



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU 195418

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 N 57/20  
C 07 C 101/04

/22/ Přihlášeno 13 01 76  
/21/ /PV 216-76/  
/32//31//33/ Právo přednosti od 16 01 75  
/CI-1538/ Maďarská lidová republika

(10) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

PFLIEGEL TÓDOR dr., SERES JENŐ dr. ing., GAJÁRY ANTAL ing.,  
DARÓCZY KLÁRA a NAGY LÁJOS T. ing., BUDAPEŠT /MLR/

### (54) Způsob výroby N-fosfonometylglycinu

I

Vynález se týká nového a zlepšeného způsobu výroby N-fosfonometylglycinu.

Jednosodná a monodimetylamoniová sůl N-fosfonometylglycinu jsou známé postemergentní herbicidní prostředky s širokým spektrem účinnosti, které v dávce 1 až 2 kg/ha jsou účinné ve vojtěšce, kukuřici, ovocných sadech, v kulturních a průmyslových rostlinách atd. proti různým jednolistým, jednoletým a vytrvalým plevelům /agropyron repens, sorgum halepense, cynodon dactylon, cyperus spp., festuca arundinacea, taraxacum officinale apod./.

Uvedená sloučenina není toxická /LD<sub>50</sub> na krysách činí 9 800 mg/kg p. o./, v půdě se rychle odbourává a lze ji dobře používat také ve střídavých kulturách /Baird D. D. a kol. Proc. Annu. Calif. Weed Conf. 1972, 24, 94-102; CA. 1972, 77, 97609/. Monoisopropylamoniová sůl se ukázala u kukuřice /uzavřený systém pěstování/ účinnější proti dactylis glomerata, agropyron repens a taraxacum officinale než Paraquat /Peters R. A., a kol., Proc. N. E. Weed Sci-Soc. 1973, 27, 1-6; CA. 1973, 78, 106886/.

V literatuře jsou pro výrobu N-fosfonometylglycinu popsány následující metody:

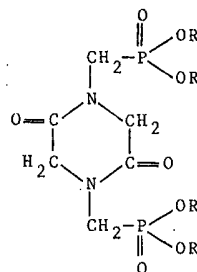
Fosfonometylace glycinu /například kyselinou chlormetylfosfonovou nebo jejími estery/, adice fosforitanů na azometiny nebo oxidace N-fosfonometylglycinu /belgický patentový spis č. 774 349/.

Podle holandské vyložené přihlášky č. 7 303 948 se vyrábí N-fosfonometylglycin desacetilací kyseliny N,N'-karboxymetylamino-metylfosfonové pomocí silné kyseliny.

Bylo zjištěno, že lze N-fosfonometylgly-

2

cin vyrábět s dobrým výtěžkem a ve velmi čistém stavu tím způsobem, že se sloučenina obecného vzorce I,



/I/

kde R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydrolyzuje za teploty varu reakční směsí kyselinou halogenvodíkovou.

Jako výchozí látky vzorce I lze použít s výhodou bis-N,N'-/O,O'-dialkylfosfonometyl/diketopiperaziny, zejména bis-N,N'-/O,O'-diethylfosfonometyl/diketopiperazinu. Jako kyseliny halogenvodíkové lze s výhodou použít kyseliny bromovodíkové.

Hydrolýzu bis-N,N'-/O,O'-dialkylfosfonometyl/diketopiperazinu lze s výhodou provádět 64%ní kyselinou bromovodíkovou za teploty varu reakční směsí. Reakční doba činí s výhodou 6 až 8 hodin.

Hydrolýza bis-N,N'-/fosfonometyl/diketopiperazinu se provádí s výhodou 52%ní vodnou kyselinou bromovodíkovou za teploty varu reakční směsí po dobu 8 hodin.

Získaný N-fosfonometylglycin lze izolovat známým způsobem. Postupuje se s výhodou tím způsobem, že se reakční směs odpaří a zbylý surový produkt vyčistí překrystalováním, s výhodou z alkoholu.

Výchozí látky obecného vzorce I jsou nové sloučeniny, jejichž převedení na N-fosfonometylglycin hydrolyzou je předmětem vynálezu.

Sloučeniny obecného vzorce I, kde R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, se vyrábějí tím způsobem, že se pro výrobu sloučenin obecného vzorce I, kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, bis-N,N'-chlormetyl/diketopiperazinu uvede v reakci s trialkylfosfotitanem obecného vzorce II,



kde R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo se pro výrobu sloučenin obecného vzorce I, kde R znamená atom vodíku, dvojsodná sůl diketopiperazinu uvede v reakci s kyselinou chlormetylfosfonovou.

Podle první varianty způsobu se k roztoku bis-N,N'-chlormetyl/diketopiperazinu v inertním organickém rozpouštědle přidá přebytek trialkylfosforitanu vzorce II v inertním organickém rozpouštědle. Alkylchlorid, vzniklý jako vedlejší produkt, se z reakční směsi odstraní pozvolným zahříváním. Reakční doba činí 16 až 20 hodin.

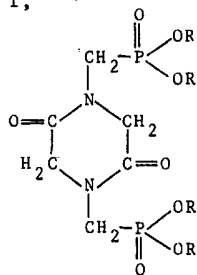
U druhé varianty se s výhodou dvojsodná sůl diketopiperazinu připraví před reakcí čerstvá a přidá k roztoku kyseliny chlormetylfosfonové v organickém rozpouštědle. Chlorid sodný vzniklý jako vedlejší produkt se z produktu vypere metanolem. Jako inertní rozpouštědlo se může použít s výhodou benzen nebo xylén.

