



- 1 -

COXF

422858

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
Joh. A. Benckiser GmbH., de nacionalidad
alemana, domiciliada en 6700 Ludwigshafen/
Rhein, Benckiserplatz 1, (Alemania); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-
(1,1-DI-FOSFONO-ETIL)-ACETAMIDINA"

-----000000000000-----

5

Los ácidos fosfónicos han alcanzado en los años pasados una gran importancia dado que no sólo son buenos agentes formadores de complejos sino que también, ya en cantidades inferiores a las estequiométricas, impiden en medios acuosos sedimentaciones petrificantes.

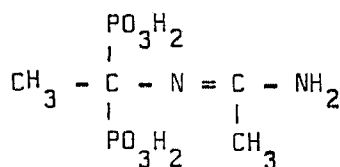
10

Una clase importante de los ácidos fosfónicos son los ácidos alcan-difosfónicos y aquí el representante más importante entre ellos es el ácido l-amino-etan-1,1-difosfónico. Este compuesto se obtiene por reacción de acetonitrilo con tri bromuro de fósforo o con tricloruro de fósforo o a partir de acetamida con tricloruro de fósforo o con una mezcla de tricloruro de fósforo y ácido fosforoso y subsiguiente hidrólisis del producto intermedio.



También se han preparado ya ácidos 1-aminoetan-1,1-difosfónicos sustituidos en el grupo amino. En estos compuestos, uno o dos átomos de H del grupo amino están reemplazados por radicales alcoholo, aralcoholo, fenilo o cilcoalifáticos, por ejemplo el ácido N-metil-aminoetan-1,1-difosfónico o el ácido N,N-dimetil-aminoetan-1,1-difosfónico. En todos estos compuestos son desventajosos los materiales de partida relativamente caros y el complicado modo de preparación.

Se ha encontrado ahora un nuevo ácido fosfónico de este tipo, todavía no descrito hasta el momento, a saber la N-(1,1-di-fosfono-etil) acetamidina, de la fórmula:



que puede ser preparado de manera sencilla a partir de materiales de partida baratos y también posee un buen efecto de inoculación.

El compuesto se obtiene sorprendentemente en la reacción de urea o acetilurea con ácido fosforoso y cloruro de aceto. De acuerdo con los métodos de preparación de amidinas hasta ahora conocidos (vease Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", volumen 11/2 (1958) páginas 38 y siguientes) no podía esperarse tal reacción.

Para la preparación del compuesto se trabaja ventajosamente mezclando 1 mol de urea o acetilurea con 2 moles de ácido fosforoso, calentando la mezcla en baño María a 100°C, con lo que resulta una masa fundida. A esto se añaden gota a gota en el espacio de una hora, con agitación y a reflujo, 2



5 a 4 moles de cloruro de acetilo. Seguidamente se agita ulteriormente durante alrededor de 1 hora más a 100°C y luego durante alrededor de 3 a 5 horas más a una temperatura interior de 130-150°C, separándose por destilación los subproductos volátiles. Después del enfriamiento solidifica el jarabe y puede ser pulverizado con facilidad.

10 En lugar de ácido fosforoso se pueden emplear también tricloruro de fósforo y una cantidad de agua como la que es necesaria para la formación del ácido fosforoso. En este caso es conveniente añadir gota a gota primero tricloruro de fósforo a la cantidad calculada de agua, agragar a esto el cloruro de acetilo y luego la urea o la acetilurea. En tal caso es importante sobre todo que no esté presente nada de agua en exceso en la mezcla de reacción.

15 Asimismo es posible hacer reaccionar urea o acetilurea con la mezcla de reacción de ácido acético glacial y tricloruro de fósforo (3:1). Se forman en este caso ácido fosforoso y cloruro de acetilo, los cuales reaccionan ulteriormente del modo usual con urea o acetilurea.

20 En el procedimiento de acuerdo con el invento no resulta ninguna clase de subproductos indeseables, tales como productos de descomposición del fósforo trivalente, que aparecen en general con tales reacciones, de manera que se suprime un costoso tratamiento de la solución de reacción.

