 43,34% H: 4,69% N: 5,05%

15 Encontrado: C: 43,32% H: 4,72% N: 5,05%

EJEMPLO 52

Una suspensión de 4,5 g. (0,016 moles) del pro-
20 ducto del ejemplo 50, en 50 ml. de acetona y 300 ml. de
agua, se calentó a 95°C en un baño de aceite y se mantuvo
durante 80 horas. La solución ámbar resultante se concentró
a aproximadamente 40 ml., y se añadieron 300 ml. de aceto-

25 dejó reposar durante 1 hora. La mezcla se filtró después
para producir después 2,5 g. (59,5%) de N- $\overline{\text{H}}$ idroxi(3-cloro-
fenoxi)fosfonometil $\overline{\text{I}}$ glicina en la forma del monohidrato, co-
mo un sólido color crema, p.f. 178-180°C. El compuesto dió
el siguiente análisis:

30 Calculado: C: 36,32% H: 4,40% N: 4,71%

1 Encontrado: C: 36,26% H: 4,44% N: 4,72%

EJEMPLO 53

5 Una mezcla de 2,9 g. (0,01 moles) de fosfito de difenilo y 1 g. (0,0033 moles) del trímero de N-metilen glicinato de metilo, se calentó durante 10 minutos a 80°C y se enfrió a temperatura ambiente. El aceite resultante se disolvió en 45 ml. de cloroformo, y se agregaron 2 g.
10 (0,01 moles) de ácido p-nitrobencensulfónico para formar una suspensión que se llevó a reflujo durante 25 minutos y después se enfrió. Se añadieron 200 ml. de éter etílico, y la mezcla se dejó reposar durante la noche. Se filtró después para dar un sólido color crema que se disolvió en 115
15 ml. de cloroformo caliente y se concentró a 50 ml. Se agregaron 60 ml. de éter etílico, y la solución se dejó reposar durante 30 minutos. La suspensión resultante se filtró para producir 3,3 g de la sal de ácido p-nitrobencensulfónico del N-[di(fenoxi)fosfonometil]glicinato de metilo, como cristales de color crema, p.f. 137-138°C. El compuesto dió el siguiente análisis:

Calculado: C: 49,07% H: 4,27% N: 5,20%

Encontrado: C: 48,80% H: 4,23% N: 5,25%

25 EJEMPLO 54

Una solución bencénica del producto del ejemplo 1 (3 g. 0,0073 moles) se concentró y se disolvió en cloroformo (50 ml.). Se agregó una solución (90 ml) al 10% en etanol-cloroformo, de ácido p-nitrobencensulfónico (1,5 g,
30

1 0,0073 moles), seguida por adición de éter, hasta el punto
de turbidez. Los sólidos que se formaron se recogieron y se
lavaron con éter para producir 2,87 g. de la sal de ácido
p-nitrobencensulfónico del N- \lbrack di(4-metoxifenoxi)fosfonome
5 til \rceil glicinato de etilo como un sólido blanco, p.f. 71-75°C.
El compuesto dió el siguiente análisis:
Calculado: C: 49,02% H: 4,77% N: 4,57%
Encontrado: C: 49,08% H: 4,78% N: 4,63%

10

EJEMPLO 55

Una solución de 24,8 g. (0,075 moles) de fosfi
to de di(o-tolilo) y 8,63 g. (0,025 moles) del trímero de
N-metilenglicinato de metilo en 300 ml. de benceno seco, se
15 calentó a reflujo durante 2,5 horas, se enfrió y se fil-
tró. Se agregaron gota a gota 7,2 g. (0,075 moles) de una
solución en benceno/éter, de ácido metansulfónico. Los sól
dos que se formaron se recogieron mediante filtración por
succión para producir 28,7 g. (81%) de la sal de ácido me-
20 tansulfónico de N- \lbrack di-(o-toliloxi)fosfonometil \rceil glicinato
de etilo como un sólido blanco, p.f. 138-141°C. El compues-
to dió el siguiente análisis:
Calculado: C: 50,73% H: 5,96% N: 2,96%
Encontrado: C: 50,95% H: 5,99% N: 2,90%

