

305535

7 MAR 1965

P- 27.801

A 79928
U.S. 293.868 Div IJ(AMS)



1965

30 5535

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

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

formulada el 31 de octubre de 1.964, con el número 305.535

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SAL DE TRIAMIDA -- FOSFORIMIDICA"

=====

La presente solicitud es una divisional de la solicitud española número 301.587 en donde se da a conocer y se reivindica un procedimiento para preparar una composición fungicida que comprende sales de triamida fosforimidica y el uso de estos nuevos compuestos de fosforo en el control de plagas.

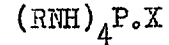
El invento con el que se relaciona esta solicitud, se refiere a las sales de triamida fosforimidica como nuevos compuestos y procedimientos para prepararlos. Estos compuestos son utiles como pesticidas y en parti

10



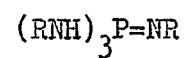
cular como fungicidas.

Las sales de triamida fosforimidica pueden representarse por la fórmula general

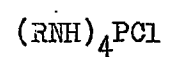


5 en donde R es por lo menos un miembro del grupo que está compuesto de grupos alquílicos de 1 a 18 átomos de carbono, grupos alquénílicos de 3 a 12 átomos de carbono y grupos cicloalquílicos de 5 a 6 átomos de carbono; y X es un anión formador de sal, tal como bromuro, cloruro, 10 ioduro, sulfato, nitrato, fosfato, acetato, oxalato, borato y ftalato.

Según el presente invento, el procedimiento genérico para preparar las sales de triamida fosforimidica de la fórmula anterior se caracteriza por el hecho de -
15 que (1) cuando X, en la fórmula, es cloruro el procedimiento lleva consigo la reacción del pentacloruro de -- fosforo o clorhidrato de diamida fosforimidica con una amina primaria RNH_2 , en donde R es como se definió antes y (2) en el caso en que X en la fórmula es un anión for-
20 mador de sal distinto del cloruro, el procedimiento implica (a) neutralizar una base de triamida fosforimidica de fórmula

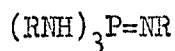


con un ácido HX en donde R y X son como se definieron -
25 anteriormente, o (b) una reacción metatética de un -- clorhidrato de triamida fosforimidica de fórmula



con una sal metálica del ácido HX en donde R y X son co-
mo se define anteriormente, o (c) reacción de una base
30 de triamida fosforimidica de fórmula

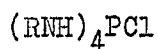
30 5535



en donde R es como se define anteriormente, con ioduro potasico y agua para producir un iodhidrato de triamida fosforimidica de fórmula

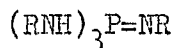


o (d) reacción de un clorhidrato de triamida fosforimidica de fórmula



10 con un ácido de tipo HX, en donde R y X son como se define anteriormente.

Las triamidas fosforimidicas básicas pueden representarse por la fórmula



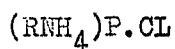
15 en donde R es como se define anteriormente. Los triamidas fosforimidicas y sus sales representadas por las fórmulas anteriores son nuevas estructuras químicas, que se preparan fácilmente a partir de materias primas disponibles. Son biológicamente activas y son particularmente útiles como fungicidas.

20 Es sabido que las aminas primarias de fórmula RNH_2 , en donde R es un grupo fenilo o bencilo, reaccionarán con pentacloruro de fosforo para formar clorhidratos de triamida fosforimidica. Esta literatura se revisa en el libro de G.M. KOSOLAPOFF, "Compuestos de
25 Organofosforo", John Wiley & Sons, 1950, páginas 325-332. Tales compuestos no han conseguido, sin embargo, utilidad comercial. Se ha encontrado ahora que los clorhidratos de triamida fosforimidica formados de aminas totalmente alifaticas poseen una actividad fungicida
30 da poco corriente con un grado muy pequeño de fitotoxi



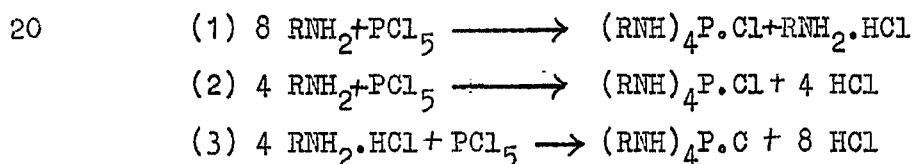
cidad para plantas en crecimiento

A. CLORHIDRATOS DE TRIAMIDA FOSFORIMIDICA,



Estos nuevos clorhidratos de triamida fosforimi-
5 dica, pueden prepararse según el procedimiento genéri-
co descrito anteriormente, por reacción de aminas pri-
marias alifáticas o sus clorhidratos con pentacloruro
de fósforo en condiciones anhidras, corrientemente en
presencia de un disolvente inerte. Cuando las aminas --
10 primarias (RNH_2) o sus clorhidratos reaccionan con pen-
tacloruro de fósforo, pueden resultar un número de ti-
pos de productos, tales como $RNHPCl_4$, $RN=PCl_3$ y sus di-
meros, $(RNH)_2PCl_3$, $(RNH)_3PCl_2$, $(RNH)_4PCl$ y $(RNH)_3P=NR$. --
Tres de los átomos de cloro del PCl_5 son fácilmente --
15 reemplazados por grupos RNH , el cuarto con mucha más --
dificultad y el quinto no se puede reemplazar por este
procedimiento.

Las reacciones que dan clorhidratos de triamida -
fosforimídica pueden representarse por:



en donde R tiene el significado dado anteriormen-
te. Cuando se preparan por las reacciones anteriores, -
25 los grupos R, en $(RNH)_4P.Cl$, son los mismos, y se pre-
fieren estas sales de triamida fosforimidica simétricas.
Pueden prepararse los correspondientes bromuros a par-
tir de pentabromuro de fósforo.

Las aminas primarias alifáticas utilizadas para
30 estos preparados, son aminas alquílicas en donde el --



grupo alquílico contiene de 1 a 18 átomos de carbono, -
aminas alquénlicas que tienen de 3 a 12 átomos de car-
bono y aminas ciclopentílicas y cicloexílicas. Grupos
substituyentes que son reactivos con el pentacloruro -
5 de fósforo, tales como hidroxí, mercapto, carboxilo y
derivados carboxílicos, no deben estar presentes en --
los grupos alquilo, alquenilo o cicloalquilo. Aminas -
alquílicas apropiadas, son por ejemplo, la metilamina,
etilamina, isopropilamina, sec-butilamina, ter-butila-
10 mina, 1,1,3,3-tetrametilbutilamina (también conocida -
como ter-octilamina) dodecilamina, y octadecilamina. -
Las aminas alquílicas primarias que tienen grupos al--
quilo con más de 18 átomos de carbono dan una reacción
demasiado lenta para ser práctica. Alquenilaminas apro-
15 piadas útiles para estos preparados incluyen la alila-
mina, metalilamina y la 5,5,7,7-tetrametil-2-octenila-
mina. Las aminas deben estar en un estado anhidro.

La relación molar de los reaccionantes puede va-
riar desde 4 a 25 moles de la amina o su clorhidrato -
20 por mol de pentacloruro de fosforo. Los moles preferi-
bles de amina por mol de PCl_5 son 8 a 16.

