

385658

Span. 3923



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e 07</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS L-AMINOALCAN-1,1-DIFOSFONICOS O DE SUS SALES", a favor de la firma alemana HENKEL & Cie. GmbH., residente en Henkelstrasse 67 - 4000 DUSSELDORF (Alemania).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un nuevo procedimiento para la preparaci3n de 6cidos l-aminoalcan-1,1-difosf3nicos, cuyo grupo am3nico puede eventualmente estar substituido. En lugar de los 6cidos difosf3nicos pueden prepararse tambi3n sus sales.

5.

Se conoce la preparaci3n de 6cidos l-aminoalcan-1,1-difosf3nicos por reacci3n de alquilnitrilos con PBr_3 o PCl_3 , aunque s3lo se logran rendimientos satisfactorios con el PBr_3 . La preparaci3n de compuestos en los que el grupo am3nico est3 substituido (por ejemplo, por

10.

POOR
 QUALITY

385658



radicales alquílicos) no es posible por tal procedimiento. Se conoce asimismo la preparación de éster tetraetílico de ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico por reacción de diacetal de dimetilformamida con fosfito de dietilo. Este procedimiento es complicado, tanto más cuanto que los ésteres deben convertirse todavía en los ácidos libres.

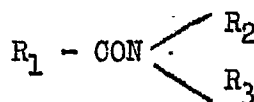
5.

Ahora se ha descubierto que pueden prepararse fácilmente ácidos 1-aminoalcan-1,1-difosfónicos cuyo grupo amino está eventualmente substituido, si se utiliza el procedimiento que se describe a continuación.

10.

El nuevo procedimiento se caracteriza por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con amidas de ácido monocarboxílico de la fórmula general

15.



en la que

R_1 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquílico inferior o un radical fenílico,

20.

mientras que

R_2 y R_3 significan átomos de hidrógeno o radicales orgánicos, que eventualmente forman un anillo,

cuyo peso molecular es superior a 46, hidrolizarse luego los productos de reacción y, eventualmente, convertirse

25.

los ácidos en las sales.

385658



- Amidas de ácido aptas como materias de partida son, por ejemplo, la acetamida, la amida de ácido propiónico, la amida de ácido butírico y la amida de ácido benzoico. En estos compuestos, uno de los átomos de hidrógeno del grupo amínico o ambos átomos de hidrógeno del grupo amínico pueden estar substituidos por radicales orgánicos. En calidad de radicales orgánicos entran particularmente en cuenta los radicales alquílicos con 1 a 18 átomos de carbono, los radicales aralquílicos, los radicales fenílicos o los radicales cicloalifáticos, como, en particular, un radical ciclohexílico. Los dos radicales orgánicos pueden formar aquí un anillo cerrado. R_1 y R_2 pueden además formar una cadena de carbono cerrada, pero también contener heteroátomos, como en especial oxígeno o nitrógeno. Ejemplos apropiados de ello son un anillo piperidínico o un anillo morfolínico. Por lo demás, los substituyentes pueden ser iguales o diferentes. Aparte de las amidas de ácido ya citadas, entran especialmente en cuenta como componentes de partida las formamidas correspondientemente substituidas.
5. Amidas de ácido aptas como materias de partida son, por ejemplo, la acetamida, la amida de ácido propiónico, la amida de ácido butírico y la amida de ácido benzoico. En estos compuestos, uno de los átomos de hidrógeno del grupo amínico o ambos átomos de hidrógeno del grupo amínico pueden estar substituidos por radicales orgánicos. En calidad de radicales orgánicos entran particularmente en cuenta los radicales alquílicos con 1 a 18 átomos de carbono, los radicales aralquílicos, los radicales fenílicos o los radicales cicloalifáticos, como, en particular, un radical ciclohexílico. Los dos radicales orgánicos pueden formar aquí un anillo cerrado. R_1 y R_2 pueden además formar una cadena de carbono cerrada, pero también contener heteroátomos, como en especial oxígeno o nitrógeno. Ejemplos apropiados de ello son un anillo piperidínico o un anillo morfolínico. Por lo demás, los substituyentes pueden ser iguales o diferentes. Aparte de las amidas de ácido ya citadas, entran especialmente en cuenta como componentes de partida las formamidas correspondientemente substituidas.
10. En calidad de trihaluro de fósforo se emplea preferentemente el PCl_3 . Se ha demostrado conveniente emplear el trihaluro de fósforo con la amida de ácido carboxílico en una relación molar de 3 : 1 a 1 : 1, y preferentemente de 1 : 1.
15. La reacción puede realizarse en ausencia o presen-
- 20.
- 25.



