

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida  
conforme a lo dispuesto en el artículo  
tercero de la Ley de Patentes de 1960.

10 ES	76483	10 A1
22 FECHA DE PRESENTACION		
29-12-78		

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
866.669	3-1-78	EE.UU.

43 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE N-FOSFINIL METILGLICINA"

71 SOLICITANTE (S)

MONSANTO COMPANY (09-21-1151A SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

72 INVENTOR (ES)

John Edward Franz y Robert John Kaufman

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.575)

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir N-fosfinilmetilglicina mediante la oxidación de ácido N-fosfinilmetiliminodiacético empleando un gas que contiene oxígeno libre junto con un catalizador. Más particularmente, la presente invención se refiere a una  
5 oxidación tal que emplea un gas que contiene oxígeno libre y como catalizador, un catalizador de carbono activado o de rodio.

De conformidad con la patente de E.U.A. No. -  
3.160.632, la N-fosfinilmetilglicina puede producirse mediante la reacción de ácido clorometilfosfínico con glicina en una mezcla de reacción alcalina.  
10

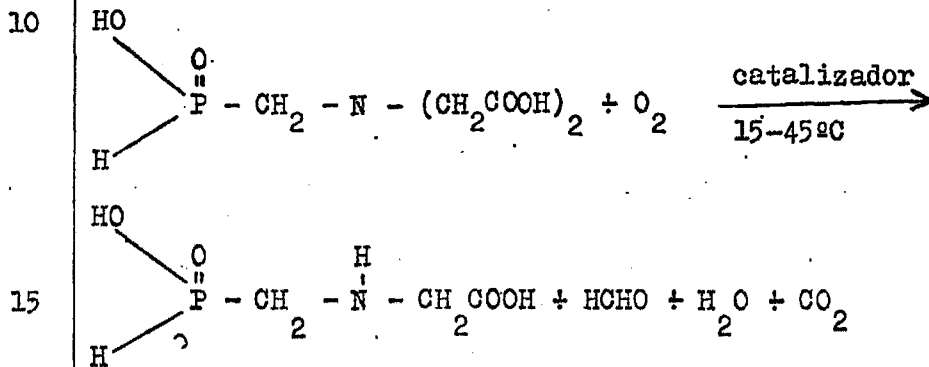
Las patentes de E.U.A. Nos. 3.950.402 y 3.969.398, describen la preparación de N-fosfonometilglicina mediante la oxidación de ácido N-fosfonometiliminodiacético con un gas que contiene oxígeno libre, en presencia de un catalizador. Los catalizadores empleados en la patente de E.U.A. No. 3.950.402 incluyen platino, paladio, rodio, iridio, rutenio, u osmio. El catalizador empleado en la patente de E.U.A. No. 3.969.398, fue carbono activado. De conformidad  
15 con estas patentes, la temperatura de reacción preferida es por lo menos de 70°C.

Se ha descubierto ahora que el ácido N-fosfinilmetiliminodiacético o una sal del mismo, pueden oxidarse a N-fosfinilmetilglicina empleando un gas que contiene oxígeno libre y un catalizador seleccionado de la clase que  
25 consiste en rodio sobre carbón vegetal activado o alúmina o carbono activado que contiene de 300 a 700 partes por millón de hierro.

30 De conformidad con el procedimiento de la inven

1 ción, se forma una mezcla de ácido N-fosfinilmetilimino-  
 diacético o su sal y el catalizador en un medio acuoso, y  
 se mantiene dicha mezcla a una temperatura de 15°C a apro-  
 ximadamente 45°C mientras se pone en contacto dicha mezcla  
 con un gas que contiene oxígeno libre, con lo cual dicho  
 5 ácido N-fosfinilmetiliminodiacético se oxida a N-fosfinil-  
 metilglicina.