Výroba výchozích látek je popsána v následující literatuře: bis-N,N'-chlormetyl-/diketopiperazin v Helv. Chim. Acta 5, 678, /1922/; kyselina chlormetylfosfonová v Helv. Chim. Acta 32, 1175 /1949/.

Další podrobnosti způsobu podle vynálezu vyplývají z následujících příkladů, aniž by se rozsah ochrany na ně omezoval.

#### P ř í k l a d 1

12,8 g /0,066 molu/ bis-N,N'-chlormetyl-/diketopiperazinu se suspenduje ve 200 ml xylenu a přidá se po kapkách roztok 62,4 ml /60,45 g; 0,39 molu/, triethylfosforitanu v 10 ml xylenu. Směs se postupně zahřeje na 110 °C a získá se čirý roztok. Na počátku ohřevu je vývin plynu prudký a v průběhu reakce polevuje. Zahřívání trvá až do skončení vývinu, popřípadě unikání plynu asi 16 až 18 hodin. Poté se rozpouštědlo odstraní ze směsi vakuovou destilací /teplota olejové lázně 160 °C, teplota par 80 °C za tlaku



/I/

1. Způsob výroby N-fosfonometylglycinu, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce I,

533,3 Pa/ stejně i triethylfosforitan použitý v přebytku. Zbylý olej se rozpustí v přibližně trojnásobném množství vody a vyčistí filtrací, potom se roztok odpaří ve vakuu. Získá se 23,9 g /95 %/ bis-N,N'-diethylfosfonometyl/diketopiperazinu ve formě oleje. Při stání oleje krystaluje, teplota tání 35 až 38 °C.

Analýza:

Vypočteno: CZ = 40,58; HZ = 6,81; NZ = 6,76; PZ = 14,95.

Nalezeno: CZ = 40,78; HZ = 7,20; NZ = 6,81; PZ = 14,4.

#### P ř í k l a d 2

0,46 g /0,02 molu/ kovového sodíku ve 20 ml absolutního etanolu se přidá k 1,3 g /0,01 molu/ diketopiperazinu a intenzivně se míchá. Získaná suspenze se odpaří ve vakuu k suchu a zbytek se přidá k 2,28 g /0,02 molu/ kyseliny chlormetylfosfonové rozpuštěné v 60 ml bezvodého benzenu. Takto získaná směs se udržuje 1 hodinu při teplotě varu a poté se odpaří k suchu. Získaný tuhý odparek se za studena vyjme 200 ml metanolu, nerozpouštěný podíl se odfiltruje. Získá se 2,55 g vis-N,N'-fosfonometyl/diketopiperazinu /76,1 %/. Amorfni látka se při teplotě mezi 248 až 255 °C mění v jehličky, taje při 308 až 311 °C za rozkladu a zhnědnutí.

#### P ř í k l a d 3

22,5 g /0,0543 molu/ bis-N,N'-/0,0'-diethylfosfonometyl/diketopiperazinu se zahřívá pod zpětným chladičem se 180 ml 68%ního bromovodíku 8 hodin k varu. Získaný roztok se za studena zfiltruje, potom odpaří za tlaku 10,7 až 12 kPa /teplota olejové lázně 137 až 140 °C/. K získané krystalické hmotě se přidá 60 ml bezvodého etanolu a dobře promíchá. Vypadlé krystaly se zfiltrují, promyjí 30 ml bezvodého etanolu a vysuší. Získá se 14,1 g N-fosfonometylglycinu. Výťažek 76,5 %, teplota tání 224 až 225 °C /za rozkladu/.

Analýza:

Vypočteno: CZ = 21,30; HZ = 4,42; NZ = 8,28.

Nalezeno: CZ = 21,24; HZ = 5,11; NZ = 8,35.

#### P ř í k l a d 4

3,26 g /0,01 molu/ bis-N,N'-/fosfonometyl/diketopiperazinu se zahřívá 6 hodin za varu ve 14 ml 52%ního bromovodíku. Získaný roztok se odpaří za tlaku 10,7 až 12 kPa k suchu a tuhý odparek se vyjme 50 ml bezvodého etanolu, potom zfiltruje a vysuší. Získá se 2,58 g N-fosfonometylglycinu. Výťažek 72 %, teplota tání 225 až 227 °C /za rozkladu/.

Analýza:

Vypočteno: CZ = 21,30; HZ = 4,72; NZ = 8,28.

Nalezeno: CZ = 21,27; HZ = 4,72; NZ = 8,08.

### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

kde R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydrolyzuje vodnou kyselinou halogenovodíkovou za teploty varu reakční směsi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látky obecného vzorce I používá N,N'-/0,0'-dialkylfosfonometyl/diketopiperazinu, s výhodou bis-N,N'-/0,0'-diethylfosfonometyl/diketopiperazinu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako výchozí látky obecného vzorce I používá bis-N,N'-/fosfonometyl/diketopiperazinu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený

tím, že se jako kyseliny halogenvodíkové používá kyseliny bromovodíkové.

5. Způsob podle bodů 1, 2 a 4, vyznačený tím, že se hydrolýza provádí 64%ní vodnou kyselinou bromovodíkovou zahříváním na teplo-

tu varu reakční směsi po dobu 6 až 8 hodin.

6. Způsob podle bodů 1, 3 a 4, vyznačený tím, že se hydrolýza provádí 52%ní kyselinou bromovodíkovou zahříváním na teplotu varu reakční směsi po dobu 8 hodin.