



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0151 945

Int. Cl.³

3(51) C 07 F 9/38

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F/ 222 503
(31) AA-934;AA-934

(22) 09.07.80
(32) 09.07.79;30.06.80

(44) 11.11.81
(33) HU;HU

- (71) ALKALOIDA VEGYÉSZETI GYÁR, TISZAVASVARI;HU;
(72) BREDEL, MÁRTA,DIPL-ING.;GULYÁS, IMRE;GYOEKER, ISTVÁN;ZSUPÁN, KÁLMÁN,DR.;HU;
CSORVÁSSY, ISTVÁN;SALOMON, ZOLTÁN;SOMOGYI, GÁBOR,DR.;SZENT-KIRÁLYI, ISTVÁN;HU;
TIMÁR, TIBOR;BIRO, ÉVA;FODOR, ISTVÁN,DR.;RÉPÁSI, JÁNOS,DR., DIPL-ING.;HU;
(73) ALKALOIDA VEGYÉSZETI GYÁR, TISZAVASVARI;HU;
(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-PHOSPHONOMETHYL-GLYCIN

(57)Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethylglycin durch Umsetzung von Glycin mit Formaldehyd in einem waessrig-alkalischem Medium und durch Umsetzung des hierbei gebildeten Alkalisalzes von N-Hydroxymethyl-glycin mit einem Dialkylphosphit und durch anschliessende Hydrolyse des erhaltenen Esters. N-Phosphonomethylglycin ist ein starkes Herbizid. Zur rationelleren Gestaltung der Grossproduktion, wobei ein hoher Reinheitsgrad erhalten wird, setzt man erfindungsgemass Glycin in Gegenwart eines Alkanols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Formaldehyd um, woraufhin man das erhaltene N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin in einem Medium mit einem pH-Wert von 5 bis 9 mit Dialkylphosphit umsetzt und das gebildete Dialkyl-(N-(N-hydroxymethylen-glycin)-methylen)-phosphit mit einer starken Mineralsaeure umsetzt und den gebildeten N-Phosphonomethyl-glycin-alkylester in Gegenwart einer Mineralsaeure und von Wasser hydrolysiert.

- 4 -

2 2 2 5 0 3

Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethyl-glycin

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosat).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Einige der bekanntesten Verfahren zur Herstellung des als Totalherbizid wirksamen Wirkstoffes mit breitem Wirkungsspektrum des N-Phosphonomethyl-glycins, sind die folgenden:

- a) Verfahren mit Imino-diessigsäure als Ausgangsmaterial (HU-PS Nr. 165 965, 167 343 und 172 170),
- b) Verfahren mit symmetrischen N-trisubstituierten-Triazininen als Ausgangsmaterial (DE-PS Nr. 2 659 172, 2 700 017) und

- c). Phosphonomethylierung von Glycin-Derivaten mit Chlor-methyl-phosphonsäurederivaten
(HU-PS Nr. 174 479).

Ein unmittelbarer Vorgänger des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das nach der HU-PS Nr. 173 170, nach welcher das Produkt durch Umsetzung von Glycin mit Formaldehyd in einem wäßrigen-alkalischen Medium und durch die Umsetzung des gebildeten Alkalisalzes von N-Hydroxymethyl-glycin mit einem Dialkylphosphit und durch anschließende saure Hydrolyse des erhaltenen Esters hergestellt wird. Obwohl dieses Verfahren erheblich einfacher ist, als die früheren Verfahren, kann es im Großbetrieb nur unter Schwierigkeiten durchgeführt werden. Als Nachteil des Verfahrens sei erwähnt, daß die Selektivität der Reaktion nicht befriedigend und daß das Endprodukt mit wesentlichen Mengen von Glycin und bis N,N-Phosphonomethyl-glycin verunreinigt ist. Zur Herstellung eines Produktes mit der gewünschten Reinheit muß also das Endprodukt noch gereinigt werden.

Es wurde festgestellt, daß obwohl die Analyse des nach dem genannten Verfahren erhaltenen Produktes den theoretischen Werten entspricht, das tatsächliche Produkt 26 % N,N-bis-Phosphonomethyl-glycin und 6 % Glycin neben dem gewünschten N-Phosphonomethyl-glycin enthält. Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Werte sind bei der Analyse nämlich sowohl im Fall des Produktgemisches als auch im Fall des reinen N-Phosphonomethyl-glycins einander gleich.

