

SZABADALMI LEÍRÁS

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(11)

194 257

B
Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 F 9/38

A bejelentés napja: (22) 1983. VIII. 29. (21) 3017/83

A bejelentés elsőbbsége: (33) US

(32) 1982. VIII. 30. 1983. II. 22.

(31) 412 624 468 223

A közzététel napja: (41)(42) 1984. VIII. 28.

Megjelent: (45) 1988. 06. 27.



Feltalálók: (72)

Felix Raymond Anthony, Richmond, California, US

Szabadalmaz: (71)

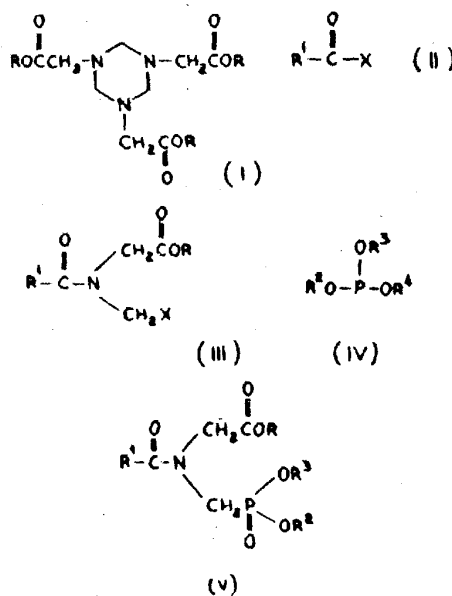
Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut, US

(54)

Eljárás N-(foszfono-metil)-glicin előállítására

(57)KIVONAT

A találmány N-(foszfono-metil)-glicin előállítására alkalmas új eljárásra vonatkozik, amely szerint (I) általános képletű 1,3,5-trikarbalkoxi-metil-hexahidro-1,3,5-triazin-származékot – a képletben R¹–4 szénatomos alkilcsoport – (II) általános képletű savhalogéniddel reagáltatunk, a képletben R¹–4 szénatomos alkilcsoport és X klór-, bróm- vagy jódatom a savhalogénid így keletkező (III) általános képletű N-karbalkoxi-metil-N-halogén-metil-amidját (IV) általános képletű foszfittal – a képletben R¹ és R³ 1–6 szénatomos alkilcsoport és R⁴ 1–6 szénatomos alkilcsoport vagy alkálifématom – hozzák reakcióba, majd a keletkező (V) általános képletű foszfonátot hidrolizálják.



A találmány tárgya eljárás N-(foszfono-metil)-glicin előállítására.

Az N-(foszfono-metil)-glicin és bizonyos sói különösen hatásosak kikelés után alkalmazható herbicidek hatóanyagaiként. A kereskedelmi forgalomban lévő herbicid készítmények szilárdak és hatóanyagként az N-(foszfono-metil)-glicin-izopropilénaminsót tartalmazták.

Az N-(foszfono-metil)-glicin számos módszerrel előállítható. Egy, a 3.160,632 számú USA szabadalmi leírásban leírt módszer szerint N-(foszfino-metil)-glicint higany(II)-kloriddal reagáltatnak vízben, a reakcióelegy forráspontján, majd ezt követően elkülönítik a termékeket. Más módszer szerint glicint foszfono-metiléznek, illetve etil-glicinátot formaldehiddel és dietil-foszfáttal reagáltatnak. Ez utóbbi módszer a 3 799 758 számú USA szabadalmi leírásban van leírva. További, N-(foszfono-metil)-glicin előállítására alkalmas eljárásokat ismertet például a 3 868 407, a 4 197 254 és a 4 199 354 számú USA szabadalmi leírás.

A technika állásához tartozik a 3 923 877 számú USA szabadalmi leírásban ismertetett eljárás, amely szerint 1,3,5-tricianometil-hexahidro-1,3,5-triazint feleslegben levő diszubsztituált foszfittal reagáltatnak $(RO_2)P(O)CH_2NHCH_2CN$ előállítására érdekében (a képletben R jelentése szénhidrogén- vagy helyettesített szénhidrogéncsoport), majd a kapott terméket hidrolizálják és így N-(foszfono-metil)-glicint állítanak elő.

Mivel az N-(foszfono-metil)-glicin és bizonyos sói herbicid hatóanyagok, ezért az ezek előállítására szolgáló új, javított eljárások értékesek.