Se cree que la reacción se realiza de conformi-  
 dad con la siguiente ecuación que, por simplicidad, mues-  
 tra la reacción del ácido libre:



Para conducir el procedimiento de esta invención,  
 la temperatura en la reacción puede ser de 15°C a 45°C. Se  
 prefiere, para facilidad de reacción y para obtener el me-  
 20 jor rendimiento, conducir el procedimiento a una temperatu-  
 ra de aproximadamente 20°C. Las temperaturas superiores a  
 45°C dan lugar a una multitud de subproductos y dan bajos  
 rendimientos de N-fosfinilmetilglicina que es difícil de  
 recuperar.

25 La relación de reactivos, es decir, ácido N-fos-  
 finilmetiliminodiacético y oxígeno, no es crítica. Como es  
 evidente de la ecuación anterior, para obtener buenos ren-  
 dimientos y para facilidad de recuperación del producto  
 deseado, debe emplearse por lo menos 1 mol de oxígeno por  
 30

1 -cada mol de ácido N-fosfinilmetiliminodiacético. Preferi-  
blemente, debido a la baja solubilidad de oxígeno en el  
medio de reacción, deben emplearse de 3 a aproximadamente  
10 moles de oxígeno por cada mol del ácido N-fosfinilme-  
tiliminodiacético.

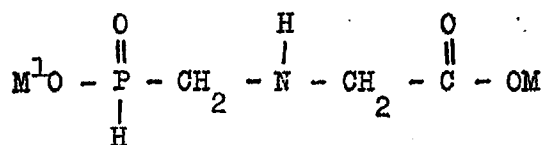
5 El procedimiento de la presente invención puede  
conducirse a presión atmosférica o superior a la atmosfé-  
rica. Se prefiere conducir el procedimiento presente a  
presión superior a la atmosférica para incrementar la can-  
10 tidad de oxígeno dispersado en el medio de reacción y ob-  
tener así un mejor contacto del oxígeno con el ácido N-fos-  
finilmetiliminodiacético. La presión a la cual se conduce  
el procedimiento presente, puede ser de 1,033 kg/cm<sup>2</sup> a  
70 kg/cm<sup>2</sup>. Se prefiere conducir el procedimiento a presio-  
nes de aproximadamente 1,033 a aproximadamente 3 kg/cm<sup>2</sup>.

15 Los catalizadores empleados en el procedimiento  
de esta invención incluyen rodio sobre carbono activado,  
rodio sobre gama-alúmina o carbono activado que contiene  
de 300 a 700 partes por millón de hierro. Si el carbón ac-  
tivado contiene menos de 300 partes por millón o más de  
20 700 partes por millón de hierro se ha encontrado que la  
oxidación deseada no se realiza con buen rendimiento.

La cantidad de catalizador empleada en el proce-  
dimiento de esta invención puede variar sobre una amplia  
25 escala. Se pueden emplear de 0,5 a 100 partes en peso de  
catalizador por cada 100 partes en peso del ácido N-fosfi-  
nilmetiliminodiacético. Se prefiere emplear el catalizador  
en cantidades de 30 a 60 partes en peso de catalizador por  
cada 100 partes en peso del ácido N-fosfinilmetiliminodi-  
30 acético.

1 El catalizador de carbono activado empleado en el procedimiento de esta invención se preparó como sigue. En un embudo de vidrio sinterizado de 600 ml, se colocaron 100 g de carbono Norit A y el embudo se llenó con ácido clorhídrico concentrado y se agitó para formar una suspen-  
 5 sión. La solución resultante se dejó reposar durante 1 hora, en cuyo momento se separó por succión el ácido clorhídrico. Este procedimiento se repitió con un tiempo de formación de suspensión de 3 horas, y de nuevo con un tiempo de formación de suspensión de 36 horas. El carbono se lavó des-  
 10 pués con 5 litros de agua hirviente (los lavados deben llegar a ser neutros) y se secó a 105°C durante 38 horas en una estufa. El rendimiento de carbono activado es de 88 g y por análisis contiene 300-700 partes por millón de hierro.