Die richtige Zusammensetzung des Produktgemisches wurde durch flüssigkeitschromatographische, gaschromatographische, spektroskopische und komplexometrische Titrierungsmethoden sowie durch auf Nitrosierung basierende analytische Verfahren bestimmt.

Die Untersuchungen zeigten, daß Dialkylphosphite in wäßrigem alkalischem Medium schnell zersetzt werden. In wäßrigen und alkalischen Medien bildet sich also - besonders im Großbetrieb - vor allem bis-Phosphonomethyl-glycin.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung war also die Entwicklung einer solchen Technologie für das genannte Verfahren, die auch im Großbetrieb unmittelbar ein reines Produkt ergibt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethyl-glycin durch Umsetzung von Glycin mit Formaldehyd und Dialkylphosphit und durch saure Hydrolyse des erhaltenen N-Phosphonomethyl-glycin-esters. Es ist gekennzeichnet durch die Umsetzung von Glycin mit Formaldehyd in Gegenwart eines Alkanols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, durch die Umsetzung des erhaltenen N,N-bis-Hydroxymethyl-glycins mit Dialkyl-phosphit in einem Medium mit einem pH von 5 bis 9 und durch die Umsetzung des gebildeten Dialkyl-N-(N-hydroxy-methylen-glycin)-methylen-7-phosphits mit einer starken Mineralsäure und durch Hydrolyse des erhaltenen N-phosphonomethyl-glycin-alkylesters in Gegenwart einer Mineralsäure und von Wasser.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Glycin und Formaldehyd in einem wasserfreiem Medium in Gegenwart von Alkanol ein bisher nicht bekanntes N,N-bis-Hydroxy-methyl-glycin bilden, das weiter umgesetzt werden kann, und daß die Herstellung und Verwendung dieses Produktes eine weitgehende Vermeidung von Nebenreaktionen ermöglicht.

Es wurde weiterhin erfindungsgemäß festgestellt, daß die eventuell anwesenden nukleophilen Anionen durch Dialkylphosphit unter bestimmten Umständen alkyliert werden. Das führt zu Nebenreaktionen. Diese Möglichkeit sollte also ausgeschaltet werden.

Es wurde festgestellt, daß der obige Reaktionsweg durch die Herabsetzung des Ionpotentials der Kationen günstig beeinflusst wird, wobei man dies durch eine Erhöhung der Polarität der dativen P-O-Bindung erreicht.

Es wurde erkannt, daß die Reaktion stark von dem entsprechenden pH-Wert abhängt. Die Alkylierungsnebenreaktion wird bei höheren pH-Werten mehr ermöglicht, wohingegen ein niedrigerer pH-Wert die Selektivität der Phosphonomethylierung herabsetzt.

Mit der Hilfe der obigen Erkenntnisse und praktischen Beobachtungen konnten diejenigen Reaktionsbedingungen festgelegt werden, die den oben beschriebenen Reaktionsweg ermöglichen und die unerwünschten Nebenreaktion wirksam ausschalten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens spielt das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Glycin wird in Gegenwart eines Alkanols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Formaldehyd umgesetzt, und das Reaktionsmedium soll am Anfang der Reaktion wasserfrei sein. Als Lösungsmittel kann bevorzugt Methanol oder Ethanol eingesetzt werden. Alkanol kann auch in einem Lösungsmittelgemisch verwendet werden, das Dioxan, Tetrahydrofuran, und/oder Ether mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.

Auch die Menge des Formaldehyds ist von Bedeutung. Falls man Formaldehyd, auf das Glycin berechnet, in nahezu äquivalenter Menge oder in einem leichten Überschuß ein-

setzt, reagiert ein Teil des Glycins nicht. In solchen Fällen kann das Glycin durch Kühlen des Reaktionsgemisches regeneriert werden. Bevorzugt wird Glycin durch eine Ansäuerung des Gemisches bis zum isoelektrischen Punkt des Glycins regeneriert.

Noch vorteilhafter ist es, wenn das Formaldehyd auf das Glycin bezogen, in einer größeren Menge eingesetzt wird.

