

250997

P - 18.536

A-41.855

19 AGO. 1959



250997

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

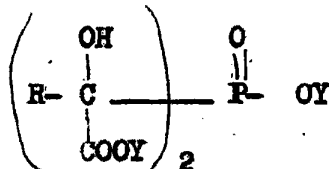
por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR ACIDO BIS(1-ALCOHIL-1-CARBOXI-1-HIDROXIMETILO) FOSFINICO".

La presente invención se refiere a un método para la preparación de nuevos derivados de ácido fosfínico a partir de ácidos  $\alpha$ -cetoalcanoicos y ácido hipofosforoso. De un modo más específico, la invención se refiere a un método para la preparación de ácidos bis (1-alkuil-1-carboxi-1-hidroximetil) fosfínicos y sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de los mismos que pueden representarse por la fórmula general:

5





25097

donde Y es hidrógeno, un metal alcalino incluyendo litio, sodio y potasio, o un metal alcalinotérreo, tal como calcio, bario y estroncio y R es un radical alquilo que contiene de 1 a 17 átomos de carbono.

5            Los compuestos obtenidos por el procedimiento de la presente invención son particularmente útiles como agentes de secuestro en la eliminación selectiva de metales pesados de mezclas que contienen iones, tales como níquel, cobalto, cobre, hierro, uranilo y torio (IV) en presencia de iones alcalinos y  
10            alcalinotérreos. Así, por ejemplo, puede secuestrarse ion férrico selectivamente a partir de una solución alcalina que contenga a la vez iones hierro y calcio. En una aplicación de este fenómeno, la clorosis de hierro en los terrenos puede evitarse o aminorarse por tratamiento de un suelo alcalino con el deriva-  
15            do de ácido fosfínico arriba mencionado, tal que se forme un complejo de hierro solubilizado de preferencia a la formación del complejo cálcico. Además, los compuestos de uranilo pueden lixiviarse selectivamente de un mineral que los contenga empleando técnicas conocidas en esta especialidad, según han descrito  
20            Blake y colaboradores en el Atomic Energy Commission Report ORNL/1903, 13 de Mayo, 1955. Además, en el encolado de papel, el ión férrico puede separarse del alumbre en forma de complejo, cuyo ion, en otro caso, produciría coloración en el producto acabado.

25            Los ácidos bis(1-alquil-1-carboxi-1-hidroximetil) fosfínicos obtenidos por el procedimiento de la presente invención pueden prepararse de una manera directa. Esto supone hacer reaccionar un ácido  $\alpha$ -ceto-alcánico que contenga de 3 a 19 átomos de carbono, e isómeros del mismo, con ácido hipofosforoso hasta que la reacción es completa. La reacción tiene lu-  
30

250997



gar dentro de límites de temperatura amplios, usualmente de 20 a 100° C. Se obtiene un producto sólido. Se recristaliza de un disolvente adecuado, por ejemplo ácido acético.

5 Como típicamente ilustrativos del ácido  $\alpha$ -cetoalcanoico empleado en el procedimiento de la invención, pueden citarse: ácido pirúvico (ácido  $\alpha$ -cetopropiónico), ácido  $\alpha$ -cetobutírico, ácido  $\alpha$ -ceto-pentanoico, ácido  $\alpha$ -ceto-octanoico, ácido  $\alpha$ -ceto-dodecanoico, ácido  $\alpha$ -cetotetradecanoico, ácido  $\alpha$ -cetononadeca-  
10 noico y equivalentes de los mismos. En general, los productos preparados por la presente invención se forman, según se ha indicado arriba, haciendo reaccionar aproximadamente 2 moles de un ácido  $\alpha$ -cetoalcanoico con un mol de un ácido hipofosforoso. Sin embargo, la relación molar de los reaccionantes puede va-  
15 riar-se sin que se altere apreciablemente el rendimiento de producto. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar aproximada-mente hasta unos 2,5 moles del  $\alpha$ -ceto ácido con un mol, apro-ximadamente, del ácido hipofosforoso.

20 El ácido hipofosforoso puede emplearse en el procedimiento de la invención tanto en medio acuoso como en medio no-acuo-so. Pueden emplearse disolventes orgánicos inertes, por ejem-plo, eter, acetona, tetrahidrofurano y dioxano. Alternativa-mente, puede sustituirse el ácido hipofosforoso por una sal de metal alcalino de hipofosfito, tal como hipofosfito sódico, en presencia de un ácido mineral, por ejemplo, ácido clorhídrico.