25

EJEMPLO 56

Una solución bencénica del producto del ejem-
plo 1 (3 g., 0,0073 moles) se concentró a un aceite y se
30 disolvió en 50 ml. de cloroformo. Se agregó una solución en

1 acetona (50 ml.), de ácido oxálico (0,95 g., 0,0073 moles),
y un precipitado gelatinoso que se formó, se disolvió en
cloroformo. Se agregó éter, y se formó un sólido por evapo-
5 ración bajo una corriente de nitrógeno. El sólido se reco-
gió por filtración y se lavó con éter para producir 2,6 g
de la sal de ácido oxálico de N- $\underline{\text{di(4-metoxifenoxi)fosfono}}$
metil $\underline{\text{glicinato}}$ de etilo como un sólido blanco, p.f. 136,5-
138°C. El compuesto dió el siguiente análisis:
Calculado: C: 50,51% H: 5,25% N: 2,80%
10 Encontrado: C: 50,49% H: 5,26% N: 2,86%

EJEMPLO 57

Se agregó a una solución bencénica de ácido tr
15 cloroacético (1,2 g, 0,0073 moles) a una solución bencéni-
ca del producto del ejemplo 1 (3 g., 0,0073 moles), y la
solución resultante se agitó a temperatura ambiente durante
2 días. El solvente se separó al vacío para producir 4,1 g
(97%) de la sal de ácido tricloroacético de N- $\underline{\text{di(4-metoxi}}$
20 fenoxi) $\underline{\text{fosfonometilglicinato}}$ de etilo como un aceite amari-
llo claro, $n_D^{25} = 1,5417$.

EJEMPLO 58

25 Se añadió una solución clorofórmica de ácido
p-toluensulfónico (1,4 g. 0,0073 moles) a una solución clo-
rofórmica del producto del ejemplo 1 (3 g. 0,0073 moles),
a temperatura ambiente, y la solución resultante se agitó
durante 15 minutos. Se agregaron 25 ml. de éter dietílico
30 y 25 ml. de benceno, y después de 45 minutos se agregó

1 isooctano hasta justamente por debajo del punto de turbi-
dez. Se obtuvieron 4,2 g (98,6%) de la sal de ácido *p*-toluen
sulfónico de N-[di(4-metoxifenoxi)fosfonometil]glicinato
de etilo en la forma de monohidrato, como un aceite café
5 claro, viscoso $n_D^{25} = 1,5533$. El compuesto dió el siguiente
análisis:

Calculado: C: 52,08% H: 5,72%

Encontrado: C: 51,97% H: 5,52%

10 EJEMPLO 59

Una solución agitada de 3,2 g. (0,01 moles) de
fosfito de di(2-metoxifenilo) y 1,15 g. (0,0033 moles) del
trímero de N-metilenglicinato de etilo en 60 ml. de bence-
15 no, se llevó a reflujo durante 1,5 horas y después se con-
centró a un aceite. La mitad de la mezcla de reacción se
disolvió en 50 ml. de cloroformo. Se agregó 1 g. (0,005 mo-
les) de ácido *p*-nitrobencensulfónico, y la mezcla se llevó
a reflujo durante 2 horas. Se agregó éter etílico hasta que
20 la solución se enturbió. Después de reposar durante 3 días,
la suspensión se filtró para dar un sólido canela. Este sólido
se recrystalizó en cloroformo/éter metílico, se hir-
vió en tetracloruro de carbono/cloroformo 3:2, y se filtró
mientras estaba aún caliente. La solución caliente se con-
25 centró a 75 ml. y se dejó reposar durante la noche a tempe-
ratura ambiente. Se agregaron 300 ml. de éter etílico a la
solución, y después se filtró, después de reposar durante
30 minutos. El sólido se lavó con acetona para producir la
30 sal de ácido *p*-nitrobencensulfónico de N-[di(2-metoxifenoxi)
fosfonometil]glicinato de etilo como un sólido blanco, p.f.