15 Los compuestos de N-fosfinilmetilglicina que pueden producirse mediante el procedimiento de esta invención son aquéllos de la fórmula



20 en donde M es hidrógeno o un catión, v.gr., metal alcalino, tal como sodio, potasio, etc., o amonio o un alcoholamónio tal como el grupo amonio derivado de mono-, di- o trialcoholaminas que contienen hasta 6 ó más átomos de carbono en el grupo alcohol, por ejemplo, mono-, di- y trimetilaminas; mono-, di- y trietilaminas; mono-, di- y tributilaminas; y mono-, di- y trihexilaminas, y M<sup>1</sup> es hidrógeno o un catión de metal alcalino.

30 El material de partida de ácido N-fosfinilmetil-

1 iminodiacético puede prepararse mediante la reacción de  
ácido iminodiacético con ácido clorometilfosfínico en pre-  
sencia de una base similarmente a las reacciones descri-  
tas en la patente de E.U.A. No. 3.160.632.

5 Las N-fosfinilmetilglicinas producidas mediante  
el procedimiento de esta invención pueden oxidarse a N-  
-fosfonometilglicina como se describe en la patente de  
E.U.A. No. 3.160.632. La N-fosfonometilglicina es útil  
como un herbicida.

10 La forma en la cual la mezcla acuosa del ácido  
N-fosfinilmetiliminodiacético se pone en contacto con el  
gas que contiene oxígeno libre y el catalizador, pueden  
variar ampliamente. Por ejemplo, la mezcla de ácido N-  
-fosfinilmetiliminodiacético puede colocarse en un reci-  
15 piente cerrado con algunos espacios libres que contienen  
un gas que contiene oxígeno libre y sacudirse vigorosamen-  
te o agitarse por sacudimiento, o el gas puede hacerse  
burbujear a través de dicha mezcla que contiene el cata-  
lizador, ya sea a través de un tubo recto o un tubo con  
un difusor fritado unido al mismo. El contacto íntimo de  
20 los reactivos puede también lograrse mediante el uso de  
un agitador de alta velocidad en el reactor. Así, el pro-  
cedimiento de esta invención requiere sólo poner en con-  
tacto activamente el gas que contiene oxígeno libre con la  
mezcla acuosa del ácido N-fosfinilmetiliminodiacético que  
25 contiene el catalizador.

30 Por el término "gas que contiene oxígeno libre"  
como se emplea en la presente memoria, se quiere dar a en-  
tender oxígeno o una mezcla gaseosa que contiene oxígeno,  
que contiene O<sub>2</sub> libre con uno o más diluyentes que no sean

1 reactivos con el oxígeno ni con los reactivos ni la N-fosfinilmetilglicina bajo las condiciones de la reacción. Son ejemplos de tales gases aire, oxígeno, oxígeno diluido con helio, argón, nitrógeno u otro gas inerte.

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

#### EJEMPLO 1

10 Una solución de 30 g de hidróxido de sodio (0,75 moles), 157,5 g de ácido N-fosfinilmetiliminodiacético (0,75 moles) y 75 g de carbono activado en 1250 ml de agua, se cargó en un autoclave de 2 litros, se sometió a una presión de 2,8 kg/cm<sup>2</sup> con oxígeno. La mezcla resultante se agitó vigorosamente durante 12 horas en cuyo punto, la  
15 reacción se completó como se determina mediante análisis de RMN de una alícuota. La mezcla de reacción se filtró para separar el carbono y la solución resultante se concentró al vacío. El sólido pastoso residual se trituró con etanol (aproximadamente 500 ml) con agitación vigorosa durante 1 hora, y después se recuperó por filtración.  
20 Este procedimiento se repitió dos veces. El secado en un desecador de vacío sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produjo la sal de sodio de N-fosfinilmetilglicina (115 g, 88,5%). Este material se redisolvió en 300 ml de agua y se acidificó con 470 ml de resina de intercambio de iones Dowex-50 (forma de ácido).  
25 La solución acuosa se concentró al vacío para producir, después de secado sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 78,9 g. (68,7%) de N-fosfinilmetilglicina, p.f. 211-213°C, que era idéntica al material preparado en la patente de E.U.A. No. 3.160.632.  
30