385658

5. cia de disolventes orgánicos, como en particular hidrocarburos etéreos y clorados. La reacción se desarrolla más convenientemente a temperaturas de 0 a 75° C, con preferencia de 45 a 65° C. Para llevar a cabo la reacción lo único que se necesita es mezclar los componentes de partida, eventualmente con empleo de un disolvente orgánico, y para ello se añade por lo general el trihaluro de fósforo a la amida de ácido monocarboxílico. Generalmente conviene dejar la mezcla reaccional por cierto tiempo en la gama de temperatura indicada, antes de proceder a la hidrólisis consecutiva.

10. La hidrólisis de la mezcla reaccional puede realizarse de manera sencillísima por adición de una cantidad correspondiente de agua. Pero también puede efectuarse por adición de ácido, como, por ejemplo, ácido clorhídrico o
15. ácido acético. Si se quiere, es posible también hidrolizar el producto de la reacción con soluciones alcalinas, como lejía de sosa cáustica, lejía potásica o solución de bicarbonato sódico. En este caso, en lugar de los ácidos se obtienen primeramente las respectivas sales alcalinas, que si
20. se quiere se vuelven a convertir en los ácidos.

25. Los ácidos aminoalcan-1,-difosfónicos pueden, después de la adición del agente hidrolizante, separarse de la mezcla reaccional por concentración de la solución y enfriamiento, o por precipitación con disolventes orgánicos apropiados que sean miscibles con el agua. En calidad de disol-



385658

- ventes orgánicos pueden emplearse en particular la acetona, los alcoholes inferiores o las mezclas de acetona y acetato de etilo. Con frecuencia es posible, sin embargo, utilizar directamente como producto técnico el hidrolizado que se presenta. En tales casos resulta ventajoso efectuar la hidrólisis con agua al mismo tiempo que se hace pasar vapor de agua, con lo cual se expulsan los componentes volátiles, como HCl o HBr.
- 5.
- Una modalidad particular de realización del procedimiento consiste en efectuar la reacción de los trihaluros de fósforo con las amidas de ácido monocarboxílico con adición simultánea de ácido fosforoso. Para ello se ha revelado conveniente una relación molar de los trihaluros de fósforo al ácido fosforoso de 1 : 1 aproximadamente. Actuan-
- 10.
- 15.
- do de este modo se ha podido en varios casos aumentar el rendimiento en ácido 1-aminoalcan-1,1-difosfónico. Evidentemente, el ácido fosforoso participa en la reacción, pues en algunos casos se han obtenido rendimientos superiores al 100 %, en relación al PCl_3 (véanse los Ejemplos 7 y 12).
- 20.
- En lugar del ácido fosforoso y el PCl_3 puede emplearse también un producto de reacción de PCl_3 con agua, cuando las cantidades están calculadas de modo que exista formalmente una mezcla de PCl_3 y H_3PO_3 en la relación molar de 1 : 1.