1 146-147,5°C. El compuesto dió el siguiente análisis:

Calculado: C: 49,04% H: 4,74% N: 4,57%

Encontrado: C: 48,96% H: 4,74% N: 4,64%

5

EJEMPLO 60

Los compuestos preparados en los ejemplos 44-59, se probaron para su actividad herbicida de post-emergencia de conformidad con los procedimientos establecidos en el ejemplo 43. Los datos se dan en el cuadro V.

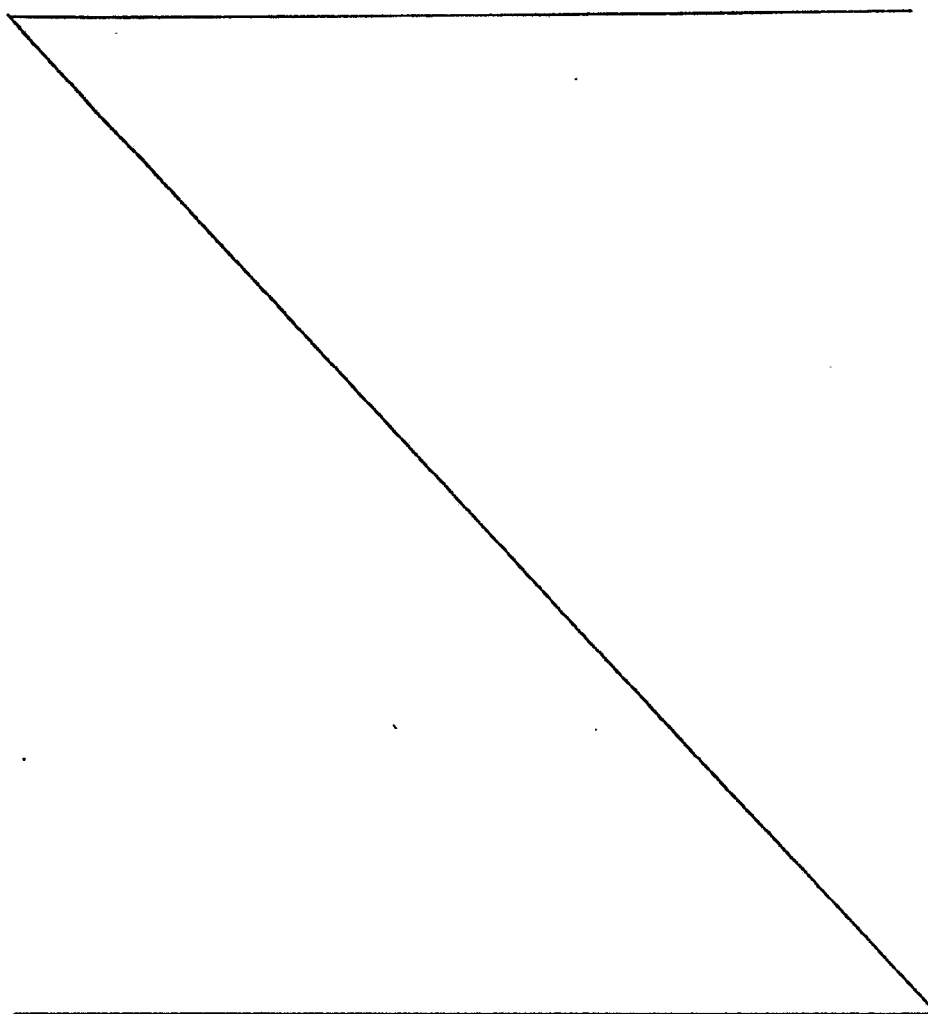
10

15

20

25

30



30 25 20 15 10 5 1

CUADRO V

* Com- puesto	Régimen Kg/Ha	Abrojo canadiense	Ca- dillo	Hoja atercio- pelada	Don- diego de dfa	Chual	Hierba picante	Junco de al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Tecto- rum	Bromus Pasto de granja
1	5,6	4	4	4	3	4	4	2	4	3	4	4
2	11,2	4	4	4	4	4	4	2	3	3	4	4
3	5,6	4	4	4	4	4	4	2	4	3	4	4
4	11,2	2	4	4	4	4	4	1	2	2	3	4
5	5,6	4	4	3	4	4	4	1	2	2	2	4
6	11,2	4	4	3	-	4	4	2	2	1	3	4
7	5,6	-	4	4	4	4	4	3	2	1	4	4
8	11,2	4	4	4	3	4	4	1	3	3	4	4
	5,6	4	3	4	3	4	4	2	4	1	3	4
	11,2	4	4	4	4	4	4	1	4	2	3	4
	5,6	4	4	4	4	4	4	3	4	3	3	4
	11,2	4	4	4	4	4	4	3	4	2	3	4