Bei der Verwendung von 1,25 bis 5, vorzugsweise 1,8 bis 2,2 Moläquivalenten Formaldehyd reagiert praktisch die gesamte Menge des Glycins zu N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin. In solchen Fällen braucht Glycin aus dem Reaktionsgemisch nicht regeneriert zu werden.

Formaldehyd wird zweckmäßig aus dem Reaktionsgemisch in situ aus Paraformaldehyd gewonnen.

Zur Reaktion von N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin und Dialkylphosphit können verschiedene Basen eingesetzt werden. Der erforderliche pH-Wert kann mit Alkalihydroxyden, Alkali-alkoholaten und/oder Alkaliacetaten eingestellt werden. Als Laugen kommen besonders Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat oder noch vorteilhafter Kaliumhydroxyd, Kaliumalkoholat oder Natrium- oder Kaliumacetat-Puffer-Lösungen in Frage.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist es, vom Standpunkt der Reinheit des Produktes aus gesehen, zweckmäßig, N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin in Gegenwart von Trialkylamin oder einer anderen mit dem Dialkylphosphit ein reaktives Addukt bildenden organischen, stickstoffhaltigen Base mit dem Dialkylphosphit umzusetzen. Die Aminbase wirkt bei der Reaktion als Katalysator. Das Ammoniumion mit minimalem Ionpotential trägt nämlich dazu bei, daß Dialkylphosphit an der Reaktion teilnimmt, da es ein Le-

wis-Säure-Base-Addukt bildet. Das tertiäre Amin sichert also nicht nur die optimalen pH-Bedingungen, sondern wirkt auch auf den Reagent stimulierend.

Die stickstoffhaltige Base (Katalysator) wird bevorzugt in einer 0,5 bis 3,0 moläquivalenten Menge verwendet. Es kommen bevorzugt cyclische und offenkettige tertiäre Amine, wie z.B. Diethylanilin, N-Methyl-piperidin, N-Methyl-pyrrolidin, Triethylamin oder Trimethylamin in Frage. Im Großbetrieb verwendet man bevorzugt das leicht erhältliche relativ billige und gut regenerierbare Triethylamin in einer Menge von 0,5 bis 1,0 Moläquivalent auf das Glycin bezogen.

Als Dialkylphosphit kann jede bekannte Verbindung, z.B. Dimethylphosphit oder Diethylphosphit, eingesetzt werden.

Es wurde beobachtet, daß das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft in einer verdünnten Lösung durchgeführt werden kann.

Eine 1,1 bis 1,5 molare methanolische Lösung, auf das Glycin bezogen, hat sich als geeignet erwiesen. Glycin und Formaldehyd werden auf das Dialkylphosphit bezogen, in einer Menge von 1,1 bis 1,9 Moläquivalenten eingesetzt.

Das in der Reaktion als Zwischenprodukt gebildete, bisher nicht beschriebenes Dialkyl- $\overline{\text{N}}$ -(N-hydroxymethylen-glycin)-methylen- $\overline{\text{P}}$ -phosphit wird durch die Umsetzung mit einer starken Mineralsäure in N-Phosphonomethyl-glycin-alkylester überführt. Das Zwischenprodukt braucht nicht isoliert zu werden. N-Phosphonomethyl-glycin-alkylester kann in Gegenwart einer Mineralsäure und von Wasser durch Erhitzen in an sich bekannter Weise hydrolysiert werden.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann nach bekannten, in der organischen Chemie üblichen Verfahren erfolgen. Infolge der Selektivität der Reaktion erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches einfacher als bei den bekannten Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt gegenüber den bekannten Verfahren die folgenden technischen Vorteile:

- Die Reaktion läuft in einem methanolischen Medium bei 35 bis 60 °C schnell und eindeutig ab, ein intensives Kühlen bei der Umsetzung des Glycins mit Formaldehyd ist nicht erforderlich.
- Das Produkt hat einen hohen Reinheitsgrad von 97 bis 99 %.
- Die Reaktion kann in einer Apparatur in homogener Phase durchgeführt werden.
- Die Arbeitsgänge sind einfacher, die Reaktionszeit ist kürzer, wodurch ein kontinuierliches Verfahren ermöglicht wird.
- Das eingesetzte tertiäre Amin (Katalysator) ist regenerierbar.
- Das Verfahren ist umweltfreundlicher als die bekannten.
- Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist einfacher als bisher.
- Die Ausbeute ist hoch.