Se emplea corrientemente un aceptor o aceptador
de ácido en las reacciones y preferiblemente este es -
un exceso de la amina reaccionante como se describe en
25 la ecuación (1); sin embargo, pueden usarse otros acep-
tores de ácidos básicos, que son inertes en las condi-
ciones de reacción, tales como la trietilamina, piridi-
na y semejantes. Cuando no se usa aceptor de ácido, el
HCl normalmente se separa de la mezcla de reacción por
30 volatilización.



En condiciones en donde se mantiene suficiente -
fluidez que permita la agitación, la reacción puede lle-
varse a cabo en ausencia de un disolvente. Es preferi-
ble, sin embargo, que este presente un disolvente anhi-
5 dro, inerte. Disolventes que son apropiados pueden en-
contrarse en distintas clases de éteres, hidrocarburos,
hidrocarburos clorados, etc. Disolventes apropiados son
por ejemplo el éter dietílico y éteres más elevados, --
benceno, tolueno, xileno y tetracloruro de carbono. Un
10 exceso de la amina usada como reaccionante puede servir
como disolvente.

Puede emplearse un intervalo de temperaturas de -
reacción. El límite más bajo es justo por encima del --
punto de congelación de la mezcla reaccionante ya que -
15 es importante mantener un estado fluido. El límite su-
perior es el punto de ebullición, particularmente cuan-
do se emplean disolventes. Es preferible emplear una --
temperatura de reacción en el intervalo de 20° a 140° C
aproximadamente. La reacción puede llevarse a cabo en -
20 etapas:

- (1) adición de PCl_5 a la solución de amina, en cu-
yo caso la reacción exotérmica a menudo encontrada se -
controla por enfriamiento, usualmente por debajo de - -
60° C aproximadamente;
- 25 (2) agitación de la mezcla reaccionante a la tem-
peratura ambiente, durante un periodo de una hora a va-
rios días y
- (3) completar la reacción por agitación a eleva-
da temperatura, a menudo a la temperatura de reflujo --
30 del disolvente, por un periodo limitado de tiempo, tal

535



como hasta dos días.

Los productos pueden aislarse por medios convencionales, tal como filtración, o a partir de una solución en el medio reaccionante por separación del disolvente por destilación o evaporación a presión reducida. Los productos pueden purificarse por los medios usuales, tal como lavado con disolventes apropiados o por recristalización.

El análisis infrarrojo se encontró muy útil para la caracterización de estos clorhidratos de triamida - fosforimidica. Absorciones características incluyen una banda media a fuerte a $3,12-3,22\mu$, una banda fuerte a $6,8-7,1\mu$, una banda fuerte que es a veces un doblete, a $8,89-9,13\mu$ y una banda debil a fuerte a $10,6-11,5\mu$.

Los siguientes ejemplos ilustran meramente el invento y no han de ser interpretados como limitadores.- Las partes son en peso a menos que se designe otra cosa.

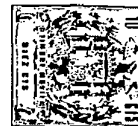
20

Ejemplo 1

Preparación del clorhidrato de triamida N,N', - N'', N''',-tetraquis(metil) fosforimidica, $(CH_3NH)_4$ P.Cl.

Un matraz de tres bocas de 2 litros, equipado con un agitador, termometro, condensador de hielo seco y tubo de suministro de gas, se carga con 570 partes de benceno seco. Con enfriamiento controlado en el intervalo de 15° a 22° C, se introduce metilamina gaseosa bajo la superficie del benceno hasta que se disuelve un total de 71 partes (2,3 moles). Mientras aún esta pasando la metilamina, se añade pentacloruro de fos

30



foro (41,6 partes, 0,2 moles) durante un periodo de 2 ho-
ras aproximadamente enfriando de 15° a 18° C. La mez-
cla reaccionante se agita a la temperatura ambiente du-
rante 48 horas y luego en un baño de vapor durante 4 --
5 horas. El solido resultante se separa por filtración, -
se lava con eter y luego con una solución salina satura-
da para separar lo más posible el subproducto de clorhi-
drato de metilamina. El residuo se pone en suspensión -
con alcohol absoluto caliente y el filtrado alcoholico
10 se concentra para dar 10 partes de un sólido que se re-
cristaliza en alcohol absoluto.

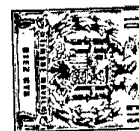
Este filtrado por concentración, dá un sólido - -
blanco que funde de 153° a 155° C. Este contiene por --
análisis 25,54 % C, 9,27 % H, 19,96 % Cl, 29,33 % N y -
15 16,30 % P; valores calculados para el $C_4H_{16}ClN_4P$ son, -
25,74 % C, 8,64 % H, 19,00 % Cl, 30,02% N y 16,60 % P. El
producto es un rendimiento del 17 % de clorhidrato de -
la triamida N,N',N'',N'''- tetraquis(metil) fosforimidi-
ca.

20

Ejemplo 2

Preparación del clorhidrato de la triamida N,N',
N'', N'''- tetra(etil) fosforimidica, $(C_2H_5NH)_4P.Cl$.

Una solución de 100 partes (2,22 moles) de etila-
mina en 270 partes de benceno seco se coloca en un ma--
25 traz de tres bocas, de 2 litros, equipado con un conden-
sador, agitador, termometro, y embudo de polvo. A esta se
añade pentacloruro de fosforo (31,2 partes, 0,15 moles)
durante un periodo de 75 minutos con la temperatura con-
trolada de 12° a 15° C. La mezcla se agita toda la no--
30 che a la temperatura ambiente, y luego en un baño de va



por durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfría -
a la temperatura ambiente. El sólido presente se sepa-
ra por filtración y se pone en suspensión con 100 par-
tes de una solución salina saturada a la cual se aña--
5 den 3 partes de agua. El sólido residual se separa por
filtración y se seca. Entonces el sólido se mezcla con
alcohol absoluto y se filtra. El filtrado, por enfria-
miento, dá un sólido blanco que funde a 168° - 170°C.-
Se obtienen posteriores cristalizaciones de sólido a -
10 partir del filtrado, dando un total de 14,5 partes. Es
te sólido contiene por análisis 39,53 % C, 10,04 % H,
14,55 % Cl, 22,88 % N y 16,61 % P; los valores calcu-
lados para $C_8H_{24}ClN_4P$ son, 39,58 % C, 9,96 % H, 14,61%
Cl, 23,08 % N y 12,76 % P. El producto tiene un rendi-
15 miento de 40 % de clorhidrato de la triamida N,N',N'',
N''',-tetraquis(etil) fosforimidica.

Ejemplo 3

Preparación del clorhidrato de la triamida N,N',
N'',N'''-tetraquis (alil) fosforimidica, $(CH_2=CHCH_2NH)_4P$.
20 Cl.