A találmány tárgya tehát új, gazdaságos eljárás N-(foszfono-metil)-glicin előállítására, amelynek értelmében úgy járunk el, hogy

a) (I) általános képletű 1,3,5-trikarbalkoxi-metil-hexahidro-1,3,5-triazin-származékot – a képletben R 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent – legalább 3 mol (II) általános képletű savhalogeniddal reagáltatunk – a képletben X klór-, bróm- vagy jódatomot és R¹ 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent – 0 °C és 150 °C közötti hőmérsékleten, kívánt esetben közömbös szerves oldószerben, előnyösen diklór-etán jelenlétében,

b) a savhalogenid így keletkező, (III) általános képletű N-karbalkoxi-metil-N-halógen-metil-amidját – a képletben R¹, X és R a fenti jelentésű – (IV) általános képletű foszfittal reagáltatjuk – a képletben R² és R³ 1–6 szénatomos alkilcsoportot vagy alkálifém-atomot jelent – előnyösen ekvimolári mennyiségben, 0 °C és 150 °C közötti hőmérsékleten, közömbös szerves oldószerben, előnyösen toluolban vagy tetrahidrofuránban és

c) a keletkező (V) általános képletű foszfónátot – a képletben R¹, R² és R³ a fenti jelentésű – legalább 2 mol szerves sav jelenlétében, 0 °C és 200 °C közötti hőmérsékleten hidrolizáljuk és az N-(foszfono-metil)-glicint ismert módon kinyerjük.

Az a) reakciólépést előnyösen 0 °C és 150 °C, főképpen 40 °C és 110 °C, elsősorban 75 °C és 85 °C közötti hőmérsékleten valósítjuk meg. Ez a reakciólépés légköri nyomáson, valamint a légkörnél kisebb vagy nagyobb nyomáson, előnyösen légköri nyomáson játszódik le. A reakciót előnyösen oldószerben végzzük a savhalogenid miatt, ilyen az etilén-klorid, metilén-klorid, tetrahidrofurán vagy a toluol.

Három mol savhalogenidre van szükség egy mol 1,3,5-trikarbalkoxi-metil-hexahidro-1,3,5-triazinhoz. A savhalogenidet feleslegben kell használni, hogy biztosítsuk a triazinnal való teljes reakciót. Nagy feleslegben alkalmazott savhalogenid oldószerként szolgál ebben a reakciólépésben. Az oldószer vagy a savhalogenid feleslegét eltávolítjuk, hogy elkülönítsük a savhalogenid N-karbalkoxi-metil-N-klór-metil-amidját és azt nagy kitermeléssel kapjuk. Az amid azonban gyorsan hidrolizál, ezért ha elkülönítjük, közömbös légkörben kell tartani. A legelőnyösebb, ha nem használunk savhalogenid felesleget.

A b) reakciólépésben legelőnyösebben ekvimoláris mennyiségben reagáltatjuk egymással a savhalogenid N-karbalkoxi-metil-N-halógen-metil-amidját és a foszfitot. Kevésbé előnyös, ha legfeljebb 2 mol felesleget és legkevésbé előnyös, ha 10 mol felesleget alkalmazunk.

A reakció exoterm és 0 °C és 150 °C hőmérséklet-tartományban, előnyösen 40 °C és 100 °C közötti, főként pedig 75 °C és 85 °C között megy végbe.

A reakcióhoz oldószer nem szükséges, de már-már közömbös oldószer használhatunk, előnyösen 40 °C és 100 °C közötti forráspontú oldószer alkalmazunk. Ilyen oldószer az etilén-klorid, metilén-klorid, tetrahidrofurán és a toluol. A közömbös oldószer használata segíti a reakcióhő elvezetését. Az ebben a reakciólépésben használt oldószer a c) reakciólépés befejeződése után eltávolítjuk, így előnyös az olyan oldószer, amely lepárlással kinyerhető.

A (IV) általános képletű alkálifém-foszfitokat – a képletben R⁴ alkálifématom – úgy állíthatjuk elő, hogy valamely alkálifém-alkoxidot, alkálifém-hidridet vagy alkálifém-et molegyenértéknyi mennyiségű (VI) általános képletű diszubsztituált foszfittal reagáltatunk, e képletben R² és R³ jelentése a fenti. A reakció közömbös atmoszférában, így nitrogén atmoszférában végzzük.