Ausführungsbeispiele:

Weitere Einzelheiten des Verfahrens können den nachfolgenden Beispielen entnommen werden.

Beispiel 1

Zu einer heißen Lösung von 500 ml wasserfreiem Methanol, 47 g Triethylamin und 30,0 g Paraformaldehyd gibt man 37,5 g Glycin. Das in dem Reaktionsgemisch gebildete N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin wird ohne Isolierung mit 55,0 g Diethylphosphit umgesetzt, und das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 1 Stunde gekocht. Zu der erhaltenen Dialkyl- $\overline{N}$ -(N-hydroxy-methylen-glycin)-methylen-7-phosphit enthaltenden Lösung gibt man 210 ml konzentrierte Salzsäure, und der gebildete N-Phosphonomethyl-glycin-ethylester wird eine 1 1/2 Stunden lang bei 115 °C zu N-Phosphonomethyl-glycin hydrolisiert. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches isoliert man 66 bis 68 g N-Phosphonomethyl-glycin in kristalliner Form.

Reinheit: über 96 %.

Analyse: $C_3H_8NO_5P$ (Molgew. 169,074)

berechnet: C 21,31 % H 4,77 % N 8,28 % P 18,32 %

gefunden: C 21,2 % H 4,8 % N 8,1 % P 18,2 %.

NMR in D_2O bei Raumtemperatur: P-CH₂ 3,12 d (J-12H_Z)
CH₂ 3,7 s

Gehalt: Nitrosierungsmethode durch Spektroskopie und

Polarographie min. 98,5 ± 0,5 %

HPLC: min. 98,2 ± 1,5 %.

Beispiel 2

Durch Verwendung von 500 ml 10 % Tetrahydrofuran enthaltendem wasserfreiem Methanol, 47,0 g Triethylamin, 30,0 g Paraformaldehyd, 37,5 g Glycin und 55,0 g Diethylphosphit erhält man nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren 65 bis 66 g N-Phosphonomethyl-glycin. Das ziemlich reine (95 %) Produkt wird in kristalliner Form isoliert.

Die Qualität des Produktes entspricht der Qualität des im Beispiel 1 erhaltenen Produktes.

Beispiel 3

Zu 500 ml wasserfreiem Ethanol gibt man 48,0 g Triethylamin und 30,6 g Paraformaldehyd. Das Gemisch wird bei Refluxtemperatur gerührt, und man gibt 37,5 g Glycin zum Gemisch. Das in dem Reaktionsgemisch gebildete N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin wird mit 69,0 g Diethylphosphit umgesetzt und das Gemisch wird 20 Minuten lang bei 80 °C gerührt. Das Gemisch wird sodann wie im Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 60 bis 62 g N-Phosphonomethyl-glycin in kristalliner Form. Die Reinheit des Produktes beträgt mehr als 98 %.

Beispiel 4

35,0 g (0,875 Mol) Natriumhydroxyd werden in 1000 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Die Lösung erwärmt sich während des LöSENS, und in die auf 35 bis 40 °C erwärmte Lösung führt man 33 g (1,10 Mol) Paraformaldehyd ein, das augenblicklich depolymerisiert. Zu der klaren Lösung gibt man 82,5 g (1,10 Mol) Glycin, und das Gemisch wird unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur tropft man 110 g (1,0 Mol) Dimethyl-phosphit dem Gemisch zu und die Lösung wird unter Reflex 60 Minuten lang gekocht. Das Gemisch wird dann auf 5 °C gekühlt, und das kristallisierte Glycin wird filtriert. Man erhält 20 g (0,267 Mol) Glycin, das wieder verwendet werden kann. Das Filtrat wird mit 330 ml (4 Mol) konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die Suspension kühlt man auf 10 °C ab, und das ausgeschiedene Salz wird bei dieser Temperatur filtriert. Nach Waschen mit Methanol erhält man 42 g reines Natriumchlorid.

Das Filtrat wird atmosphärisch destilliert, bis die innere Temperatur 113 bis 115 °C erreicht. Bei dieser Temperatur wird die Lösung unter Reflux 2 Stunden lang gekocht. Um die zurückbleibende Salzsäure zu entfernen, wird die Lösung im Vakuum destilliert und dadurch eingeengt. Zum Destillationsrückstand gibt man 150 ml Wasser. Das Produkt wird unter Kühlen und Rühren kristallisiert. Der filtrierte Stoff wird mit Methanol gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Man erhält 97,6 g N-Phosphonomethyl-glycin.