En un matraz de tres bocas de 2 litros, equipado
con un agitador, termómetro, condensador y embudo de pol-
vo, se colocan 171 partes (3,0 moles) de alilamina y -
270 partes de benceno seco. Con agitación y ligero en-
25 friamiento, se añade pentacloruro de fosforo (41,6 par-
tes, 0,2 moles) durante un periodo de una hora. La mez-
cla se agita a la temperatura ambiente durante 4 días.
El producto sólido se separa por filtración y se re- -
cristaliza en 50 partes de agua para dar 14,1 partes -
30 de solido blanco. Se obtiene más solido del filtrado.-



Una segunda recristalización en agua dá un sólido blanco que funde a 133^o-135^o C. Se separa un total de 14 -- partes. El sólido contiene por análisis 49,54 % C, 8,44 % H, 11,93 % Cl, 18,98 % N y 10,77 % P; valores calculados para el $C_{12}H_{24}Cl_4N_4P$ son 49,56 % C, 8,32 % H, 12,20 % Cl, 19,27 % N y 10,65 % P. El producto tiene un rendimiento de 24 % de clorhidrato de la triamida N, N', N'', N'''- tetraquis (alil) fosforimidica.

Ejemplo 4

10 Preparación del clorhidrato de la triamida N, N', N'', N'''- tetraquis (isopropil) fosforimidica (iso-C₃H₇NH)₄P.Cl.

Un matraz de tres bocas, de 2 litros, equipado con un agitador, termometro, condensador y embudo de polvo, - se carga con una solución de 295 partes (5,0 moles) de isopropilamina en 270 partes de tolueno seco. A esta, - se añade pentacloruro de fosforo (41,6 partes, 0,2 moles) con agitación a 25^o C. aproximadamente durante un periodo de 30 minutos. La suspensión de reacción se agita a la temperatura ambiente durante 16 horas y luego - en un baño de vapor durante 4 horas. Luego se enfría ésta, el sólido se separa por filtración, se lava con éter y se seca para dar 107 partes. El sólido se lava con 50 partes de agua helada y una segunda vez con 100 partes de agua helada, se filtra y seca para dar 20,5 partes - de sólido blanco que funde a 186^o-190^oC. Otras 5,0 partes de sólido que funde entre 178^o-180^o C. se recupera del filtrado dando un rendimiento total de 25,5 partes, Este sólido contiene por análisis 48,33 % C, 10,90 % H, 12,04 % Cl, 18,77 % N y 10,20 % P; valores calculados -



para el $C_{12}H_{32}ClN_4P$ son 48,22 % C, 10,79 % H, 11,87 % Cl, 18,75 % N y 10,37 % P. El producto tiene un rendimiento de 43%, de clorhidrato de la triamida N, N', N'', N'''- tetraquis (isopropil) fosforimidica.

5

Ejemplo 5

Preparación del clorhidrato de la triamida N, N', N'', N''' tetraquis (n-butil) fosforimidica (C_4H_9NH)₄P. Cl.

A una solución de 146 partes (2 moles) de n-butil-
10 amina recién seca y destilada, en 175 partes de benceno seco se añade pentacloruro de fósforo (45,7 partes, - - 0,22 moles) en cuatro porciones con agitación y enfriando en un baño de hielo. Es necesario un enfriamiento eficaz, porque la reacción es bastante exotérmica. Se separa lentamente un sólido incoloro. La mezcla se agita a
15 la temperatura ambiente durante 2 horas, y luego a la temperatura de reflujo durante 48 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra y el residuo se lava con éter y seca para dar
20 102 partes de sólido incoloro. El filtrado se concentra a sequedad y el residuo se tritura con éter para dar otras 16 partes de sólido incoloro. Los sólidos combinados se lavan con agua para dar 20 partes de un producto que funde de 97° a 98° C. Este sólido, por recristalización
25 ción en una mezcla de benceno-exano, da 17 partes de un sólido blanco que funde de 98° a 99° C. Este sólido contiene por análisis 54,22 % C, 11,65 % H, 10,18 % Cl y - 8,44 % P; los valores calculados para el $C_{16}H_{40}ClN_4P$ son 54,14 % C, 11,36 % H, 9,99 % Cl y 8,73 % P. El producto tiene un rendimiento de 23 % de clorhidrato de la
30



triamida N,N',N'',N'''- tetraquis (n-butil) fosforimídica.

Ejemplo 6

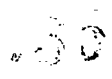
Preparación del clorhidrato de la triamida N,N',
 5 N'', N'''- tetraquis (terc-butil) fosforimidica (terc-
 $C_4H_9NH)_4 P.Cl.$

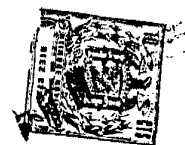
En un matraz de 1,5 litros se coloca terc-butil-
 amina (350 partes, 4,8 moles). A esta, se añade lenta-
 mente con agitación pentacloruro de fosforo (25 partes,
 10 C,12 moles). Se produce una reacción exotérmica y hu-
 mos y la reacción se modera enfriando en un baño de --
 hielo. Se forma una pasta gradualmente y se deja repo-
 sar toda la noche. La pasta se lava con éter y el re-
 siduo sólido se filtra y seca para dar 90 partes. El -
 15 sólido se pone en suspensión entonces con éter hirvien-
 do, poniéndose en suspensión a continuación en benceno
 hirviendo para dar un residuo sólido. Este producto, -
 por lavado con una solución de eter-metanol, dá 10,5 -
 partes de sólido que tiene un punto de fusión mayor de
 20 300° C. Contiene por análisis 10,03 % Cl, 15,75 % N, y
 8,67 % P; los valores calculados para el $C_{16}H_{40}ClN_4P$ -
 son 9,99% Cl, 15,78 % N y 8,73 % P. El sólido tiene un
 rendimiento de 25 % del clorhidrato de la triamida N,-
 N', N'', N'''- tetraquis (terc-butil)- fosforimidica.

25 Ejemplo 7

Preparación del clorhidrato de la triamida N, -
 N', N'', N'''- tetraquis (n-octil) fosforimidica, --
 $(C_8H_{17}NH)_4 P.Cl.$

Un matraz de tres bocas de un litro, equipado -
 30 con agitador, condensador y termometro se carga con --





103 partes (0,8 moles) de n- octilamina seca disuelta
en 270 partes de benceno seco se añade con agitación -
pentacloruro de fosforo (20,85 partes, 0,1 moles) en -
porciones, de forma que la temperatura no rebase los -
5 60° C. Después de que se ha añadido todo y la tempera-
tura comienza a bajar, la mezcla se agita a la tempera-
tura de reflujo toda la noche. Se obtiene una solución.
A la solución fría se añade exano para dar un sólido -
blanco que se filtra y lava con exano para dar 58 par-
10 tes. El sólido funde entre 67°-68° C. Contiene por aná-
lisis 6,23 % Cl, 9,58 % N y 5,45 % P; los valores cal-
culados para el $C_{32}H_{72}ClN_4P$ son 6,12 % Cl, 9,66 % N y
5,35 % P. El sólido blanco tiene un rendimiento cuanti-
tativo de clorhidrato de la triamida N, N', N'', N'''-
15 tetraquis(n-octil) fosforimidica.

Ejemplo 8

Preparación del clorhidrato de la triamida N, N',
N'', N'''-tetraquis (1,1,3,3-tetrametilbutil) fosforimi-
dica (terc-C₈H₁₇NH)₄P.Cl.