25 La reacción puede estar terminada en un periodo compren-dido entre unos 30 minutos y unas 4 horas, según sea la tempe-ratura que se elija. El derivado de ácido fosfínico puede dejar-se a la temperatura ambiente durante unos 5 a 7 días para obte-ner un precipitado que puede filtrarse. Sin embargo, el deriva-  
30 do de ácido fosfínico deseado puede recuperarse rápidamente por

250997<sup>19</sup>



5 evaporación y, si se desea, el derivado ácido resultante puede  
recristalizarse de ácido acético. Además, cuando la reacción  
está terminada, puede añadirse suficiente álcali a la masa de  
reacción para formar la sal neutra del ácido. La sal resultan-  
te se obtiene en forma de un sólido al evaporar la masa de  
reacción neutralizada. Entre los agentes de neutralización al-  
calinos típicos están: los hidróxidos, carbonatos, y bicarbo-  
natos de metal alcalino, y sus equivalentes, tal como por ejem-  
plo los hidróxidos de sodio, potasio, litio y los carbonatos  
10 o bicarbonatos de estos últimos metales. También se consideran  
como agentes de neutralización los hidróxidos, óxidos y carbona-  
tos alcalinotérreos de metales como calcio, bario y estroncio.

15 La invención se ilustrará además en los siguientes ejem-  
plos que no tienen carácter limitativo. Mientras no se indique  
de otro modo, las partes se refieren a peso.

#### Ejemplo 1

#### Preparación de ácido bis (1-metil-1-carboxi-1-hidroximetil) fosfínico.

20 Se mezclan 132 partes de ácido hipofosforoso al 50 % en  
agua con 176 partes de ácido pirúvico en una vasija adecuada,  
a la temperatura ambiente. La reacción está terminada en 3 ho-  
ras y media. El contenido se evapora sobre un baño de vapor a  
presión reducida. El residuo se filtra en vacío y se recrista-  
liza de ácido acético. Se obtienen así 121,6 partes de producto,  
25 identificado por exámen infrarrojo como ácido bis(1-metil-1-  
carboxi-1-hidroximetil)fosfínico. Este último compuesto tiene  
un punto de fusión de 148° C. a 149° C. y es soluble en agua y  
alcohol. Tiene un equivalente de neutralización teórico de 80,7.  
El encontrado e igual a 80,9.



Ejemplo 2 250997

5 Se sigue en todos los detalles el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se sustituye el ácido hipofosforoso del Ejemplo anterior por una mezcla igual de hipofosfite sódico y ácido clorhídrico en éter.

Ejemplo 3

Preparación de ácido bis (1-etil-1-carboxi-1-hidroximetil) fosfínico

10 Del mismo modo que en el Ejemplo 1 anterior, se hacen reaccionar aproximadamente 2 moles de ácido  $\alpha$ -cetobutírico con una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso en cantidad suficiente para proporcionar aproximadamente 1,1 moles del ácido. La composición se mezcla a 80<sup>o</sup> C. durante 75 minutos. La masa de reacción se deja en reposo a la temperatura ambiente  
15 durante unos 6 días. Después se elimina de la misma el exceso de agua por destilación obteniéndose un sólido con buen rendimiento. Se recristaliza de ácido acético. El exámen infrarrojo indica que se trata de ácido bis(1-etil-1-carboxi-1-hidroximetil) fosfínico. Su punto de fusión es 153-154<sup>o</sup> C. El E.N. encontrado (equivalente de neutralización), es 90,8. Teórico, 90,1.  
20

Calculado para C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>P: C = 35,56; H = 5,60; P = 11,47  
Encontrado C = 35,28; H = 5,66; P = 11,36

Ejemplo 4

Preparación de ácido bis(1-heptadecil-1-carboxi-1-hidroximetil) fosfínico.

25 En una vasija adecuada que contenga 3,1 partes de ácido  $\alpha$ -cetononadecanoico se cargan 1,35 partes de ácido hipofosforoso al 50 % en 10 partes de dioxano. Se mantiene durante 8 días una temperatura de unos 40<sup>o</sup> C. Después se elimina el disolvente obteniéndose un sólido céreo que tiene un equivalente  
30



19 A

250997

de neutralización de 236.

Ejemplo 5

Preparación de bis(1-metil-1-carboxi-1-hidroximetil)fosfinato trisódico.