1

EJEMPLO 4

A una solución de 2 g de ácido N-fosfinilmetil-  
iminodiacético en 50 ml de agua destilada, se le añadieron  
2 g de rodio al 5% sobre carbono. La mezcla se sometió a  
una presión de 2,1 kg/cm<sup>2</sup> y se agitó a temperatura ambiente  
durante 18 horas. El catalizador se separó por filtración  
y el filtrado se concentró al vacío para producir un sólido  
blanco. Este se lavó con etanol y después éter para pro-  
ducir 1,2 g de N-fosfinilmetilglicina (80%) como un polvo  
blanco.

10

EJEMPLO 5

Una solución de 2,1 g de ácido N-fosfinilmetil-  
iminodiacético y 1,0 g de carbono activado en 25 ml de -  
agua, se sometió a una presión de 2,1 kg/cm<sup>2</sup> con oxígeno.  
La solución se calentó después a 60°C y se agitó durante  
4 horas. El análisis espectral de resonancia magnética nu-  
clear indicó que la reacción era completa, pero que el pro-  
ducto de reacción se contaminó con 14% de N-metil-N-fosfi-  
nilmetilglicina.

15

20

Aunque esta invención ha sido descrita con res-  
pecto a modificaciones específicas, los detalles de la mis-  
ma no deben interpretarse como limitaciones, ya que será  
evidente que puede recurrirse a diversos equivalentes, cam-  
bios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcan-  
ce de la misma y debe comprenderse que dichas realizaciones  
equivalentes se destinan a ser incluidas en la presente in-  
vención.

25

30

1

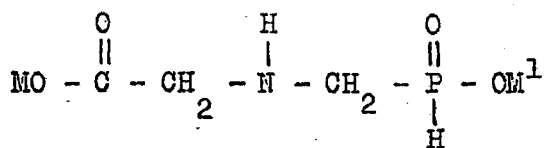
REIVINDICACIONES

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:

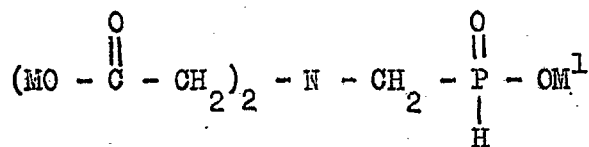
1ª.- Un procedimiento para la obtención de compuestos de N-fosfinilmetilglicina de la fórmula

10



15

en donde M es hidrógeno o un catión y M<sup>1</sup> es hidrógeno o un catión de metal alcalino, caracterizado porque comprende formar una mezcla de un compuesto de ácido N-fosfinilmetiliminodiacético de la fórmula



20

en donde M y M<sup>1</sup> son como se han definido anteriormente, con agua y un catalizador seleccionado de la clase que consiste de carbono activado que contiene de 300 a 700 partes por millón de hierro, rodio entre carbono activado y rodio sobre alúmina, mantener dicha mezcla a una temperatura de 15°C a 45°C y poner en contacto dicha mezcla con un gas que contiene oxígeno libre, con lo cual dicho ácido N-fosfinilmetiliminodiacético se oxida a dicha N-fosfinilmetilglicina.

25

30

2ª.- Un procedimiento de conformidad con la rei-

1 reivindicación 1ª, caracterizado además porque la temperatura es de 25°C a 40°C.

3ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la presión es de 1,033 a 70 kg/cm<sup>2</sup>.

5 4ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la presión es de 1,033 a 3 kg/cm<sup>2</sup>.

5ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 4ª, caracterizado además porque el catalizador es carbono activado que contiene de 300 a 700 partes por millón de hierro.

6ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 5ª, caracterizado además porque el gas que contiene oxígeno es oxígeno.

15. 7ª.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el catalizador es rodio soportado sobre carbono activado.

8ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE N-FOSFINILMETILGLICINA".

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

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

Madrid, 29.DIC.1978

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

25

30