

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89273

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.03.1973 (P. 161408)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.1974

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

MKP C07f 9/38

Int. Cl.² C07F 9/38

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Monsato Company, St. Louis (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania N-fosfonometyloglicyny ewentualnie w postaci soli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N-fosfonometyloglicyny o wzorze 1 ewentualnie w postaci soli na drodze hydrolizy, w środowisku mocnego kwasu.

Znany sposób wytwarzania N-fosfonometyloglicyny polega na poddaniu reakcji kwasu chlorometylofosfonowego z glicyną. Jednakże jako produkt otrzymuje się w dużej mierze związek trójpodstawiony przy atomie azotu, co obniża wydajność reakcji.

Znany z bułgarskiego opisu patentowego nr 18585 sposób wytwarzania N-fosfonometyloglicyny polega na utlenianiu N-fosfinometyloglicyny chlorkiem miedziowym, który ulega redukcji do chlorku miedziowego. Wadą tego sposobu jest niska wydajność oraz zanieczyszczanie środowiska towarzyszące rozkładowi soli miedziowej.

Sposób wytwarzania N-fosfonometyloglicyny o wzorze 1 według wynalazku polega na działaniu na N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicynę o wzorze 2, w temperaturze 70—200° mocnym kwasem o wartości pKa poniżej 2,2, przy czym następuje hydroliza N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny do N-fosfonometyloglicyny i innych produktów rozkładu. Przebieg reakcji ilustruje schemat. Mieszaninę reakcyjną w celu wytrącenia N-fosfonometyloglicyny rozcieńcza się wodą i miesza-
jącym się z wodą rozpuszczalnikiem organicznym.

2

Reakcję N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny z mocnym kwasem można prowadzić w różny sposób, np. przez zmieszanie reagentów w naczyniu i ogrzanie mieszaniny do temperatury reakcji. Można też dodawać N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicynę do mocnego kwasu, ogrzanego do temperatury reakcji. Proces można prowadzić również w ogrzewanym reaktorze rurowym.

Jak wspomniano w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku temperatura reakcji może wahać się w granicach 70—200°C, a nawet może być wyższa. Dla łatwiejszego przebiegu reakcji i w celu uzyskania najlepszej wydajności produktu proces prowadzi się korzystnie w temperaturze 80—150°C. Czas reakcji nie jest ograniczony do wąskiego zakresu i może zmieniać się od 1 minuty do 40 i więcej godzin. Dla fachowca jest oczywiste, że wydajność produktu zmienia się zależnie od czasu i temperatury reakcji, np. krótszy czas reakcji stosuje się przy wyższej temperaturze, a w temperaturze niższej potrzebny jest dłuższy czas reakcji.

Stosunek ilości mocnego kwasu do ilości N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny nie ma istotnego znaczenia i może wahać się od 1 części wagowej N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny na 100 części wagowych kwasu do 3 części N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny na 1 część kwasu. Jednakże dla ułatwienia przebiegu reakcji i odzyskiwania produktu oraz poprawienia

ekonomiki procesu korzystnie stosuje się N-fosfonometylo-N-metylokarboksylglicynę w ilości powyżej 1 części wagowej na 3 części wagowe mocnego kwasu.

Do mocnych kwasów stosowanych w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku należą kwasy o wartości pKa poniżej 2,2. Korzystnie stosuje się kwasy o wartości pKa poniżej 1,5, a najkorzystniej o wartości pKa 1,0 lub mniej. Jako mocne kwasy stosuje się np. kwas siarkowy, dymiący kwas siarkowy, kwas bromowodorowy, kwas solny, kwas jodowodorowy, kwas fosforowy, kwas trójfluorooctowy, kwas dwuchlorooctowy, kwas jodowy, kwas aulfonowy, kwas fosforowy, kwas siarkowy, kwas chlorosulfonowy, kwas trójchlorooctowy, kwas pirofosforowy, trójtlenek siarki itp.

Jeśli stosuje się kwas siarkowy, jego stężenie może wynosić 20—60% dymiącego kwasu siarkowego lub nawet może to być trójtlenek siarki. Dla uzyskania najlepszych wyników korzystnie stosuje się 5% dymiący kwas siarkowy.