20 A una solución agitada de 980 partes (7,58 moles)
de 1,1,3,3-tetrametilbutilamina en 1.750 partes de - -
xileno seco se añaden lentamente 200 partes (0,96 mo--
les) de pentacloruro de fosforo. La temperatura de - -
reacción se mantiene por debajo de 65° C. enfriando --
25 con un baño de hielo. Cuando la temperatura exotermica
inicial ha decrecido, se agita la mezcla y se calienta
a reflujo durante 5 horas. La mezcla se enfría y se se-
para un sólido que se aísla por filtración. Se mezcla
entonces el sólido con ácido clorhídrico diluído, y se
30 filtra y lava con agua y exano. Después de seco al ai-



re, hay 350 partes de sólido que funde entre 248° a -
250° C. con descomposición. Puede ser posteriormente -
purificado por recristalización en alcohol seguido por
lavado con eter para dar un sólido blanco que funde en-
5 tre 252° a 253° C. El sólido contiene por análisis - -
66,57 % C, 12,68 % H, 6,34 % Cl, 9,84 % N y 5,54 % P; -
los valores calculados para $C_{32}H_{72}ClN_4P$ son 66,33 % C,-
12,53 % H, 6,12 % Cl, 9,66 % N y 5,35 % P. El producto
tiene un rendimiento de 63 % de clorhidrato de la tria-
10 mida N, N', N'', N'''- tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbu--
til-) fosforimidica.

Ejemplo 9

Preparación del clorhidrato de la triamida N, N',
N'', N'''- tetraquis (dodecil) fosforimidica ($C_{12}H_{25}NH$)₄
15 P.Cl.

Una solución de 200 partes (1,08 moles) de dode--
cil-amina en 880 partes de benceno se cargan en un ma--
traz de tres bocas de 2 litros, equipado con un agita-
dor, termometro, condensador y embudo de adición. A es-
20 ta, se añade pentacloruro de fosforo (27 partes, 0,13 -
moles) en un periodo de 30 minutos, con agitación y en-
friando de forma que la temperatura permanezca en un in-
tervalo de 4° a 16° C. Se obtiene una mezcla espesa. Se
agita a la temperatura ambiente durante una hora aproxi-
25 madamente, y luego se deja reposar toda la noche. La --
mezcla se calienta a continuación en un baño de vapor a
la temperatura de reflujo durante dos días, obteniéndose
se una solución. La solución se enfría en baño de hielo
para precipitar un sólido que se separa por filtración.
30 El residuo se lava con éter y luego con 2.000 partes de

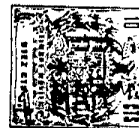


agua poniéndolo en suspensión. El residuo se recristaliza en alcohol dos veces para dar 26 partes de un sólido blanco que funde entre 75° a 78° C. Este punto de fusión está sometido a variaciones considerables que dependen de las condiciones. El sólido contiene por análisis 71,77 % C, 13,29 % H, 3,28 % Cl, 6,83 % N y 3,69 % P; los valores calculados para $C_{48}H_{104}ClN_4P$ son 71,72 % C, 13,03 % H, 4,41 % Cl, 6,97 % N y 3,85 % P. El sólido tiene un rendimiento del 25 % de clorhidrato de triamida N, N', N'', N'''-tetraquis(dodecil) fosforimidica.

Ejemplo 10

Preparación del clorhidrato de la triamida N, N', N'', N'''-tetraquis(octadecil) fosforimidica, $(C_{18}H_{37}NH)_4$ P.Cl.

A una solución agitada de 108 partes (0,4 moles) de octadecilamina en 350 partes de tolueno, se añade pentacloruro de fósforo (10,4 partes, 0,05 moles) durante un periodo de 30 minutos mientras se mantiene la temperatura de la reacción entre 45° a 55° C. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante una hora y luego se calienta en un baño de vapor durante dos horas. Se obtiene una solución transparente amarillo-naranja. Por enfriamiento hasta la temperatura ambiente, la mezcla deposita un sólido ceroso y se calienta a 50° C. y se filtra. El residuo se lava con benceno, y luego con metanol. Los filtrados combinados, por enfriamiento, dan 13 partes de un sólido tostado que funde entre 80° y 85° C. El sólido se recristaliza en una mezcla de benceno y etanol y luego en benceno para dar 2,8 partes de un sólido que funde entre 91° y 92° C. El sólido contiene



ne por análisis 76,37 % C, 12,80 % H, 3,22 % Cl, 4,94 %
N y 2,96 % P; los valores calculados para $C_{72}H_{142}ClN_4P$
son 76,56 % C, 12,60 % H, 3,13 % Cl, 4,96 % N y 2,74 %
P. El producto tiene un rendimiento del 5% de clorhidra
5 to de la triamida N, N', N'', N'''-tetraquis(octadecil)
fosforimidica.

Ejemplo 11

Preparación del clorhidrato de la triamida N, N',
N'', N'''-tetraquis(cicloexil), fosforimidica ($C_6H_{11}NH$)₄
10 P.Cl.

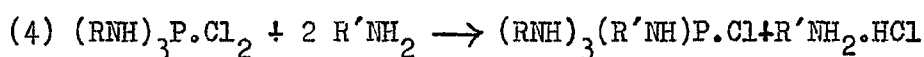
Una solución de 166 partes (1,68 moles) de ci- -
cloexilamina en 866 partes de tolueno se cargan en un -
matraz de tres bocas de 2 litros equipado con un agita-
dor, termometro, condensador y embudo de adición. A es-
15 ta, se añade pentacloruro de fosforo (43,7 partes, 0,21
moles) durante un periodo de 50 minutos, enfriando en-
tre 0° a 10° C. La mezcla de reacción se calienta en un
baño de vapor y se hace espesa. Se añade tolueno adicio
nal (215 partes) para facilitar la agitación, despues -
20 de lo cual la mezcla se agita a temperatura de reflujo
durante 16 horas. Se enfria la mezcla de reacción y el
producto sólido se separa por filtración y lava con - -
éter. Cuando el sólido se lava con agua se obtienen - -
31,5 partes de un sólido blanco que funde a 263° C. A
25 partir del filtrado de tolueno original pueden aislarse
11 porciones adicionales del mismo sólido. El sólido se
puede recristalizar en benceno. Puede también purificar
se por disolución en un mínimo de etanol enfriando para
dar un sólido que se separa por filtración y añadiendo -
30 agua al filtrado para obtener un sólido que se aisla en-



tonces y seca y encontrándose que funde a 264° C. Este sólido contiene por análisis 63,13 % C, 10,67% H, 7,60 % Cl, 11,60 % N y 6,60 % P; los valores calculados para - C₂₄H₄₈ClN₄P son 62,78 % C, 10,54 % H, 7,23.% Cl, 12,20%
5 N y 6,74 % P. El producto tiene un rendimiento de 44% - del clorhidrato de la triamida N, N', N'', N'''-tetra-- quis (cicloexil) fosforimidica.

De la misma forma, una cantidad equivalente de -- ciclopentilamina puede substituir a la cicloexilamina -
10 anterior para producir el clorhidrato de la triamida - N, N', N'', N'''-tetraquis (ciclopentil) fosforimidica.