30 25 20 15 10 5 1

CUADRO V (continuación)

* Com- puesto	Régimen Kg/Ha	Abrojo canadiense	Ca- dillo	Hoja atercio- pelada	Don- diego de día	Chual	Hierba picante	Junco de al- mendra	Grami- lla	Pasto Johnson	Bromus Tecto- rum	Pasto de granja
9	5,6	4	4	4	4	4	4	3	4	1	3	4
	11,2	4	4	4	4	4	4	3	3	1	4	4
10	5,6	4	4	4	3	4	4	2	4	1	3	4
	11,2	4	4	4	4	4	4	3	4	2	4	4
11	5,6	4	4	2	4	4	4	3	4	3	4	4
	11,2	4	4	4	4	4	4	3	3	2	4	4
12	5,6	4	3	3	2	4	4	2	4	3	3	4
	11,2	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4
13	5,6	4	3	2	2	4	4	3	4	3	2	4
	11,2	3	3	2	2	4	4	2	4	3	3	4
14	5,6	4	4	4	2	4	4	3	3	4	4	4
	11,2	4	4	4	2	4	4	4	4	4	4	4
15	11,2	1	1	1	1	2	1	2	1	2	2	2
16	5,6	4	4	4	3	4	4	2	4	4	3	4
	11,2	4	4	4	3	4	4	3	4	2	4	4

CUADRO V
(continuación)

Compuestos

- 5 1 - N- $\left[\text{di}(3\text{-clorofenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de metilo}$
 2 - N- $\left[\text{di}(4\text{-fluorofenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de metilo}$
 3 - Sal de ácido p-nitrobencensulfónico de N- $\left[\text{di}(4\text{-metoxi fenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de etilo}$
 10 4 - N- $\left[\text{hidroxi}(4\text{-metoxifenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de metilo}$
 5 - N- $\left[\text{di}(4\text{-metoxifenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de metilo}$
 6 - Sal de ácido oxálico de N- $\left[\text{di}(4\text{-metoxifenoxi})\text{fosfono metil} \right] \text{glicinato de etilo}$
 15 7 - Sal de ácido p-toluensulfónico de N- $\left[\text{di}(4\text{-metoxifeno xi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de etilo}$
 8 - Sal de ácido tricloroacético de N- $\left[\text{di}(4\text{-metoxifenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de etilo}$
 9 - N- $\left[\text{hidroxi}(3\text{-clorofenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de metilo}$
 20 10 - Sal de ácido p-nitrobencensulfónico de N- $\left[\text{di}(2\text{-metoxi fenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de etilo}$
 11 - Sal de ácido p-nitrobencensulfónico de N- $\left[\text{di}(\text{fenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de metilo}$
 25 12 - Metansulfonato de N- $\left[\text{di}(o\text{-toliloxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicina to de etilo}$
 13 - N- $\left[\text{hidroxi}(3\text{-metil-4-nitrofenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicina to de metilo}$
 14 - N- $\left[\text{hidroxi}(3\text{-clorofenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicina}$
 30 15 - N- $\left[\text{di}(2,4,6\text{-trimetil})\text{fenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de etilo}$
 16 - N- $\left[\text{hidroxi}(3\text{-fluorofenoxi})\text{fosfonometil} \right] \text{glicinato de metilo}$

1 Las composiciones fitotóxicas, incluyendo con-
centrados que requieren dilución antes de la aplicación a
las plantas, de esta invención, contienen por lo menos un
ingrediente activo y un auxiliar en forma líquida o sólida.