Dla ułatwienia i ze względów ekonomicznych zazwyczaj proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Można też stosować ciśnienie wyższe lub niższe. Wyjściowy związek, N-fosfonometylo-N-metylokarboksylglicynę wytwarza się w znany sposób, np. poddając reakcji formaldehyd, chlorowodorek kwasu aminodwuoctowego i kwas ortofosforowy w obecności kwasu solnego. Zgodnie ze sposobem według wynalazku można stosować jako wyjściowy związek surowy produkt otrzymany w wyniku opisanej reakcji, bądź też można stosować N-fosfonometylo-N-metylokarboksylglicynę oddzieloną z mieszaniny reakcyjnej.

Jako organiczny rozpuszczalnik, używamy do wydzielania produktu otrzymanego sposobem według wynalazku stosuje się mieszające się z wodą rozpuszczalniki organiczne np. alkohole, takie jak metanol, etanol, izopropanol, butanol itp., dioksan i inne rozpuszczalne w wodzie związki heterocykliczne, kwasy karboksylowe, takie jak kwas octowy, kwas propinowy itp., ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon itp., glikole i poliglikole, np. glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol dwuetylenowy, 2-metoksyetanol, 2-dwumetoksyetanol, glicerynę itp. Dla fachowca oczywiste jest, że do wydzielania produktu można stosować wiele innych rozpuszczalników organicznych, mieszających się z wodą.

Związki, otrzymywane sposobem według wynalazku, wykazują działanie chwastobójcze.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach, w których jeśli nie wskazano inaczej, wszystkie części podano jako części wagowe.

Przykład I. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym umieszcza się 150 g 5% dymiącego kwasu siarkowego i ogrzewa do temperatury 90°C. Do dymiącego kwasu siarkowego dodaje się w ciągu 1 godziny 70 g N-fosfonometylo-N-metylokarboksylglicyny. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C. Po upływie tego czasu widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wskazuje, że w mieszaninie nie ma już N-

-fosfonometylo-N-metylokarboksylglicyny. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się w temperaturze 50°C 200 ml wody, a następnie destyluje się pod ciśnieniem 43,18—45,72 mm Hg do osiągnięcia temperatury 100°C. Pozostałość, z której odpędzono rozpuszczalnik, chłodzi się do temperatury 30°C i dodaje się 375 ml 80% izopropanolu. Roztwór oziębia się w ciągu 2 godzin i odsąca. Placpek filtracyjny przemywa się 80% izopropanolem, 50 ml wody i suszy otrzymując 35 g N-fosfonometyloglicyny o czystości 93,5%. Przesącz i ciecz z przemywania łączy się i odpęda pod ciśnieniem 43,18—45,72 mm Hg do osiągnięcia temperatury 105°. Pozostałość po odpędzeniu chłodzi się do temperatury 40°C i dodaje się 50% roztwór wodorotlenku sodu (235 g), doprowadzając wartość pH w temperaturze poniżej 60°C do 2,45. Mieszaninę tę poddaje się destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym do osiągnięcia temperatury 105°C. Pozostałość chłodzi się do temperatury 50°C i dodaje się metanol (200 ml), a następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury 10°C. Oziębioną mieszaninę miesza się w ciągu 1 godziny, sączy i przemywa placpek osadu dodatkową ilością 50 ml metanolu. Pozostałość rozszlamowuje się w metanolu (200 ml), oziębia do temperatury 15°C i dodaje izopropylaminę (7 g). Mieszaninę tę miesza się w ciągu półtorej godziny, sączy, a pozostałość na sączku przemywa się metanolem (100 ml). Przesącze metanolowe łączy się i oddestylowuje się metanol aż do osiągnięcia temperatury 70°C. Do pozostałości dodaje się 40 ml wody, a resztę metanolu usuwa się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem, aż do osiągnięcia temperatury 75°C. Z pozostałości otrzymuje się dodatkowo 38 g N-fosfonometyloglicyny w postaci soli z izopropylaminą. Zawartość N-fosfonometyloglicyny w roztworze próbki soli wynosi 33,8%.