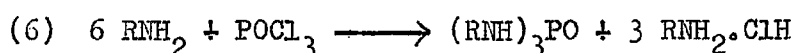
Compuestos asimetricos (RNH)₃(R'NH)P.Cl. en donde R' tiene el mismo significado que R, dado anteriormente, pueden hacerse por la siguiente reacción, como se indi
15 ca en la ecuación(4):



Las condiciones de reacción son las mismas que - las dadas anteriormente para los compuestos simetricos, (RNH)₄P.Cl. Los compuestos de partida (RNH)₃P.Cl₂ usa--
20 dos en la ecuación (4) pueden hacerse por ejemplo, por reacción de triamidas fosforicas con cloruros de acido, tal como fosgeno o cloruro de oxalilo, o con pentacloru ro de fosforo como en la ecuación (5):

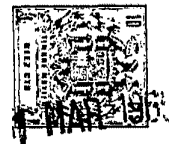


25 El (RNH)₃PO usado en la ecuación (5) puede hacerse por reacción de la amina, RNH₂, con POCl₃, como en la ecuación (6):



Ejemplo 12

30 Preparación del clorhidrato de la triamida N-1,1,3,3-



-tetrametilbutil-N', N'', N'''-tris (terc-butil) fosforimidica, (terc-C₈H₁₇NH) (terc-C₄H₉NH)₃ P.Cl.

(a) Preparación de la triamida N,N',N''-tris(butil) fosforica.

5 Una solución de 146 partes (2 moles) de terc-butilamina en 260 partes de tolueno anhidro se agita mientras se añade oxiclорuro de fosforo (45,9 partes, 0,3 moles) gota a gota enfriando en un baño de hielo durante un periodo de media hora. La mezcla se agita a continuación a la temperatura ambiente durante una hora y --
10 luego en un baño de vapor durante 16 horas. Se enfria y filtra. El residuo se lava con benceno y luego con eter para dar 144 partes de un sólido incoloro. El sólido se lava con agua para separar el clorhidrato de terc-butilamina y se seca para dar 48,4 partes de sólido incoloro que funde entre 238° a 242° C. Una muestra cristalizada en acetona funde entre 243° a 244° C., la cual contiene por análisis 54,84 % C, 11,56 % H, 15,83 % N y --
15 11,20 % P; los valores calculados para C₁₂H₃₀N₃OP son --
20 54,71 % C, 11,48 % H, 15,95 % N y 11,76 % P. El producto tiene un rendimiento del 61% de triamida N,N', N'''-tris(terc-butil) fosforica.

(b) Preparación del clorhidrato de la triamida -- cloro-N,N',N''-tris(terc-butil)-fosforimidica.

25 A una suspensión de 35 partes (0,133 moles) de -- triamida N, N', N''-tris (terc-butil) fosforica en 156 partes de tolueno seco se añade pentacloruro de fosforo en polvo (27,6 partes, 0,133 moles) en dos porciones, -- Hay una suave reacción exotermica. La mezcla de reacción
30 se agita a la temperatura ambiente durante media hora. --

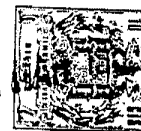


Se enfria y filtra. El residuo sólido se lava con benceno y con eter para dar 37 partes de un sólido incoloro pulverulento que funde a una temperatura más alta que 300° C. Puede recristalizarse en acetona caliente.

5 El espectro infrarrojo del material recristalizado es idéntico al del producto crudo. Contiene por análisis 45,45 % C, 9,65 % H, 13,22 % N, 22,17 % Cl y 9,44 % P; los valores calculados para $C_{12}H_{30}Cl_2N_3P$ son 45,28 % C, 9,50 % H, 13,20 % N, 22,28 % Cl y 9,73 % P. El producto
10 tiene un rendimiento de 87 % de clorhidrato de la diamida cloro-N,N',N''-tris(terc-butil)- fosforimidica.

(c) Preparación del clorhidrato de la triamida - N-1,1,3,3-tetrametilbutil-N',N'',N'''-tris(terc-butil) fosforimidica.

15 Se carga en un matraz de tres bocas de 300 ml. - equipado con un agitador, termometro, condensador y embudo de adición, una suspensión de 20 partes (0,063 moles) de clorhidrato de la diamida cloro-N,N',N''-tris (terc-butil) fosforimidica, en 65 partes de tolueno seco. A esta se añade, durante un periodo de 5 minutos, -
20 terc-octilamina (16,5 partes, 0,126 moles). La mezcla reaccionante se calienta en un baño de vapor durante 2 días, luego se enfria y filtra. El tolueno filtrado se concentra para dar un sólido gomoso que es puesto en -
25 suspensión con 5 % de acido clorhidrico y vuelto a filtrar. El residuo se purifica por disolución en metanol y adición de agua para precipitar 11 partes de un sólido blanco que funde con descomposición a 250° C. Se --
30 obtienen otras tres partes de la filtración. El sólido contiene por análisis 58,21 % C, 11,51 % H, 8,96 % Cl,



13,32 % N y 7,55 % P; los valores calculados para --
 $C_{20}H_{48}ClN_4P$ son 58,45 % C, 11,79 % H, 8,62 % Cl, 13,63
% N y 7,53 % P. El producto tiene un rendimiento del --
54% de clorhidrato de la triamida N-1,1,3,3-tetrametil
5 butil-N',N'',N'''-tris (terc-butil) fosforimidica.

Ejemplo 13

Preparación del clorhidrato de la triamida N-alil-
N', N'', N'''-tris(terc-butil) fosforimidica ($CH_2=CHCH_2NH$)
(terc- C_4H_9NH)₃P.Cl.

10 A una suspensión de 20 partes (0,063 moles) de --
clorhidrato de la diamida cloro-N,N',N''-tris(terc-bu-
til) fosforimidica en 48 partes de tolueno seco se aña-
de alilamina (3,5 partes, 0,063 moles). Se desprende ca-
lor. La mezcla se agita en un baño de vapor durante dos
15 horas. La mezcla de reacción se filtra y el residuo se --
lava con eter, y luego con agua, para dar 12 partes de
un sólido blanco insoluble. Este es recristalizado en --
agua para dar 4,8 partes de un sólido blanco que funde
a una temperatura más alta que 300° C. Este sólido con-
20 tiene por análisis 53,05 % C, 11,16 % H, 10,45 % Cl, --
16,47 % N y 9,00 % P; los valores calculados para $C_{15}H_{36}$
 ClN_4P son 53,16 % C, 10,96 % H; 10,46 % Cl, 16,53 % N y
9,14 % P. Este producto tiene un rendimiento de 50% de
clorhidrato de la triamida N-alil-N', N'', N'''-tris -
25 (terc-butil) fosforimidica.

Ejemplo 14

Preparación del clorhidrato de la triamida N-ci--
cloexil-N',N'',N'''-tris(terc-butil) fosforimidica --
($C_6H_{11}NH$) (terc- C_4H_9NH)₃P.Cl.