5 Las composiciones se preparan mezclando el ingrediente acti-
vo con un auxiliar que incluye diluyentes, extendedores,
vehículos y agentes acondicionadores, para proveer composi-
ciones en la forma de sólidos en partículas finamente divi-
10 didas, pastillas, soluciones, dispersiones o emulsiones. De
tal manera, el ingrediente activo puede usarse con un auxi-
liar tal como un sólido finamente dividido, un líquido de
origen orgánico, agua, un agente humectante, un agente dis-
persante, un agente emulsificante o cualquier combinación
15 adecuada de estos. Desde el punto de vista de economía y con-
veniencia, el diluyente preferido es el agua, particular-
mente cuando el ingrediente activo es soluble en agua.

Las composiciones fitotóxicas de esta inven-
ción, particularmente líquidos, contienen preferiblemente
como agente acondicionador uno o más agentes tensioactivos
20 en cantidades suficientes para hacer fácilmente dispersa-
ble en agua o en aceite, una composición dada. La incorpora-
ción de un agente tensioactivo en las composiciones, mejora
grandemente su eficacia. Por el término "agente tensioacti-
vo" se entiende que se incluyen agentes humectantes, agen-
25 tes dispersantes, agentes de suspensión y agentes emulsifi-
cantes. Pueden usarse con igual facilidad los agentes anió-
nicos, catiónicos y no iónicos.

Los agentes humectantes preferidos son alquil-
bencen y alquilnaftalensulfonatos, alcoholes grasos sulfa-
30 tados, aminas o amidas de ácido, ésteres de ácido de cadena

1 larga de isetionato de sodio, ésteres de sulfosuccinato de
sodio, ésteres de ácido graso sulfatados o sulfonados, sul-
fonatos del petróleo, aceites vegetales sulfonados, diter-
-acetilen-glicoles, derivados polioxietilénicos de alquilfe
5 noles (particularmente isooctilfenol y nonilfenol) y deriva
dos polioxietilénicos de los monoésteres de ácido graso su-
perior de anhídrido de hexitol (v.gr. sorbitán). Los dis-
persantes preferidos son metilcelulosa, alcohol poliviníli-
co, lignin-sulfonatos de sodio, alquilnaftalensulfonatos
10 poliméricos, naftalensulfonato de sodio, bisnaftalensulfona
to de polimetileno y N-metil-N(ácido de cadena larga)-tau
ratos de sodio.

Pueden hacerse composiciones de polvo disper-
sables en agua que contengan uno o más ingredientes acti-
15 vos, un extendedor sólido inerte y una o más agentes humec
tantes y dispersantes. Los extendedores sólidos inertes son
usualmente de origen mineral, tales como las arcillas natu-
rales, tierra diatomácea y minerales sintéticos derivados
de sílice y similares. Incluyen ejemplos de tales extende-
20 dores caolinitas, arcilla de atapulgita y silicato de magne
sio sintético. Las composiciones dispersables en agua de
esta invención contienen usualmente de aproximadamente 5 a
aproximadamente 95 partes en peso de ingrediente activo, de
aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de agente humec-
25 tante, de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de agen-
te dispersante, y de 4,5 a aproximadamente 94,5 partes en
peso del extendedor inerte, todas las partes estando en pe-
so de la composición total. Cuando se requiere, pueden reem-
plazarse de aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso del ex-
30 tendedor inerte por un inhibidor de corrosión o agente an-

1 tiespumante o ambos.

Pueden prepararse suspensiones acuosas mezclan
do conjuntamente y moliendo un lodo acuoso de ingrediente
activo insoluble en agua en presencia de agentes dispersan-
5 tes, para obtener un lodo concentrado de partículas muy fi-
namente divididas. La suspensión acuosa concentrada, resul-
tante, está caracterizada por su tamaño de partícula extre-
madamente pequeño, de manera que cuando se diluye y rocía,
su cubrimiento es muy uniforme y contiene usualmente de 5
10 a aproximadamente 95 partes en peso de ingrediente activo,
de aproximadamente 0,25 a 25 partes en peso de dispersante,
y de aproximadamente 4,5 a 94,5 partes en peso de agua.