Przykład II. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym umieszcza się 30 g 98% kwasu siarkowego i ogrzewa się do temperatury 100°C. Do naczynia dodaje się w ciągu 1,5 godziny N-fosfonometylo-N-metylokarboksylglicynę (22,8 g) utrzymując temperaturę w granicach 100—110°C. Powstałą mieszaninę ogrzewa się w ciągu 15 minut w temperaturze 110—115°C, rozcieńcza wodą do objętości 50 ml, oziębia i w celu uzyskania wartości pH = 2,2 dodaje się roztwór 24 g wodorotlenku sodu w 50 ml wody. Mieszaninę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze 110°C do półsuchej pozostałości, do której dodaje się metanol i sączy, a placpek osadu przemywa się dodatkowo 25 ml metanolu. Suchą pozostałość suszy się w temperaturze 100°C otrzymując 57 g substancji, zawierającej 22,5% N-fosfonometyloglicyny.

Przykład III. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym umieszcza się 150 g 5% dymiącego kwasu siarkowego i ogrzewa do temperatury 110°C. Następnie, utrzymując temperaturę kwasu 110°C dodaje się w ciągu 1 godziny N-fosfonometylo-N-metylokarboksylglicynę (50 g). Mieszaninę ogrzewa się w ciągu dalszej 0,5 godziny, w temperaturze 110°C. Pobrana w tym momencie niewielka próbka umieszczona w urządzeniu do badania widma mag-

netycznego rezonansu jądrowego wskazuje że w mieszaninie nie występuje N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyna. Do części mieszaniny reakcyjnej (167 g) dodaje się 200 ml wody, utrzymując temperaturę poniżej 30°C i otrzymaną mieszaninę destyluje się pod ciśnieniem 43,18 mm Hg z parą wodną do osiągnięcia temperatury 100°C. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 300 ml izopropanolu i chłodzi, a następnie do tej mieszaniny dodaje się wodę (50 ml) i sączy. Z pozostałości po wysuszeniu otrzymuje się 21,0 g substancji zawierającej 92% N-fosfonometyloglicyny. Przesącz izopropanolowy odpędza się do osiągnięcia temperatury 105°C. W celu nastawienia wartości pH = 2,5 do otrzymanej mieszaniny dodaje się 200 g wodorotlenku sodu w postaci 50% roztworu w wodzie. Mieszaninę odparowuje się do osiągnięcia temperatury 105°C, dodaje się 200 ml metanolu, chłodzi i sączy. Placek osadu przemywa się metanolem i dodaje do mieszaniny 200 ml metanolu i 4,0 g izopropylaminy. Szlam sączy się, a przesącz metanolowy destyluje się, otrzymując 14,0 g pozostałości, którą rozpuszcza się w 14,5 g wody. Otrzymuje się 28,5 g roztworu, zawierającego 30,0% N-fosfonometyloglicyny.

Przykład IV. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym umieszcza się 150 g 98% kwasu siarkowego, ogrzewa się go do temperatury 90°C i dodaje się w ciągu 1 godziny N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicynę (70 g), utrzymując temperaturę 110°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu następnych 2 godzin w temperaturze 100°C, otrzymując 220,5 g roztworu, którego analiza widma w ultrafiolecie wykazuje obecność N-fosfonometyloglicyny w ilości 22,36%.

Przykład V. W szklanym naczyniu reakcyjnym, wyposażonym w mieszałko i termometr, umieszcza się 150 g 5% dymiącego kwasu siarkowego, który ogrzewa się do temperatury 110°C i utrzymując tą temperaturę, dodaje się w ciągu 1 godziny 70 g N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicynę. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu następnej godziny w temperaturze 110°C. Po tym czasie analiza widma magnetycznego rezonansu jądrowego wskazuje, że w mieszaninie nie ma N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny. Analiza mieszaniny reakcyjnej (214,0 g, próbka 22,35%) wskazuje, że otrzymuje się N-fosfonometyloglicynę z wydajnością 95,3%.