30 Se añade cicloexilamina (12,5 partes, 0,126 moles)

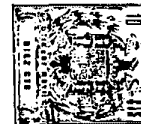


a una mezcla de 20 partes (0,063 moles) de clorhidrato de la diamida cloro-N,N',N''-tris (terc-butil) fosforimidica en 65 partes de tolueno seco. La reacción es muy exotermica. La mezcla se agita a la temperatura ambiente durante dos horas y se añaden 48 partes más de tolueno seco para facilitar la agitación. La mezcla se calienta en un baño de vapor durante 16 horas y el sólido insoluble se separa por filtración. El filtrado de tolueno se concentra para dar 21,5 partes de un sólido blanco desvaído que funde con descomposición entre 267° a 270° C. Contiene por análisis 56,67 % C, 11,07 % H, 9,50 % Cl, 14,38 % N y 8,22 % P; los valores calculados para $C_{18}H_{42}ClN_4P$ son 56,75 % C, 11,11 % H, 9,30% Cl, 14,71 % N y 8,13 % P. Tiene un rendimiento del 90% del clorhidrato de la triamida N-cicloexil-N',N'',N'''-tris(terc-butil) fosforimidica.

Ejemplo 15

Preparación del clorhidrato de la triamida N-n-butil-N',N'',N'''-tris(terc-butil)-fosforimidica - -
(C_4H_9NH) ($terc-C_4H_9NH$)₃P.Cl.

A una suspensión de 10 partes (0,0315 moles) de clorhidrato de la diamida Cloro-N,N',N''-tris(terc-butil) fosforimidica en 50 partes de benceno seco se añaden 6,9 partes (0,0945 moles) de n-butilamina. La reacción es exotermica. La mezcla se calienta en un baño de vapor durante dos horas y media y luego se concentra para dar 16 partes de sólido. Este producto se lava con agua, se filtra y se seca, para dar 10 partes de producto crudo. Este se recristaliza en una mezcla de benceno-exano para dar 7,5 partes de un sólido incolo-

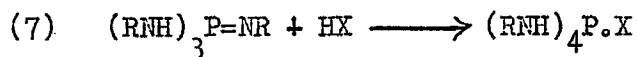


ro, que funde a 278° C. con descomposición. Este sólido contiene por análisis 54,23 % C, 11,21 % H, 9,70 % Cl, 15,46 % N y 8,63 % P; los valores calculados para $C_{16}H_{40}ClN_4P$ son 54,14 % C, 11,35 % H, 9,98 % Cl, 15,78 % N, 8,72 % P. El producto tiene un rendimiento de 67% de clorhidrato de la triamida N-n-butil-N',N'',N'''- -tris(terc-butil) fosforimidica.

B. SALES DE TRIAMIDA FOSFORIMIDICA DISTINTAS
DE LOS CLORHIDRATOS

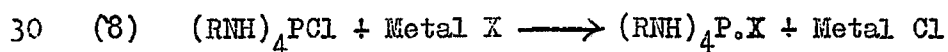
10 Sales de triamida fosforimidica distintas de -- clorhidratos, es decir, $(RNH)_4P.X$ en donde X es un -- anión formador de sal distinto de Cl, pueden prepararse según el procedimiento genérico antes descrito, en cuatro formas por lo menos:

15 (a) Neutralización de la base de triamida fosforimidica con un ácido representado según la ecuación (7):



Se utilizan cantidades equivalentes de los dos reaccionantes. Se emplea usualmente un disolvente inerte, tal como agua, alcoholes, cetonas y nitrometano, pero la reacción puede transcurrir en ausencia de un disolvente. Las temperaturas empleadas están usualmente en el intervalo de -20° a 50° C., siendo la temperatura preferible la del ambiente 18° a 25° C. aproximadamente.

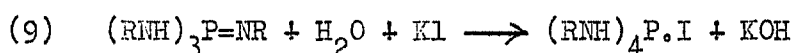
(b) Por metatesis de clorhidratos de triamida -- fosforimidica con sales metalicas, como se describe en la ecuación (8):





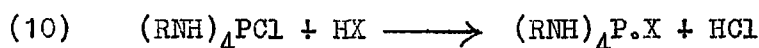
Puede usarse cualquier sal metálica que tenga suficiente solubilidad para reaccionar. Las sales utilizadas corrientemente son las derivadas de los metales alcalinos, metales alcalino-terreos, plata y plomo. --
5 Usualmente son empleados disolventes, siendo los más corrientes agua, alcoholes y cetonas. Las temperaturas de reacción pueden variarse desde 0° a 100° C, con un intervalo preferible de 20° a 50° C.

(c) Por reacción de la base de triamida fosforimidica con agua y una sal, tal como yoduro potásico, según la ecuación (9):
10



Este procedimiento es útil cuando la solubilidad de la sal es tal que precipita fácilmente de la mezcla de reacción básica.
15

(d) Por reacción de los clorhidratos de triamida fosforimidica con un ácido como en la ecuación (10):



Se utiliza corrientemente un disolvente inerte. --
20 Disolventes apropiados son agua, alcoholes y cetonas. --
Las temperaturas de reacción están en el intervalo de 0° a 50° C., Pero las más corrientemente empleadas son 15° a 35° C. Este método de preparación se usa más frecuentemente cuando la sal deseada es menos soluble en --
25 el disolvente de reacción que el clorhidrato de partida.

Las sales pueden nombrarse como sales de la base de la triamida fosforimidica, como ha sido hecho con -- los halurohidratos, o como sales de fosfonio.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación --
30 de estas sales de triamida fosforimidica.



Ejemplo 16

Preparación del acetato de N,N',N'',N'''-tetraquis (1,1,3,3-tetrametilbutilamino) fosfonio, (terc-C₈H₁₇NH)₄P. OCOCH₃.

5 (a) Preparación de la triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbutil)fosforimidica.

A una solución agitada de 27 partes (0,0465 moles) del clorhidrato de la triamida N,N',N'',N'''-tetraquis (1,1,3,3-tetrametilbutil) fosforimidica en 160 partes -
10 de etanol anhidro a la temperatura de reflujo se añade una solución alcohólica de etoxido sódico preparado - - agregando 1,5 partes (0,065 atomos) de sodio a 80 par--
tes de etanol anhidro. Se continua la agitación durante 3 horas despues que la solución se enfria a la tempera-
15 tura ambiente. El alcohol se separa por destilación y - el residuo se disuelve en eter y se filtra para separar la sal. El eter se separa del filtrado para dar 20 par-
tes de un aceite amarillo. Este contiene por análisis - 68,1% C, 13,1% H, 10,03% N, 5,70% P y nada de Cl; los -
20 valores calculados para C₃₂H₇₁N₄P son 68,3% C, 13,07% H, 10,3% N y 5,73% P. El peso molecular, determinado osmo-
metricamente, es de 542 y el valor calculado es 542,9. - El producto tiene un rendimiento de 80% de triamida - -
N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbutil) fosfo-
25 rimidica.

En otra preparación el clorhidrato de la triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbutil) fosfo-
rimidica se suspende en tolueno, se hace reaccionar con tres equivalentes de hidruro sódico en forma de una sus-
30 pensión al 48% en aceite mineral durante 16 horas en un

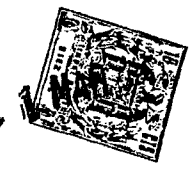


baño de vapor. Se aísla un aceite amarillo el cual, --
por análisis infrarrojo, resulta ser idéntico al pro--
ducto anterior.