385658

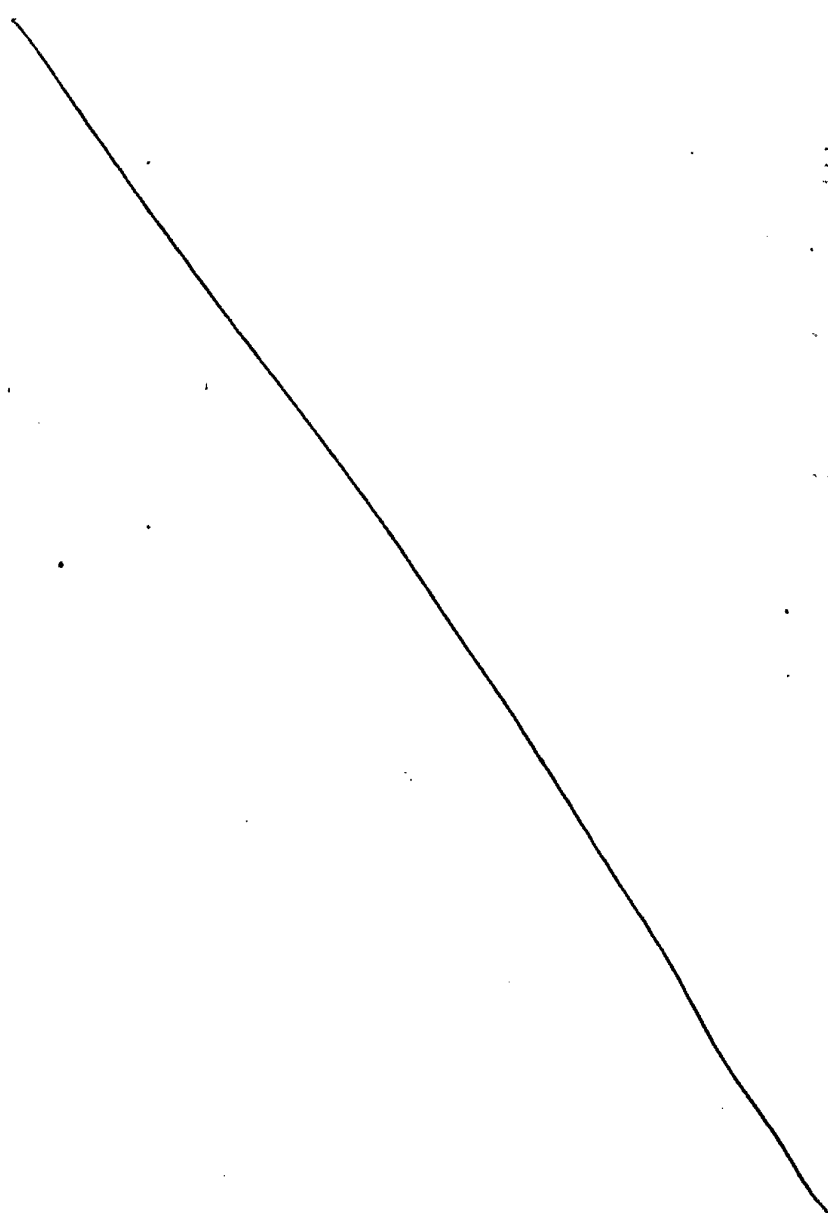
- Mientras, como en el caso de una hidrólisis alcalina, no se obtengan ya directamente las sales respectivas, los ácidos 1-aminoalcan-1,1-difosfónicos resultantes pueden convertirse en las sales que se deseen en cada caso por adición de cantidades equivalentes de las bases respectivas.
5. En detalle, puede desarrollarse aquí una neutralización gradual o completa de los grupos de ácido fosfónico. Particular interés tienen en este caso las sales solubles en agua, como las sales alcalinas o amónicas. Estas pueden prepararse por reacción de los ácidos fosfónicos con KOH, NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 o amoníaco. Se obtienen así, según las cantidades que se empleen cada vez, los respectivos difosfonatos mono-, di-, tri- o tetra-alcalinos. Además, los ácidos 1-aminoalcan-1,1-difosfónicos forman sales con las bases amínicas.
10. Bases amínicas apropiadas son las mono-, di- o tri-alcanolaminas, en particular las de cadena de carbono de 1 a 4 átomos de carbono de longitud, lo mismo que la piridina y la guanidina. La reacción se efectúa siempre por métodos ya conocidos.
15. Procediendo de la manera que se ha descrito es posible preparar sencillamente ácidos 1-aminoalcan-1,1-difosfónicos, cuyo grupo amínico está eventualmente substituido, o las sales de ellos. Los compuestos aquí descritos son en parte nuevos. Tienen por lo general buenas propiedades complejantes y pueden emplearse en muchos campos de la técnica,
20. particularmente en el desendurecimiento del agua y como es-
- 25.



385658

tructuradores para los detergentes.

- También pueden ser ventajosas las mezclas con otros formadores de complejo, como el ácido aminotriacético, los ácidos poliaminopolicarboxílicos y los fosfatos condensados, para lo cual dichas materias pueden emplearse separadamente o en mezcla.
- 5.





385658

Ejemplo 1

- A temperatura de 50 a 70° C, se tratan con 137,3 partes de tricloruro de fósforo 73,1 partes de dimetilformamida. Se mantiene esta mezcla reaccional a 70° C por una hora aproximadamente y luego se añaden despacio 180 partes de agua. Se trata esta solución, en caliente, con acetona, lo que hace que se precipite como sustancia cristalina el ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico en forma del monohidrato. Por ulterior secado a 110° C y 0,1 mm de Hg sobre P₂O₅, el compuesto obtenido se convierte en el ácido difosfónico anhidro.

Pérdida por secado:

calculado	7,5 %
hallado	7,7 %

15. Análisis del producto anhidro:

calculado: C = 16,45 %	hallado: C = 16,75 %
H = 5,06 %	H = 4,89 %
N = 5,39 %	N = 6,20 %
P = 28,28 %	P = 27,96 %

20. Peso molecular:

calculado:	219
hallado:	218

El rendimiento ascendió al 70 % respecto al tricloruro de fósforo.



385658

Ejemplo 2

5. Se mezclan 73,1 partes de dimetilformamida con 41 partes de ácido fosforoso y se trata esta mezcla, a unos 70° C, con 137,3 partes de tricloruro de fósforo. Se origina una masa viscosa, que al cabo de una hora aproximadamente se trata con 180 partes de agua. Se filtra la solución así obtenida y se la trata con acetona, lo que precipita un sedimento que se elabora ulteriormente tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtiene ácido N,N-dimetil-10. -1-aminometan-1,1-difosfónico, con un rendimiento del 76 % respecto al PCl_3 .