Przykład VI. W ampulce szklanej umieszcza się 20 g N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny i 36 g stężonego kwasu solnego, po czym ampulkę zamyka się i ogrzewa wraz z zawartością w ciągu 16 godzin do temperatury 150°C. Następnie ampulkę chłodzi się, otwiera i sączy jej zawartość przez węgiel drzewny. Przesącz odparowuje się do stanu półsuchego i rozszlamowuje w 30 g octanu. Szlam acetonowy sączy się, a suchą pozostałość suszy, otrzymując 14 g ciała stałego zidentyfikowanego jako N-fosfonometyloglicyna.

Przykład VII. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym umieszcza się 30 g N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny i 40 g stężonego kwasu siarkowego i ogrzewa się w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 100—110°C. Następnie dodaje się wodę i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100°C. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 10°C i neutralizuje 50% roztworem wodnym wodorotlenku sodu do osiągnięcia wartości pH = 1,5. Podczas neutralizacji wytrąca się osad. Mieszaninę chłodzi się i odsacza wytrącony osad, otrzymując 25,1 g ciała stałego zawierającego 47,9% N-fosfonometyloglicyny.

Przykład VIII. W ciągu 2 godzin ogrzewa się w temperaturze 145—155°C roztwór 23,0 g N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny w 40 g 75% kwasu siarkowego. Dodaje się następnie wodę i wodorotlenek sodu, doprowadzając pH mieszaniny do wartości 1,8. Po odstaniu z mieszaniny wydzielą się N-fosfonometyloglicyna (15,7 g, 43% zawartości).

Przykład IX. W uszczelnionej rurce szklanej ogrzewa się w ciągu 8 godzin, w temperaturze 150°C roztwór N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny w stężonym kwasie solnym, zawierającym 1 równoważnik kwasu jodowodorowego. Analiza magnetycznego rezonansu jądrowego wykazuje obecność w mieszaninie N-fosfonometyloglicyny, kwasu glikolowego i kwasu octowego.

Przykład X. W uszczelnionej rurce szklanej ogrzewa się w ciągu 8 godzin, w temperaturze 150°C roztwór N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicyny w 47% kwasie bromowodorowym. Analiza magnetycznego rezonansu jądrowego wykazuje obecność w mieszaninie N-fosfonometyloglicyny, kwasu glikolowego i kwasu bromooctowego.

Zastrzeżenia patentowe

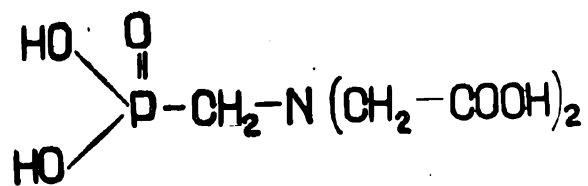
1. Sposób wytwarzania N-fosfonometyloglicyny ewentualnie w postaci soli, **znamienny tym**, że na N-fosfonometylo-N-metylokarboksyloglicynę działa się w temperaturze 70—200°C mocnym kwasem o wartości pKa poniżej 2,2.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mocny kwas o wartości pKa poniżej 1,7, korzystnie poniżej 1.

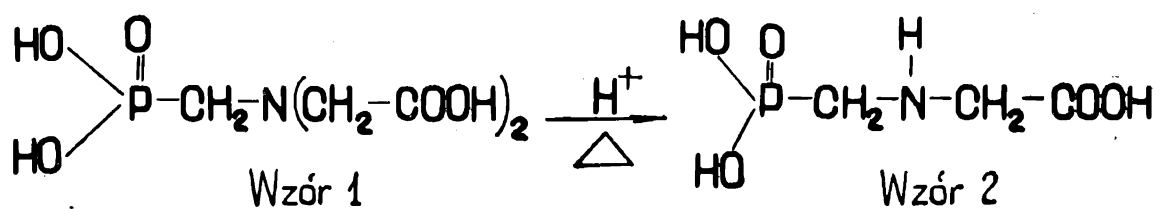
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mocny kwas stosuje się kwas nieorganiczny, zwłaszcza kwas solny lub kwas siarkowy, korzystnie dymiący kwas siarkowy.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się dymiący kwas siarkowy zawierający 1—20% trójtlenku siarki.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 80—150°C.



Wzór 1



Schemat