(b) Preparación del acetato de N,N',N'',N'''-te--
5 traquis(1,1,3,3-tetrametilbutilamino) fosfonio.

Se añade ácido acético glacial (1,7 partes, 0,028
moles) a una solución de 10 partes (0,0184 moles) de -
triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbu-
til)-fosforimidica en 43 partes de benceno seco. La so-
10 lución se agita con ligero calentamiento durante 1 ho-
ra y se concentra a presión reducida para dar un sólido
gomoso. A este se añade acetona (50 partes) y la mezcla
se concentra hasta la mitad del volumen y se filtra. El
residuo sólido se lava con acetona y seca para dar 3,7
15 partes de sólido incoloro que funde entre 159° a 160° C.
Este contiene por análisis 68,04% C, 12,35% H, 9,18% N
y 4,91% P; los valores calculados para $C_{34}H_{25}N_4O_2P$ son
67,72% C, 12,54% H, 9,29% N y 5,13% P. Este tiene un --
rendimiento de 33% de acetato de N,N',N'',N'''-tetra-
20 quis(1,1,3,3-tetrametilbutilamino) fosfonio.

El mismo compuesto se hace poniendo a reflujo una
suspensión de 10 partes (0,0173 moles) de clorhidrato -
de la triamida N,N',N'',N'''-tetraquis (1,1,3,3-tetrame-
tilbutil) fosforimidica en 100 partes de etanol acuoso
25 50:50 con 2,9 partes (0,0173 moles) de acetato de plata
durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría y fil-
tra y el filtrado se concentra a sequedad para dar 9 --
partes de un sólido incoloro. El producto se purifica -
lavando con acetona, luego extrayéndolo con metanol y -
30 precipitando con agua para dar 6 partes de sólido puri-



ficado. Se tiene un rendimiento del 58% de acetato de -
 N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbutilamino) -
 fosfonio.

Ejemplo 17

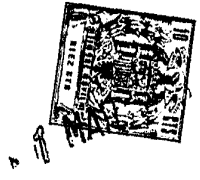
5 Preparación del oxalato acido de N,N',N'',N'''-te-
 traquis(1,1,3,3-tetrametilbutilamino) fosfonio, (terc-
 $C_8H_{17}NH_4$ -P.OCOCOOH.

A una solución de 10 partes (0,0184 moles) de --
 triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbutil)
 10 fosforimidica en 43 partes de benceno se añade acido --
 oxalico dihidratado (1,2 partes, 0,0092 moles) y la mez-
 cla se agita magneticamente durante $\frac{1}{2}$ hora. Se forma un
 sólido y se separa por filtración, se pone en suspen- --
 sión con agua, se vuelve a filtrar y se seca. El produc
 15 to esta formado de 8,5 partes de un sólido incoloro que
 funde con descomposición a 106º-118º C. Se obtiene una
 muestra analítica por recristalización en agua y tiene
 un punto de fusión de 113º a 117º C. Esta contiene por
 análisis 65,22% C, 11,98% H, 8,93% N y 4,91% P; los va-
 20 lores calculados para $C_{34}H_{73}N_4O_4P$ son 64,51% C, 11,63%
 H, 8,85% N y 4,89% P. El producto tiene un rendimiento
 de 73% de oxalato acido de N,N',N'',N'''-tetraquis - -
 (1,1,3,3-tetrametilbutilamino) fosfonio.

Ejemplo 18

25 Preparación del sulfato de N,N',N'',N'''-tetra--
 quis(1,1,3,3-tetrametilbutilamino) fosfonio, $\left[\text{terc---} \right.$
 $C_8H_{17}NH_4P \right]_2 \cdot SO_4$.

A una solución de 10 partes (0,0184 moles) de --
 triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbu-
 30 til) fosforimidica en 40 partes de etanol se añade una

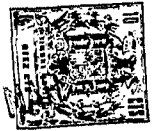


solución de 0,88 partes (0,009 moles) de ácido sulfúrico en 10 partes de agua. La reacción es exotérmica y la temperatura aumenta hasta 50° C. La mezcla de reacción se concentra a sequedad para dar un sólido oleoso. Este se vuelve a disolver en un pequeño volumen de etanol y se enfría para dar un sólido que, después de secado al vacío a 60° C. durante 16 horas, da 0,45 partes de una muestra analítica que funde entre 94° a 96° C. El filtrado se concentra a sequedad y se tritura con éter para dar 7,9 partes de un sólido solvatado, pulverulento, incoloro que funde entre 125° a 130° C. Una muestra analítica contiene por análisis 9,31% N, 5,29% P y 2,52% S; los valores calculados para $C_{64}H_{144}N_8O_4P_2S$ son 9,45% N, 5,23% P y 2,71% S. El producto tiene un rendimiento del 75% de sulfato de N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)-fosfonio.

Ejemplo 19

Preparación del nitrato de N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbutilamino(fosfonio,(terc-C₈H₁₇NH)₄P·NO₃).

A una solución de 20 partes (0,0346 moles) de clorhidrato de la triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametil)fosforimidica en 80 partes de metanol se añade una solución de 5,87 partes (0,0346 moles) de nitrato de plata en 20 partes de agua. La reacción es suavemente exotérmica y el cloruro de plata se precipita casi inmediatamente. La mezcla se filtra y el filtrado se concentra parcialmente para dar un sólido cristalino que, después de lavado con metanol acuoso, da 10,9 partes de un sólido que funde entre 156° a 158° C. Puede -



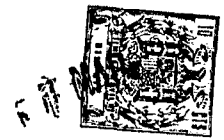
aislarse más producto del filtrado combinado con las -
aguas de lavado. El sólido contiene por análisis 63,44%
C, 12,08% H, 11,30% N y 4,98% P; los valores calculados
para $C_{32}H_{72}N_5O_3P$ son 63,35% C, 11,99% H, 11,57% N y - -
5 5,12% P. El producto tiene un rendimiento del 52% del -
nitrato de N,N',N'',N'''-tetraquis(1,1,3,3-tetrametilbuti
lamino) fosfonio.

Ejemplo 20

Preparación del yodidrato de la triamida N,N',N'',
10 N'''-tetraquis(terc-butil)fosforimidica, (terc-C₄H₉NH)₄P.I

(a) Preparación de la triamida N,N',N'',N'''-te...
traquis(terc-butil) fosforimidica.

A una suspensión de 20 partes (0,0564 moles) de -
clorhidrato de la triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(terc-
15 -butil) fosforimidica en 80 partes de alcohol butilico -
terciario recién destilado y seco se añade terc-butoxido
de potasio (6,7 partes, 0,06 moles). La mezcla se agita
a la temperatura ambiente durante 6 horas y luego a la -
temperatura de reflujo durante 5 horas. Después de estar
20 en reposo durante 48 horas a la temperatura ambiente, la
mezcla se filtra y el residuo se lava con eter seco. El
filtrado, por concentración da 15,6 partes de un sólido
amarillo que funde de 52° a 53° C. Puede sublimarse en
un baño de vapor a 0,5 mm. de presión para dar un sólido
25 incoloro que funde de 53° a 55° C. Este contiene por aná
lisis 60,32% C, 12,57% H, 17,86% N y 9,69% P; los valo--
res calculados para $C_{16}H_{39}N_4P$ son 60,34% C, 12,34% H, --
17,59% N y 9,73% P. Este tiene un rendimiento de 87% de
triamida N,N',N'',N'''-tetraquis(terc-butil) fosforimidi
30 ca.