Los aceites emulsificables son usualmente so-
luciones del ingrediente activo en solventes no miscibles
15 con agua ó parcialmente miscibles con agua junto con un
agente tensioactivo. Los solventes adecuados para el ingre-
diente activo de esta invención incluyen hidrocarburos y
éteres, ésteres o cetonas no miscibles con agua. Las compo-
siciones de aceite emulsificable contienen generalmente de
20 aproximadamente 5 a 95 partes del ingrediente activo, apro-
ximadamente 1 a 50 partes de agente tensioactivo y aproxima-
damente 4 a 94 partes de solvente, todas las partes estando
en peso, con base en el peso total del aceite emulsifica-
ble.

25 Aunque las composiciones de esta invención pue-
den también contener otros aditivos, por ejemplo fertilizan-
tes, agentes fitotóxicos y reguladores del crecimiento de
las plantas, pesticidas y similares usados como auxiliares
con combinación con cualquiera de los auxiliares anterior-
30 mente descritos, se prefiere emplear las composiciones de

- 1 esta invención solas, con tratamiento secuenciales con los
otros fitotóxicos, fertilizantes y similares, para efectos
máximos. Por ejemplo, el campo podría rociarse con una com-
posición de esta invención, ya sea antes o después de ser
5 tratadas con fertilizantes, otros fitotóxicos y similares.
Las composiciones de esta invención pueden también mezclar-
se con los otros materiales, v.gr. fertilizantes, otros fi-
totóxicos, etc, y aplicarse en una sola aplicación. Los pro-
ductos químicos útiles en combinación con los ingredientes
10 activos de esta invención, ya sea simultáneamente o secuen-
cialmente, incluyen, por ejemplo, triazinas, ureas, carba-
matos, acetamidas, acetanilidas, uracilos, ácidos acéticos,
fenoles, tiolcarbamatos, triazoles, ácidos benzóicos, nitrí-
los y similares, tales como:
- 15 ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico
3-amino-1,2,4-triazol
2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
2-cloro-N,N-dialilacetamida
- 20 dietilditiocarbamato de 2-cloroalilo
N'-(4-clorofenoxi)fenil-N,N-dimetilurea
dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina
m-(3-clorofenil)carbamato de isopropilo
ácido 2,2-dicloropropiónico
- 25 N,N-diisopropiltiolcarbamato de S-2,3-dicloroalilo
ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzóico
2,6-diclorobenzonitrilo
N,N-dimetil-2,2-difenilacetamida
sal de 6,7-dihidrodipirido(1,2-a:2',1'-c)-pirazidina
- 30 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea

- 1 4,6-dinitro-o-sec-butilfenol
2-metil-4,6-dinitrofenol
N,N-dipropiltiolcarbamato de etilo
ácido 2,3,6-triclorofenilacético
- 5 5-bromo-3-isopropil-6-metiluracilo
3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea
ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético
3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilurea
1-butyl-3-(3,4-diclorofenil)-1-metilurea
- 10 ácido N-1-naftilftalámico
sal de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina
2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina
2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina
éter 2,4-diclorofenil-4-nitrofenílico
- 15 alfa, alfa, alfa-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidi
na
dipropiltiocarbamato de S-propilo
ácido 2,4-diclorofenoxiacético
N-isopropil-2-cloroacetanilida
- 20 2',6'-dietil-N-metoximetil-2-cloroacetanilida
metan-arsonato monosódico
metan-arsonato disódico
N-(1,1-dimetilpropinil)-3,5-diclorobenzamida

25 Los fertilizantes útiles en combinación con los ingredientes activos incluyen, por ejemplo, nitrato de amonio, urea, potasa y superfostato.