Ejemplo 3

15. Se disuelven en 250 partes de tetracloruro de carbono 73,1 partes de dimetilformamida y, a unos 45° C, se trata la solución con 271 partes de dibromuro de fósforo. En la mezcla reaccional se origina una masa sólida, que se separa y se trata con 180 partes de agua. De la solución acuosa se obtiene por adición de acetona un precipitado, que se elabora de la manera que se ha descrito en el Ejem- 20. plo 1. Se obtiene con 22 % de rendimiento ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico.

Ejemplo 4

Se disuelven en 200 partes de dioxano 73,1 partes



385658

- de dimetilformamida y, a 50-70° C, se trata la solución con 137,3 partes de tricloruro de fósforo. Se añaden a esta solución 180 partes de agua y a continuación se trata la mezcla reaccional con acetona. La substancia cristalina que se precipita se elabora como en el Ejemplo 1. Se obtiene, con un rendimiento del 66 %, ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico.
- 5.

Ejemplo 5

- Mientras se refriega con hielo, se tratan 73,1 partes de dimetilformamida con 274,6 partes de tricloruro de fósforo. Se deja reposar alrededor de una hora y a continuación se hidroliza con 180 partes de agua. De la solución así obtenida se precipita, por adición de acetona, el ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico. El rendimiento es del 25%.
- 10.
- 15.

Ejemplo 6

- A unos 50° C, se tratan con 137,3 partes de tricloruro de fósforo 73,1 partes de dimetilformamida. Se añaden a la mezcla reaccional 150 partes de ácido clorhídrico concentrado y a continuación se la trata con acetona y se elabora como en el Ejemplo 1 el sedimento cristalino precipitado. Se obtiene ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico con 46 % de rendimiento.
- 20.

385658



Ejemplo 7

5. A 50-70° C, se tratan con 137,3 partes de tricloruro de fósforo 73,1 partes de dimetilformamida y 82 partes de ácido fosforoso. La mezcla reaccional tenaz hasta sólida que se origina se hace reaccionar al cabo de algún tiempo con 200 partes de agua, se filtra y se precipita con acetona. El precipitado resultante se elabora de la forma que se ha descrito antes. Se obtiene, con rendimiento del 132 % respecto al PCl_3 , o del 66 % respecto al total de fósforo, ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfórico.
- 10.

Ejemplo 8

15. A unos 30° C, se tratan con 434 partes de tribromuro de fósforo 87 partes de N,N-dimetilacetamida y 250 partes de dioxano. Se mantiene la mezcla reaccional a 50-60° C por unas 2 horas y luego se la hace reaccionar con 30 partes de agua. Al cabo de 8 a 10 horas se han formado dos fases, de las que la superior se separa y se trata con otras 100 partes de agua. Se calienta esta solución a 100° C por 2 a 3 horas, con lo que vuelven a aparecer dos fases, de las que la superior se separa y se trata en caliente con acetona. El aceite que entonces se precipita se disuelve en agua y se vuelve a tratar en caliente en acetona. Se precipita un sedimento cristalino, que es separado por succión, lavado con acetona y secado al aire. La substancia es el monohi
- 20.

38 5 658



5. parte y luego se filtra. Cuando el condensado ya no da reacción ácida después de un tratamiento en baño de María, se aplica la solución a un cambiador ácido de iones y se la concentra. De esta solución caliente, por adición de acetona, se obtiene como precipitado ácido 1-aminobutan-1,1-difosfónico. Se separa éste y se le seca.

Peso molecular:

calculado: 233

hallado: 233

10. Análisis:

calculado: C = 20,60 %	hallado: C = 20,59 %
H = 5,62 %	H = 5,20 %
N = 6,00 %	N = 5,89 %
P = 26,57 %	P = 26,15 %

15. Ejemplo 10

20. Se suspenden en 300 partes de dioxano 120 partes de amida benzoica y se trata la suspensión con 541 partes de tribromuro de fósforo. Luego se añaden, a unos 20° C, 82 partes de ácido fosforoso disueltos en dioxano. A continuación se calienta a 60-70° C por 3 a 4 horas, se vierte en hielo la mezcla reaccional y se la concentra. A continuación se extrae la mezcla con acetona y luego con éter. Se aísla el residuo, se le disuelve en agua y se la vuelve a precipitar con acetato de etilo/acetona. Se aísla el



38 5 658

precipitado (que es el trihidrato del ácido 1-fenil-1-amino metan-1,1-difosfónico) y se le seca al aire. El rendimiento es del 18 %, referido al PBr_3 .