Reinheit: 98,2 %

Ausbeute: bezogen auf Dimethyl-phosphit: 56,7 %

bezogen auf Glycin: 68,1 %.

In seiner Qualität entspricht das Produkt den in den vorherigen Beispielen beschriebenen Produkten.

Beispiel 5

In 120 ml wasserfreiem Methanol löst man 50,4 g (0,9 Mol) Kaliumhydroxyd. In die erwärmte Lösung führt man 45 g (1,5 Mol) Paraformaldehyd ein, und nach der Depolymerisierung gibt man 112,6 g (1,5 Mol) Glycin zu. Das Gemisch wird auf 60 °C erbitzt, woraufhin man 110 g (1,0 Mol) Dimethylphosphit zutropft und das Gemisch unter Reflux 90 Minuten lang kocht. Das Gemisch wird auf 28 bis 30 °C gekühlt, und man gibt unter Rühren 10 ml Eisessig zu. Das ausgeschiedene Glycin wird bei 10 °C filtriert und nach Waschen mit Methanol erhält man 48 g (0,64 Mol) Glycin, das wieder eingesetzt werden kann. Zum Filtrat gibt man 330 ml (4 Mol) konzentrierte Salzsäure. Das ausgeschiedene Salz wird kalt filtriert und mit Methanol gewaschen, wobei man 37 g reines Natriumchlorid erhält.

Das Reaktionsgemisch wird nach einigen Stunden erhitzt, um die Hydrolyse zu beenden. Nach Aufarbeitung des Reaktions-

gemisches erhält man 117,9 g N-Phosphonomethyl-glycin in kristalliner Form.

Reinheit des Produktes: 97,5 %.

Beispiel 6

Man löst in 13,00 ml wasserfreiem Methanol 35,2 g (0,9 Grammatom) Metallkalium. In die erwärmte Lösung führt man 45 g (1,5 Mol) Paraformaldehyd, und nach der Depolymerisierung gibt man noch 112,6 g (1,5 Mol) Glycin zu. Das Gemisch wird auf 60 °C erhitzt, woraufhin man noch 110 g (1,0 Mol) Dimethyl-phosphit zutropft. Die Lösung wird 60 Minuten lang gekocht, dann auf 28 °C gekühlt, und man tropft unter Rühren 10 ml Eisessig zu. Das ausgeschiedene Glycin wird bei 10 °C filtriert, und man erhält nach Waschen mit Methanol 43,8 g (0,58 Mol) Glycin, das wieder eingesetzt werden kann.

Zum Filtrat gibt man 420 ml (5 Mol) konzentrierte Salzsäure. Das ausgeschiedene Salz wird kalt filtriert und mit Methanol gewaschen. Man erhält 64,8 g Kaliumchlorid. Das den N-Phosphono-methyl-glycin-ethylester enthaltende Gemisch wird bis zur Beendigung der Hydrolyse erhitzt, und das Reaktionsgemisch wird aufgearbeitet. Man erhält 124,5 g N-Phosphono-methyl-glycin in kristalliner Form. Reinheit des Produktes: 97,5 %.

Beispiel 7

Zu einer heißen Lösung von 500 ml Methanol, 98 g Kaliumacetat und 30 g Formaldehyd gibt man 37,5 g Glycin und 55 g Dimethylphosphit. Das Gemisch wird eine Stunde lang bei Siedepunkttemperatur gerührt. Das Gemisch wird abge-

kühlt, und man gibt unter Rühren 167 ml konzentrierte Salzsäure zu. Die Lösung wird 15 Minuten lang bei 5 °C gerührt. Das ausgeschiedene Salz wird filtriert. Das Gemisch wird dann wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält 54 bis 55 g N-Phosphonomethyl-glycin in einer Qualität wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 8