5 Se mezclan íntimamente 132 partes de ácido hipofosforoso al 50 % en agua con 176 partes de ácido purúvico en una vasija adecuada. Después de que cesa la reacción exotérmica, se deja la mezcla en reposo a una temperatura de 30-40° C. durante 2 horas más, después de lo cual se neutraliza a pH 8-9 con una  
10 solución de hidróxido sódico acuoso al 50 %. La solución final contiene aproximadamente 60-65 % de sólidos disueltos que comprenden la sal trisódica. Después se recupera la sal trisódica sólida como sólido cristalino por evaporación de agua de la solución acuosa. El bis(1-metil-1-carboxi-1-hidroximetil)fosfinato  
15 trisódico es un sólido cristalino blanco, higroscópico, que funde a 120-128° C. y luego se solidifica de nuevo permaneciendo después sólido hasta temperaturas de 300° C.

Se obtienen de una manera análoga las correspondientes sales de potasio, litio y calcio.

20 Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la formación de un complejo de ion férrico de ácido bis(1-metil-1-carboxi-1-hidroximetil)fosfínico en solución alcalina.

25 En una vasija adecuada, se disuelve ácido bis(1-metil-1-carboxi-1-hidroximetil)fosfínico (0,25 partes) en agua hasta hacer 100 partes de solución. Se ajusta la alcalinidad de la solución a pH 8 con suficiente hidróxido sódico. Se añaden 20 partes de una solución de sulfato férrico amónico, que contiene 0,01 partes de ion férrico por parte de solución. Esta solución  
30 tiene color rojizo-pardo intenso. Aunque la solución



250997 181

contiene 3,6 moles de ion férrico por mol de agente complejante, no se observa precipitación de hidróxido férrico después de dejar en reposo durante varias semanas.

#### Ejemplo 7

5 Se repite el ejemplo anterior en todos los aspectos, a excepción de que se aumenta el pH desde 8 a 11. El resultado es prácticamente igual.

#### Ejemplo 8

10 Este ejemplo muestra el efecto de varios iones de metal pesado diferentes del ion férrico. Lo mismo que en el Ejemplo 6, se hacen reaccionar soluciones 0,01 molar del compuesto fosfínico del Ejemplo 6 con equivalentes molares de los diversos iones, según se indica en la tabla siguiente.

|    | Ion                  | pH        | Observaciones      |
|----|----------------------|-----------|--------------------|
| 15 | Cúprico              | 10,1-11,7 | No hay precipitado |
|    | Niquel <sup>+2</sup> | 2,6-11,8  | No hay precipitado |
|    | Paladio              | 2,2-11,5  | No hay precipitado |
|    | Torio <sup>+4</sup>  | 11,5-12,0 | No hay precipitado |
|    | Urano <sup>+2</sup>  | 10,7-11,8 | No hay precipitado |

20 De los datos anteriores, puede verse fácilmente la versatilidad de los derivados de ácido fosfínico de nuestra invención como agentes de secuestro dentro de amplios límites de pH.



NOTA

250997

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5            1ª. - Un procedimiento de producir ácido bis(1-alkil-1-carboxi-1-hidroximetil)fosfínico caracterizado por el hecho de que comprende hacer reaccionar un ácido  $\alpha$ -cetoalcanoico que contiene de 3 a 19 átomos de carbono con ácido hipofosforoso y recuperar el ácido resultante.
- 10           2ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido  $\alpha$ -cetoalcanoico es ácido pirúvico.
- 3ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido  $\alpha$ -cetoalcanoico es
- 15           4ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido  $\alpha$ -cetobutírico.
- 5ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido  $\alpha$ -cetoalcanoico es ácido  $\alpha$ -cetonadecanoico.
- 20           6ª. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por el hecho de que el ácido hipofosforoso se disuelve en un medio acuoso.
- 7ª. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el ácido hipofosforoso se disuelve en un disolvente orgánico inerte, entre los que se incluyen éter, tetrahidrofurano, acetona
- 25           8ª. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el ácido hipofosforoso se disuelve en un disolvente orgánico inerte, entre los que se incluyen éter, tetrahidrofurano, acetona o dioxano.

2509979 AG



7<sup>a</sup>. - Un procedimiento de producir ácido bis-1-alcohol-1-carboxi-1-hidroximetilo) fosfínico.

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

5

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 19 AGO. 1959

P. A.

DG/.