Peso molecular:

5. calculado: 321
 hallado: 320

Análisis:

- | | | |
|-----|------------------------|----------------------|
| | calculado: C = 26,15 % | hallado: C = 26,85 % |
| | H = 5,34 % | H = 5,08 % |
| 10. | N = 4,35 % | N = 4,10 % |
| | P = 19,30 % | P = 18,94 % |

El secado a 110°C y 0,1 mm de Hg, sobre P_2O_5 , conduce al compuesto anhidro.

Pérdida por secado:

15. calculado: 16,8 %
 hallado: 16,0 %

Ejemplo 11

20. A unos 70°C , se tratan con 137,3 partes de tricloruro de fósforo 73 partes de N-metilacetamida y 82 partes de ácido fosforoso y a continuación se mantiene la mezcla a 70°C por 8 a 10 horas todavía. Luego se filtra en caliente, se extrae el residuo con agua y, después de concentrar las soluciones acuosas reunidas, se precipita con ace

385658



calculado: 247

hallado: 245

Análisis:

	calculado: C = 24,30 %	hallado: C = 24,22 %
5.	H = 6,12 %	H = 6,02 %
	N = 5,67 %	N = 5,70 %
	P = 25,07 %	P = 24,68 %

Ejemplo 13

10. A unos 60° C, se tratan con 137,3 partes de tricloruro de fósforo 59 partes de N-metilformamida y 82 partes de ácido fosforoso y se mantiene la mezcla a dicha temperatura por 2 horas. A continuación se añaden a la mezcla reaccional 60 partes de agua, se concentra la solución, se la recoge con un poco de agua y se la trata en caliente con

15. acetona. Se aísla el sedimento cristalino precipitado, que consta de ácido N-metil-1-aminometan-1,1-difosfórico. El rendimiento es del 66 % respecto al PCl_3 o del 33 % respecto al total de fósforo.

Peso molecular:

20.	calculado: 205
	hallado: 208

Análisis:

38 5 658



calculado: C = 11,72 %	hallado: C = 11,83 %
H = 4,42 %	H = 4,07 %
N = 6,83 %	N = 5,63 %
P = 30,22 %	P = 30,11 %

5. Ejemplo 14

A 70° C, se tratan con 137,3 partes de tricloruro de fósforo 127,2 partes de N-ciclohexilformamida y 81 partes de ácido fosforoso y se mantiene la mezcla a dicha temperatura por 5 horas. Luego se disuelve en agua el producto de la reacción, se trata la solución con acetona y se separa el precipitado. Se obtiene, con 25 % de rendimiento (referido al PCl_3) ácido N-ciclohexil-1-aminometan-1,1-difosfónico.

Peso molecular:

15. calculado: 273
 hallado: 270

Análisis:

calculado: C = 30,78 %	hallado: C = 31,09 %
H = 6,24 %	H = 6,40 %
N = 5,13 %	N = 5,21 %
P = 22,68 %	P = 22,48 %

20.



385658

Ejemplo 15

- A unos 70° C, se hacen reaccionar con 137,3 partes de tricloruro de fósforo 101,1 partes de N,N-dietilformamida y 82 partes de ácido fosforoso y se mantiene la mezcla por 2 horas a dicha temperatura. De la masa reaccional se extrae en vacío el PCl₃ sobrante y a continuación se trata el residuo con 180 partes de agua y se somete la solución a un tratamiento con vapor de agua hasta que el condensado ya no da reacción ácida. Dos tercios de la solución se utilizan como aditivo para un agente limpiador líquido, y un tercio de la solución se aplica a un cambiador ácido de iones, se concentra y se trata con acetona. El precipitado resultante se aísla y se seca. El rendimiento en ácido N,N-dietil-1-aminometan-1,1-difosfónico es del 91 % respecto al PCl₃ o del 45,5 % respecto al total de fósforo.

Peso molecular:

calculado: 247

hallado: 248

Análisis:

20.	calculado: C = 24,30 %	hallado: C = 24,77 %
	H = 6,12 %	H = 6,07 %
	N = 5,67 %	N = 5,58 %
	P = 25,07 %	P = 24,87 %

385658



dimiento es del 48 %, referido al PCl_3 .

Peso molecular:

calculado: 303

hallado: 308

5. Análisis:

calculado: C = 35,68 % . hallado: C = 35,63 %

H = 7,66 % H = 7,95 %

N = 4,62 % N = 4,68 %

P = 20,43 % P = 20,20 %

10.