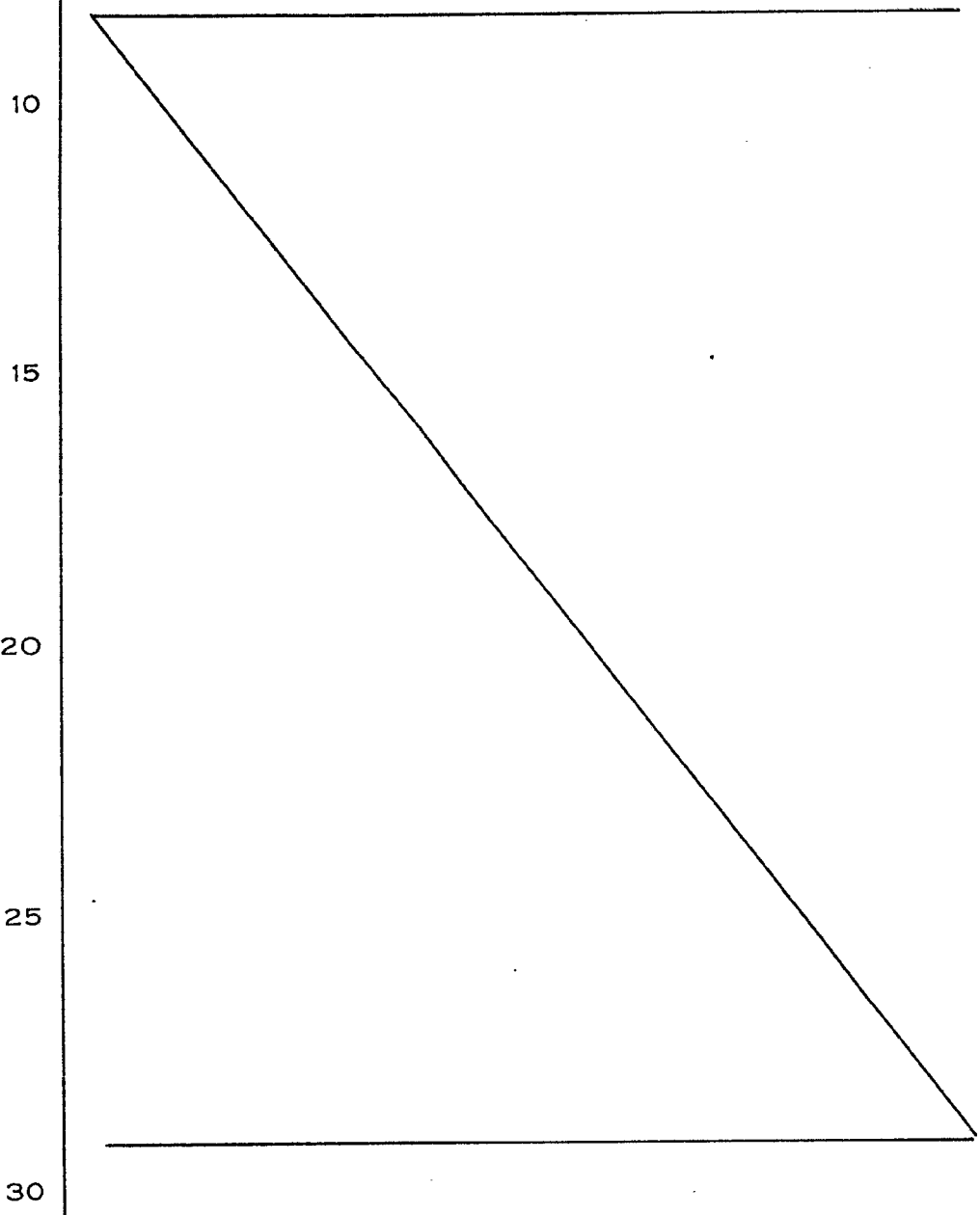
30 Cuando se opera de conformidad con la presente invención, se aplican cantidades efectivas de las glicinas a las porciones de las plantas que se encuentran por arriba del terreno. La aplicación de composiciones herbicidas lí-

1 quidas y sólidas en partículas a las porciones de las plan-
tas que se encuentran por arriba del terreno, puede reali-
zarse por métodos convencionales, v.gr. espolvoreadores de
potencia, aspersores mecánicos y manuales y espolvoreadores
5 de aspersión. Las composiciones pueden también aplicarse
desde aviones como un polvo denso o como una aspersión de-
bido a su efectividad a bajas dosis. La aplicación de com-
posiciones herbicidas a plantas acuáticas se realiza usual-
mente por aspersión de las composiciones sobre las plantas
10 acuáticas en el área en la cual se desea el control de las
plantas acuáticas.