Man löst unter Rühren 19,5 kg (0,35 kMol) technisches Kaliumhydroxyd in 500 l wasserfreiem Methanol. Zu dieser Lösung gibt man 17,3 kg (0,58 kMol) technisches Paraformaldehyd, das nach 1 bis 2 Minuten gelöst wird. Man löst dann 43,3 kg (0,58 kMol) technisches Glycin auf, wobei die Temperatur des Systems auf 60 °C erhöht wird. Zu der so erhaltenen Lösung gibt man 42,3 kg (0,38 kMol) Dimethylphosphit, und das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde lang gekocht. Das Gemisch wird auf 28 bis 30 °C gekühlt, man gibt 7 l Eisessig zu. Das ausgeschiedene Glycin wird bei 10 °C nach der eine halbe Stunde lang dauernden Kristallisierung geschleudert, wonach das Produkt auf der Schleudermaschine mit 20 l wasserfreiem Methylalkohol gewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man 19 kg (0,25 kMol) Glycin, das erneut verwendet werden kann.

Die kalte Lösung wird unter Rühren und Kühlen mit 154 kg (1,48 kMol) einer konzentrierten wäßrigen, technischen Salzsäurelösung vernetzt. Das ausgeschiedene Kaliumchlorid wird eine halbe Stunde lang bei 10 °C kristallisiert, zentrifugiert und das Salz mit 20 l wasserfreiem Methanol auf der Schleudermaschine gewaschen. Man erhält 25,0 kg schleudernasses Kaliumchlorid (Trockensubstanzgehalt: 94 %).

Nach der Hydrolyse, die mit wäßriger Salzsäure 2,5 Stunden lang bei 110 bis 120 °C durchgeführt wurde, isoliert man das Produkt aus dem Gemisch in kristallinem Zustand.

Nach dem Trocknen erhält man 43,0 kg N-Phosphonomethyl-glycin, das 97,5 % Aktivsubstanz enthält und in kristalliner Form vorliegt.

Durch Nitrosierungsmethode: $97,8 \pm 0,5 \%$

Durch HPLC-Methode: $97,9 \pm 1,5 \%$.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von N-Phosphonomethyl-glycin durch Umsetzung von Glycin, Formaldehyd und Dialkylphosphit und anschließende saure Hydrolyse des erhaltenen N-Phosphonomethyl-glycin-esters, gekennzeichnet dadurch, daß man Glycin in Gegenwart eines Alkanols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Formaldehyd umsetzt und das erhaltene N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin in einem Medium mit einem pH von 5 bis 9 mit Dialkylphosphit umsetzt und das gebildete Dialkyl- $\overline{\text{N}}$ -(N-hydroxymethylen-glycin)-methylen-7-phosphit mit einer starken Mineralsäure umsetzt und den gebildeten N-Phosphonomethyl-glycin-alkylester in Gegenwart einer Mineralsäure und von Wasser hydrolysiert.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen Ethanol oder Methanol verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man den Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in einem aus Dioxan, Tetrahydrofuran und/oder Ether mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Lösungsmittelgemisch verwendet.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man Glycin mit 1,25 bis 5 Moläquivalenten, vorzugsweise mit 1,8 bis 2,2 Moläquivalenten Formaldehyd, auf das Glycin bezogen, umsetzt.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Glycin mit in dem Reaktionsgemisch aus Paraformaldehyd in situ freisetzenden Formaldehyd umsetzt.

6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin in Gegenwart von Trialkylamin oder einer anderen organischen, stickstoffhaltigen Base als Katalysator, die mit Dialkylphosphit ein reaktives Addukt bildet, mit Dialkylphosphit umsetzt.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß man die stickstoffhaltige Base in einer Menge von 0,5 bis 3 Moläquivalenten, auf das Glycin bezogen, verwendet.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man N,N-bis-Hydroxymethyl-glycin in Gegenwart von Alkalihydroxyd, Alkalialkoholat und/oder Alkaliacetat mit Dialkylphosphit umsetzt.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Glycin und Formaldehyd in einer Menge von 1,1 bis 1,9 Moläquivalenten, auf das Dialkylphosphit bezogen, verwendet und das unreaktierte Glycin am Ende der Synthese vorzugsweise durch Ansäuerung des Reaktionsgemisches bis zum isoelektrischen Punkt des Glycins unter Kühlen aus dem Reaktionsgemisch regeneriert.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktion in einer 1,1 bis 1,5 molaren methanolischen Lösung, auf das Glycin bezogen, durchführt.