A (IV) általános képletű alkálifém-foszfitok, a képletben R¹ és R³ jelentése a fenti és R⁴ alkálifém-atom, tautóméria miatt (VII) általános képletű szerkezetű is lehetnek.

A c) reakciólépésben 1 mol b) lépésben kapott foszfónát reakcióterméket 5 mol vízzel hidrolizálunk. A hidrolizist szerves savval, különösen hidrogén-kloriddal vagy hidrogén-bromiddal katalizáljuk. Hidrolizissal a kívánt N-(foszfono-metil)-glicint kapjuk. Előnyösen legalább 2 mol savat használunk. Az előnyös hidrogén-kloridot vagy hidrogén-bromidot tömény vagy vizes formában egyaránt használhatjuk. Az utolsó reakciólépést általában 0 °C és 200 °C, előnyösen 50 °C és 135 °C, főként 100 °C és 125 °C között valósítjuk meg.

Légköri, légkörnél kisebb vagy nagyobb nyomáson dolgozhatunk. Előnyösen légköri nyomást alkalmazunk a hidrolizisnél.

A szilárd N-(foszfono-metil)-glicint hagyományos módszerekkel nyerjük ki a c) reakciólépésben keletkező reakcióelegyből. Az illékony folyékony termékeket, így alkoholokat (metanol), kloridokat (metil-klorid), savakat (ecetsav), vizet és savfelesleget a szokásos desztillációs módszerekkel nyerhetjük ki. A kívánt N-(foszfono-metil)-glicint nagy tisztaságban kapjuk, ha izopropilalkoholban eldörzsöljük, majd szűréssel elkülönítjük.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákon mutatjuk be.

1. példa

N-karboxi-metil-N-klór-metil-acetamid előállítás (1) képletű vegyület

5,76 g (0,0167 mól) 1,3,5-trikarboxi-metil-hexahidro-1,3,5-triazint gömblombikban feloldunk 150 ml 1,2-diklór-etánban. Ezután 5,4 ml (0,074 mól) acetyl-kloridot adunk cseppenként az oldathoz. A reakcióelegyet 15 percig forraljuk visszafolyató hűtő alkalmazásával, majd csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, így N-karboxi-metil-N-klór-metil-acetamidot kapunk. A szerkezetet NMR-spekroszkópiás vizsgálat igazolta.

2. példa

0,0-Dimetil-N-karboxi-metil-N-acetyl-amino-metil-foszfónát előállítás (2) képletű vegyület

Az 1. példa szerint előállított amidot 10–12 ml toluollal felhígítjuk, majd 6,7 g (0,0515 mól) trimetil-foszfítot adunk hozzá. Az elegyet 15 percig forraljuk visszafolyató hűtő alkalmazásával, majd csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, így a kívánt terméket kapjuk. A szerkezetet NMR-spekroszkópos vizsgálat igazolta.

3. példa

N-(Foszfono-metil)-glicin előállítás (3) képletű vegyület

A 2. példa szerinti foszfónát reakciótermékhez 30 ml (0,36 mól) tömény hidrogén-kloridot adunk és az elegyet 3 órán át forraljuk visszafolyató hűtő alkalmazásával, majd csökkentett nyomáson ledesztilláljuk. A terméket 50 ml izopropilalkoholban eldörzsöljük, így 5,6 g kívánt terméket kapunk. A szerkezetet protonrezonancia-spektrummal, ^{13}C mágneses magrezonancia-spektrummal, infravörös spektrummal és folyadékkromatográfiás vizsgálat igazolta.

4. példa

0,0-Dietil-N-karboxi-metil-N-acetyl-amino-metil-foszfónát előállítás (4) képletű vegyület

3,9 g (0,035 mól) kálium-terc-butilatot gömblombikban 25 ml (molekulaszita felett szárított) tetrahidro-furánban szuszpendálunk és a szuszpenziót vízfürdőben hűtjük. Ezután 5,4 ml (0,035 mól) dietil-foszfítot adunk cseppenként 5 perc alatt, nitrogén atmoszférában az elegyhez. Az elegyet ezután jeges fürdőben lehűtjük és 6,77 g (0,035 mól), 25 ml tetrahidrofuránnal felhígított N-karboxi-metil-N-klór-metil-acetmidot adunk 15 perc alatt cseppenként hozzá. Az elegyet ezután környezeti hőmérsékletre hűtjük felmelegedni, majd 3 órán át keverjük, dekaliton átszűrjük és ledesztilláljuk. Így 9,6 g borostyánkő színű olajat kapunk. A termék szerkezetét IR-, NMR-, C-13 NMR- és tömegspektrum igazolta.