Ejemplo 19

A unos 70°C , se trata con 68,5 partes de tricloruro de fósforo una mezcla de 64,5 partes de N-hexilformamida y 41 partes de ácido fosforoso. Después de un tiempo de reacción de unas 5 horas, se hidroliza con 90 partes de agua,

15.

se hierve brevemente con adición de más agua y carbón activo y se filtra. El filtrado se trata con acetona y el ácido N-hexil-1-aminometan-1,1-difosfónico precipitado se seca en vacío sobre P_2O_5 . El rendimiento es del 97 %, referido al tricloruro de fósforo.

20.

Peso molecular:

calculado: 275

hallado: 273



385658

Análisis:

	calculado: C = 30,55 %	hallado: C = 30,50 %
	H = 6,96 %	H = 6,59 %
	N = 5,09 %	N = 5,07 %
5.	P = 22,51 %	P = 22,10 %

Ejemplo 20

Procediendo de la misma manera que en el Ejemplo 19, pero empleando en vez de la N-hexilformamida 57,5 partes de N-3-pentilformamida, se obtiene ácido N-3-pentil-1-aminometan-1,1-difosfónico, con un rendimiento del 62 % respecto al PCl_3 o del 45 % respecto al total de fósforo.

Peso molecular:

calculado:	261
hallado:	260

15. Análisis:

calculado: C = 27,593 %	hallado: C = 27,43 %
H = 6,561 %	H = 6,38 %
N = 5,364 %	N = 5,30 %
P = 23,721 %	P = 23,67 %

20.

Ejemplo 21

En una mezcla de 135,2 partes de N-bencilformamida y 82 partes de ácido fosforoso se introducen a gotas 137,2

385658



- g de tricloruro de fósforo, a 50° C, y se mantiene esta temperatura por unas 2 horas. A continuación se trata despacio la mezcla reaccional con 180 partes de agua y se disuelve el residuo sólido en agua caliente. Cristaliza en frío el ácido N-bencil-1-aminometan-1,1-difosfónico, en forma de monohidrato. Por secado s 110° C y 0,1 mm de Hg sobre P₂O₅, el compuesto resultante se convierte en el ácido anhidro. El rendimiento es del 95 % respecto al PCl₃ o del 47,5 % respecto al total de fósforo.
- 5.
10. Peso molecular:
- calculado: 299
- hallado: 295
- Pérdida por secado:
- calculado: 6,0 %
- hallado: 5,8 %
- 15.
- Análisis:
- calculado: C = 32,12 % hallado: C = 32,58 %
- H = 5,054% H = 4,64 %
- N = 4,682% N = 4,75 %
- P = 20,708% P = 20,32 %
- 20.

Ejemplo 22

Procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 21, pero empleando en vez de la N-bencilformamida 113,2



385658

partes de N-formilpiperidina, se obtiene ácido piperidinome-
tandifosfónico, con un rendimiento del 90 % respecto al PCl_3
o del 45 % respecto al total de fósforo.

Peso molecular:

- 5. calculado: 259
- hallado: 256

Análisis:

- | | | |
|-----|------------------------|----------------------|
| | calculado: C = 27,81 % | hallado: C = 27,76 % |
| | H = 5,83 % | H = 5,53 % |
| 10. | N = 5,40 % | N = 5,40 % |
| | P = 23,90 % | P = 23,87 % |

Ejemplo 23

15. A unos 60° C, se tratan con 34,3 partes de tricloru-
ro de fósforo 67,3 partes de N-dioctilformamida y se mantie-
ne la mezcla reaccional a temperatura de 70° C por unas 4
horas todavía. Luego se añaden 400 partes de agua y al ca-
bo de unas 4 horas se separa por filtración el ácido N,N-
-dioctil-1-aminometan-1,1-difosfónico precipitado y se le
seca. El rendimiento es del 70 %, referido al trihaluro
20. de fósforo.

Peso molecular:

- calculado: 415
- hallado: 416

385658



Análisis:

	calculado: C = 49,14 %	hallado: C = 48,96 %
	H = 9,46 %	H = 9,52 %
	N = 3,37 %	N = 3,29 %
5.	P = 14,91 %	P = 14,51 %

Ejemplo 24

A 70° C, se tratan despacio 81,4 partes de didecil formamida y 20,5 partes de H₃PO₃ con 34,3 partes de tricloruro de fósforo y se mantiene la mezcla a 70° C por tres horas todavía. Luego se hidroliza por adición de 500 partes de agua, lo que hace que se precipite el ácido difosfónico. Se disuelve éste en etanol, se le precipita con acetona y se le seca en vacío a 50° C. Se obtiene ácido N,N-didecilaminometandifosfónico, con un rendimiento del 130 % respecto al PCl₃ o del 65 % respecto al total de fósforo.