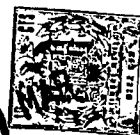


Se encuentra que el peso molecular determinado - por la elevación del punto de ebullición del dicloruro de etileno, es de $333 = 5$; el valor calculado es 318,5.

(b) Preparación del yodidrato de la triamida N,N', N'',N'''-tetraquis(terc-butil) fosforimidica.

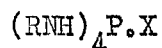
A una solución de 6,2 partes (0,02 moles) de triamida N, N', N'', N'''-tetraquis(terc-butil) fosforimidica en una mezcla de 25 partes de metanol y 10 partes - de agua se añade una solución de 3,32 partes (0,02 moles) de yoduro potásico en 20 partes de agua. Resulta una reacción suavemente exotérmica elevando la temperatura hasta 40° C, precipitándose instantáneamente un sólido incoloro. El producto se separa por filtración se lava con metanol acuoso y se seca para dar 7,5 partes de sólido que tiene un punto de fusión por encima - de 300° C. Contiene por análisis 43,19% C, 9,13% H, 12,29% N, 7,20 % P y 28,10% I; los valores calculados para $C_{16}H_{40}IN_4P$ son 43,05% C, 9,03% H, 12,55% N, 6,95% P y 28,42% I. El producto tiene un rendimiento de 86% - de Yodidrato de la triamida N, N', N'', N'''-tetraquis (butil) fosforimidica.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 9 de Julio de 1.963 bajo el número 293.868, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



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

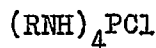
5 1.- Un procedimiento para preparar una sal de --
triamida fosforimidica de fórmula general



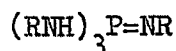
en donde R es un grupo alquilico de 1 a 18 átomos de --
carbono, un grupo alquenilo de 3 a 12 átomos de carbo-
10 no, o un grupo cicloalquilico de 5 a 6 átomos de carbo-
no, y X es un anión formador de sal, caracterizado por
el hecho de que (1) cuando X en la fórmula es cloruro,
el procedimiento implica la reacción de pentacloruro -
de fosforo o clorhidrato de diamida fosforimidica con
15 una amina primaria, RNH_2 , en donde R es como se define
anteriormente y (2) en el caso en que X en la fórmula -
es un anión formador de sal distinto del cloruro, el -
procedimiento implica (a) neutralizar una base de tria-
mida fosforimidica de fórmula



con un ácido HX en donde R y X son como se define ante-
riormente, o (b) una reacción metatetica de un clorhi-
drato de triamida fosforimidica, de fórmula



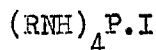
25 con una sal metalica del ácido HX en donde R y X son -
como se define anteriormente, o (c) la reacción de una
base de triamida fosforimidica de fórmula



30 en donde R es como se define anteriormente, con yoduro
potasico y agua para producir un yodohidrato de triami



da fosforimidica de fórmula



o (d) la reacción de un clorhidrato de triamida fosforimidica de fórmula



con un ácido HX en donde R y X son como se define anteriormente.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que la reacción de dicho pentacloruro de fosforo o clorhidrato de diamida fosforimidica con dicha amina primaria RNH_2 se efectúa en condiciones anhidras.

10

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la reacción de dicho pentacloruro de fosforo o clorhidrato de diamida fosforimidica con dicha amina primaria RNH_2 se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

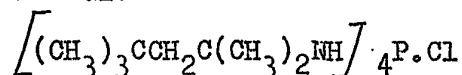
15

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la reacción de dicho pentacloruro de fosforo o clorhidrato de diamida fosforimidica con dicha amina primaria RNH_2 se efectúa a temperaturas en el intervalo de 20° a 140° C. aproximadamente.

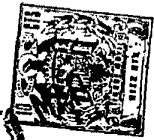
20

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por la reacción de terc-octilamina con pentacloruro de fosforo, mediante la cual se obtiene un cloruro de triamida fosforimidica que tiene la fórmula

25



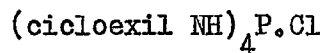
30 6.- Un procedimiento según cualquiera de las rei



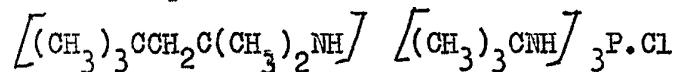
vindicaciones 1 a 4, caracterizado por la reacción de
terc-butilamina con pentacloruro de fosforo, mediante
la cual se obtiene un cloruro de triamida fosforimidi-
ca que tiene la fórmula



7.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones 1 a 4, caracterizado por la reacción de
la cicloexilamina con pentacloruro de fosforo, median-
te la cual se obtiene un cloruro de triamida fosforimi-
10 dica que tiene la fórmula



8.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones 1 a 4, caracterizado por la reacción de
la terc-octilamina con el clorhidrato de la diamida --
15 cloro-N, N', N''-tris(terc-butil) fosforimidica, me-
diante la cual se obtiene un cloruro de triamida fos-
forimidica que tiene la fórmula

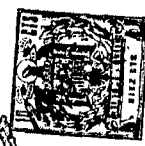


9.- Un procedimiento según la reivindicación 1,-
20 caracterizado por el hecho de que la neutralización de
dicha base de triamida fosforimidica de fórmula $(\text{RNH})_3\text{P=NR}$
con dicho acido HX se efectúa utilizando cantidades --
equivalentes de los dos reaccionantes.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9,
25 caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva
a cabo a temperaturas en el intervalo de -20° a 50° C.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 9
ó 10, caracterizado por el hecho de que la reacción se
efectúa en presencia de un disolvente inerte.

30 12.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

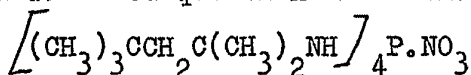


caracterizado por el hecho de que la reacción de dicho clorhidrato de triamida fosforimidica de fórmula $(RNH)_4PCl$ con dicha sal metalica del acido HX se efectúa a temperaturas en el intervalo de 0° a 100° C.

5 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente.

10 14.- Un procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por el hecho de que dicha sal metalica del acido reaccionante HX es un derivado de los metales alcalinos, metales alcalino-terreos, plata o plomo.

15 15.- Un procedimiento según la reivindicación 1 y cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por la reacción del clorhidrato de la triamida N, N', N'', N'''-tetraquis(terc-octil) fosforimidica con un nitrato metalico, mediante la cual se obtiene una sal de triamida fosforimidica que tiene la fórmula



20 16.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción de dicho clorhidrato de triamida fosforimidica de fórmula $(RNH)_4PCl$ con dicho acido HX se efectúa a temperaturas en el intervalo de 0° a 50° C.

25 17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

18.- Un procedimiento para preparar una sal de triamida fosforimidica.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-



cede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas -
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 MAR. 1965

P.A.

Alberto de Elizabeta
Por Poder.

33 5535

ARP.

M. Ch