La aplicación de una cantidad efectiva de los
compuestos de esta invención a la planta es esencial y crí-
tica para la práctica de la presente invención. La cantidad
15 exacta de ingrediente activo que va a emplearse depende de
la respuesta deseada en la planta, así como de otros facto-
res tales como la especie de planta y la etapa de desarro-
llo de la misma, y la cantidad de precipitación pluvial así
como la glicina específica empleada. En el tratamiento fo-
20 liar para el control de crecimiento vegetativo, los ingre-
dientes activos se aplican en cantidades de aproximadamen-
te 0,012 a aproximadamente 22,4 o más kilogramos por hectá-
rea. En aplicaciones para el control de plantas acuáticas,
los ingredientes activos se aplican en cantidades de aproxi-
25 madamente 0,01 partes por millón a aproximadamente 1000 par-
tes por millón, con base en el medio acuático. Una cantidad
efectiva para control fitotóxico o herbicida es aquella can-
tidad necesaria para el control global o selectivo, es de-
cir, una cantidad fitotóxica o herbicida. Se cree que todo
30 experto en la técnica puede determinar fácilmente de las

1 enseñanzas de la especificación, incluyendo los ejemplos,
el régimen de aplicación aproximado.

Aunque la invención se describe con respecto
a modificaciones específicas, los detalles de la misma no
5 deben interpretarse como limitaciones, excepto en el grado
indicado en las siguientes reivindicaciones:



1

REIVINDICACIONES

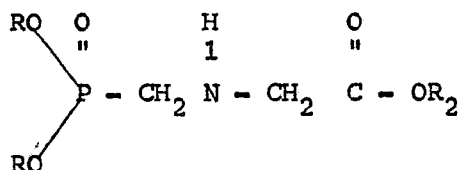
5

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:

10

1ª.- Un procedimiento para la producción de triésteres de N-fosfonometil glicina de la fórmula

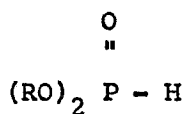
15



20

en donde R es un miembro del grupo que consiste de fenilo, bencilo, naftilo, bifenililo, benciloxifenilo y tales grupos substituidos con 1 a 3 grupos seleccionados de la clase que consiste de hidroxilo, alquilo inferior, alcoxi inferior, alquiltio inferior, trifluorometilo, carbo-alcoxi inferior, nitro y halógeno, y R₂ es un grupo alquilo inferior, caracterizado porque comprende formar una solución de un éster fosfito de la fórmula.

25

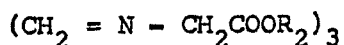


en donde R es como se definió anteriormente, y un trimero de N-metilen-glicinato de alquilo inferior de la fórmula

30

mte

1



5

en donde R_2 es como se definió anteriormente, en un solvente aprótico y calentar dicha solución a una temperatura suficientemente elevada para iniciar la reacción entre dicho fosfito y dicho trímero, y mantener la solución a dicha temperatura durante un tiempo suficiente para hacer que la reacción se complete esencialmente para producir los triésteres de N-fosfonometil-glicina.

10

2ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la relación de éster fosfito a trímero es por lo menos de 3 a 1.

15

3ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2ª, caracterizado además porque el solvente es benceno.

4ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la temperatura es de 20°C a 200°C.

20

5ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la temperatura es de 80°C a 170°C.

6ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TRIESTERES DE N-FOSFONOMETIL GLICINA.

25

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

m/c

P-

Hoja n.ºm. 64

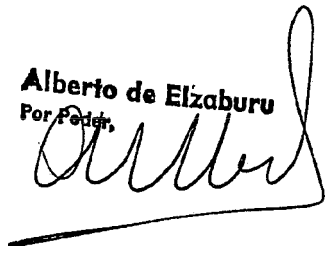
1

Esta Memoria consta de sesenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 09.DIC.1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Fedat.



ME

02127

CGD.