5. példa

N-(foszfono-metil)-glicin előállítás (3) képletű vegyület

6,6 g (0,022 mól) 4. példa szerint előállított vegyülethez 30 ml (0,363 mól) tömény hidrogén-kloridot adunk, az elegyet 3 órán át forraljuk visszafolyató hűtő alkalmazásával, majd ledesztilláljuk, így 4,7 g kívánt terméket kapunk barna színű, félszilárd anyag

alakjában. A termék szerkezetét H^1 , NMR, C-13 NMR- spektrummal és kromatográfiás módszerekkel igazoltuk.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás N-(foszfono-metil)-glicin előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y

a) (I) általános képletű 1,3,5-trikarboxi-metil-hexahidro-1,3,5-triazin-származékot – a képletben R általános képletű savhalogeniddel reagáltatunk – a képletben X klór-, bróm- vagy jódatomot és R^1 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent 40°C és 150°C közötti hőmérsékleten, kívánt esetben közömbös oldószer, előnyösen diklór-etán jelenlétében,

b) a savhalogenid így keletkező (III) általános képletű N-karboxi-metil-N-halogén-metil-amidját – a képletben R^1 , X és R a fenti jelentésű – (IV) általános képletű foszfittal reagáltatjuk – a képletben R^2 és R^3 1–6 szénatomos alkilcsoportot és R^3 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent – előnyösen ekvivalens mennyiségben, 40°C és 150°C közötti hőmérsékleten, közömbös szerves oldószerben, előnyösen toluolban vagy tetrahidrofuránban és

c) a keletkező (V) általános képletű foszfónátot – a képletben R^1 , R^2 és R^3 a fenti jelentésű – legalább 2 mól szerves sav jelenlétében, 40°C és 200°C közötti hőmérsékleten hidrolizáljuk és az N-(foszfono-metil)-glicint ismert módon kinyerjük. (Elsőbbsége: 1982. VIII. 30.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y kiindulási anyagként olyan (I), (II) és (IV) általános képletű vegyületeket használunk, amelyekben R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom, R^1 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, R^2 és R^3 jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport és R^4 jelentése alkilfématom. (Elsőbbsége: 1983. II. 22.)

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y kiindulási anyagként olyan (I) és (II) általános képletű vegyületeket használunk, amelyekben R és R^1 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport és X klóratom. (Elsőbbsége: 1982. VIII. 30.)

4. A 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y kiindulási anyagként olyan (I), (II) és (IV) általános képletű vegyületeket használunk, amelyekben R és R^1 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, R^2 jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, R^3 jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, R^4 jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, nátrium- vagy káliumatom és X klóratom (Elsőbbsége: 1983. II. 22.)

5. Az 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y kiindulási anyagként olyan (I), (II) és (IV) általános képletű vegyületeket használunk, amelyekben R és R^1 jelentése 1–2 szénatomos alkilcsoport, R^2 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, R^3 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, R^4 jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, nátrium- vagy káliumatom és X klóratom. (Elsőbbsége: 1982. II. 22.)

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y kiindulási anyagként olyan (I), (II) és (IV) általános képletű vegyületeket használunk, amelyekben R, R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése 1–2 szénatomos alkilcsoport és X klóratom. (Elsőbbsége: 1982. VIII. 30.)

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y kiindulási anyagként olyan (I), (II) és (IV) általános képletű vegyületeket használunk, amelyekben R, R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése 1–2 szénatomos alkilcsoport és X klóratom. (Elsőbbsége: 1982. VIII. 30.)

l e m e z v e , hogy kiindulási anyagként olyan (I), (II) és (IV) általános képletű vegyületeket használunk, amelyekben R jelentése etilcsoport, R^1 , R^2 , R^3 metilcsoport és X klóratom. (Elsőbbsége: 1982. VIII. 30.)

5

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a c) lépésben szervesen savként hidrogén-kloridot vagy hidrogén-bromidot használunk. (Elsőbbsége: 1982. VIII. 30.)

2 db rajz

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán

KÓDEX