Peso molecular:

calculado:	471
hallado:	468

Análisis:

20.	calculado: C = 53,48 %	hallado: C = 53,81 %
	H = 10,04 %	H = 9,53 %
	N = 2,97 %	N = 3,08 %
	P = 13,13 %	P = 12,92 %



385658

Ejemplo 25

5. A 1 mol de agua se añade despacio 1 mol de tricloruro de fósforo. Se trata esta mezcla con 0,5 moles de dimetilformamida y se la calienta a 60° C por una hora aproximadamente. A continuación se hidroliza con agua y se precipita con acetona el ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico. El rendimiento asciende al 44 %.

Ejemplo 26

10. Se mezclan 115 partes de N-formilmorfolina y 82 partes de ácido fosforoso y se trata la mezcla con 137 partes de tricloruro de fósforo. A continuación se la trata con unas 5000 partes de agua, se filtra la solución, se la concentra, se aísla el sedimento precipitado y se le recristaliza en agua/acetona. Después de secar, se obtiene con un
 15. rendimiento del 35 % ácido morfolinometandifosfónico.

Peso molecular:

calculado : 261

hallado : 260

Análisis:

20.	calculado: C = 23,00 %	hallado: C = 22,60 %
	H = 5,02 %	H = 5,18 %
	N = 5,36 %	N = 5,40 %
	P = 23,73 %	P = 23,52 %



385658

Ejemplo 27

5. A 70° C, se tratan despacio con 34,2 partes de tri-
cloruro de fósforo 137 partes de una dioctadecilformamida
al 90 % aproximadamente y 20,5 partes de ácido fosforoso y
se mantiene la mezcla por tres horas a dicha temperatura.
A continuación se hidroliza con 500 partes de agua, se fil-
tra por succión, se disuelve el residuo en alcohol, se vuel-
ve a precipitar con acetona, se aísla y se seca en vacío y
a 50° C sobre P₂O₅. Se obtiene con un rendimiento del 65 %
10. ácido N,N-dioctadecilaminometandifosfónico.

Peso molecular:

calculado: 696

hallado: 685

Análisis:

- | | | |
|-----|------------------------|----------------------|
| 15. | calculado: C = 63,85 % | hallado: C = 62,88 % |
| | H = 11,44 % | H = 12,00 % |
| | O = 13,79 % | O = 13,12 % |
| | N = 2,01 % | N = 1,98 % |
| | P = 8,90 % | P = 8,46 % |

20.

Ejemplo 28

Para la preparación de las sales alcalinas o amóni-
cas a partir de los ácidos, se disuelven en agua, eventual-
mente con adición de metanol, los ácidos fosfónicos según



38 5 658

- los Ejemplos 1 a 27 y se trata la solución con una cantidad correspondiente de hidróxido alcalino o amónico en forma de solución. Dicha cantidad se determina según cuantos grupos OH se han de neutralizar en los ácidos fosfónicos. A tenor de ello se obtienen, después del secado en vacío de la mezcla reaccional, los difosfonatos alcalinos o amónicos correspondientes.
- 5.

Ejemplo 29

- Se trata con 1 mol de agua 1 mol de dimetilformamida y luego se instila esta mezcla, despacio y a unos 60° C, en 1 mol de PCl_3 . A continuación se hidroliza con 2 moles a lo menos de agua y se precipita del hidrolizado, por adición de acetona, ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico con un rendimiento del 68 % respecto al PCl_3 .
- 10.

- Si en la hidrólisis se emplea, en lugar del agua, una cantidad correspondiente de lejía de sosa cáustica diluida, se obtiene, con la misma elaboración, la respectiva sal sódica del ácido N,N-dimetil-1-aminometan-1,1-difosfónico.
- 15.

Ejemplo 30

- Se tratan 81,6 partes de 2,4,6-trimetilfenilformamida y 41,0 partes de ácido fosforoso, a unos 70° C, con 68,5 partes de tricloruro de fósforo. Se mantiene la mezcla reac-
- 20.



38 5 658

5. cional a 70° C por unas 5 horas y luego se la hidroliza con 80 partes de agua. El ácido N-(2,4,6-trimetilfenil)-amino metan-1,1-difosfónico precipitado se separa por filtración y se lava con acetona, para eliminar la trimetilfenilforma mida que no ha reaccionado. El ácido difosfónico bruto se recristaliza en agua y se seca. El rendimiento asciende al 50 %, referido al PCl_3 .

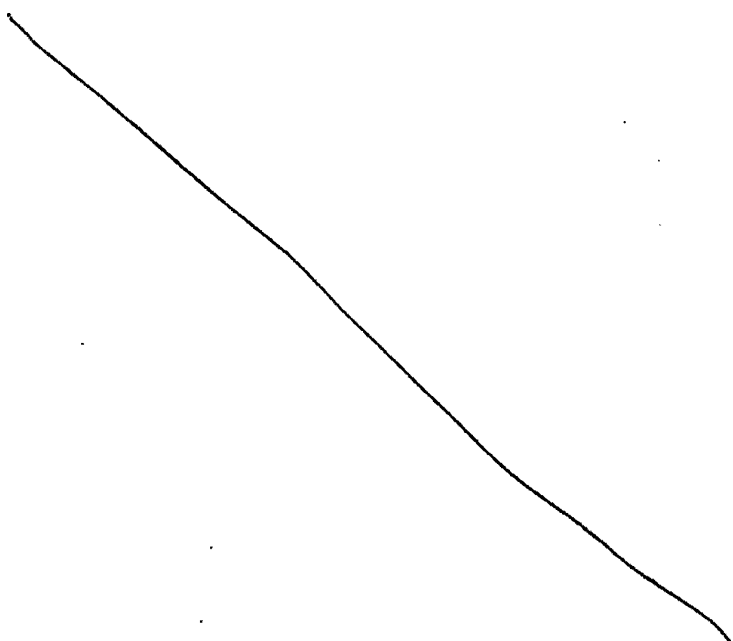
Análisis:

10.	calculado: C = 38,85 %	hallado: C = 38,79 %
	H = 5,54 %	H = 5,46 %
	N = 4,53 %	N = 4,50 %
	P = 20,03 %	P = 19,98 %

Peso molecular:

15.	calculado: 309
	hallado: 309

= . =





N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana número P 19 58 123.8 del 19 de noviembre de 1.969.

10. 1.- Procedimiento para la preparación de ácidos l- aminoalcan-1,1-difosfónicos o de sus sales, caracterizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con amidas de ácido monocarboxílico de la fórmula general



15. en la que
 R_1 significa un átomo de hidrógeno, un radical alquílico inferior o un radical fenílico, mientras que
 R_2 y R_3 significan átomos de hidrógeno o radicales orgánicos, que eventualmente forman un anillo,

20. cuyo peso molecular es superior a 46, hidrolizarse luego los productos de la reacción y, eventualmente, convertirse los ácidos en las sales.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



38 5 6 5 8

5. terizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con amidas de ácido monocarboxílico de la fórmula I en las que R_2 y R_3 significan átomos de hidrógeno, radicales alquílicos (que eventualmente están unidos en forma de anillo) o radicales aralquílicos, fenílicos o cicloalifáticos.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con amidas de ácido monocarboxílico en una relación molar de 3 : 1 a 1 : 1.

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacerse reaccionar con PCl_3 formamidas N-substituídas y por hacerse reaccionar luego con agua el producto de esta reacción.

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con amidas de ácido monocarboxílico de la fórmula



20. en la que

R_5 significa un radical alquílico con 1 a 12 átomos de carbono o un radical aralquílico o ciclohexílico,

e hidrolizarse luego los productos de la reacción.

38 5 658



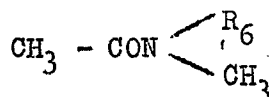
6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con amidas de ácido monocarboxílico de la fórmula



e hidrolizarse luego los productos de la reacción.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con amidas de ácido monocarboxílico de la fórmula

10.



en la que

15. R_6 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico,

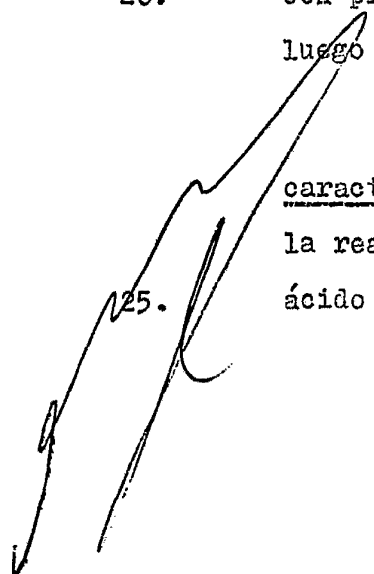
e hidrolizarse luego los productos de la reacción.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacerse reaccionar trihaluros de fósforo con piperidinoformamida o morfolinoformamida e hidrolizarse luego el producto de la reacción.

20.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por efectuarse con adición de ácido fosforoso la reacción de los trihaluros de fósforo con las amidas de ácido monocarboxílico.

25.



38 5 658



10.- Procedimiento para la preparación de ácidos
1-aminoalcan-1,1-difosfónicos o de sus sales.

Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva que consta de treinta y tres hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de noviembre de 1.970

p. a.

J. P. JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