25 Ya cantidades inferiores a la estequiométrica (cantidades de inoculación) del ácido fosfónico de acuerdo con el invento impiden la deposición de sedimentaciones petrificantes en sistemas acuosos. El nuevo ácido fosfónico posee además



de ello también un buen poder fijador de complejos frente a iones metálicos divalentes y polivalentes de mayor valencia, tales como por ejemplo calcio, magnesio, hierro, cromo, manganeso y otros. Puede ser incorporado en productos sólidos y líquidos, que han de ser empleados en medios acuosos. También, el nuevo ácido fosfónico es compatible con las materias primas para la lavado usuales y puede ser añadido a agentes de lavado y de limpieza. Es especialmente ventajoso también su empleo por ejemplo en máquinas lavadoras de botellas que trabajan automáticamente o en la limpieza de depósitos o contenedores.

El nuevo ácido fosfónico puede servir también como producto intermedio para la preparación de otros ácidos fosfónicos.

EJEMPLO 1.

102 g de acetilurea (1 mol) y 164 g (2 moles) de ácido fosforoso son mezclados y calentados a 100°C en baño María. Resulta una masa fundida, en la cual en el espacio de 1 hora se añaden gota a gota con agitación 196,25 g (2,5 moles) de cloruro de acetilo. A continuación se sigue agitando en baño María hirviendo durante 1 hora más, luego se calienta en baño de aceite a 130°C y se mantiene durante 3 horas más a esta temperatura. Los productos volátiles se separan por destilación durante este tiempo. Se obtiene un jarabe transparente, casi incoloro, que solidifica al enfriar y puede ser pulverizado con facilidad.

Rendimiento: 308 g.

El producto bruto puede ser empleado en forma sólida directamente o tras disolver en agua o en álcalis y posee



un efecto de inoculación muy bueno.

Para el análisis, una muestra fué recristalizada en agua. En este caso se obtuvo el ácido fosfónico con 1 mol de agua.

5

Punto de fusión: 252 - 254°C

Análisis: $C_4 H_{14} O_7 N_2 P_2$; PM 264

Calculado: N 10,6; P 23,43

Encontrado: 10,4; 10,6; 24,0; 24,1

10

Al secar la sustancia durante 2 horas a 150°C se --
produjo una pérdida por secado de 6,8% (calculado para 1 mol
de $H_2O = 6,82\%$).

Punto de fusión: 252 - 254°C

Análisis: $C_4 H_{12} O_6 N_2 P_2$; PM 246

Calculado: C 19,3; H 3,9; O 40,0; N 11,2; P 25,6

15

Encontrado: 19,5; 4,87; 39,0; 11,4; 25,2

El espectro de P-RMN muestra que el compuesto sólo
contiene una clase de fósforo.

20

Además del espectro de H-RMN se desprende que están
presentes en la molécula 2 grupos de ácido fosfónico iguales,
que se acoplan con los protones de un grupo metileno o metilo.
Además de ello, la molécula contiene otro grupo metilo (o pro-
tones similares), que sin embargo no se acopla.

La posición del doble enlace fue determinada median-
te el espectro de IR.

25

El resultado de estos espectros demuestra la estruc-
tura reivindicada del nuevo ácido fosfónico.

EJEMPLD 2.

60,06 g (1 mol) de urea y 164 g (2 moles) de ácido



fosforoso son calentados en baño María hirviendo con agitación, se añaden gota a gota a la mezcla en el espacio de alrededor de 1 hora 264,8 g (3,5 moles) de cloruro de acetilo y a continuación se agita ulteriormente durante 1 hora más. Durante este tiempo cesa lentamente el reflujo y la temperatura interior sube de 60°C a 90°C. El jarabe transparente resultante es calentado ahora a 130°C y a esta temperatura sigue siendo agitado durante 2 a 3 horas más, separándose por destilación los subproductos volátiles. Al enfriar el jarabe solidifica y es pulverizado. El ácido fosfónico puede ser empleado tanto en estado sólido como también en forma de solución al 20%.

EJEMPLO 3.

A 108 g (6 moles) de agua se añaden gota a gota lentamente, con enfriamiento y agitación, 274,6 g (2 moles) de tricloruro de fósforo. Luego se añaden 314,0 g (4 moles) de cloruro de acetilo y al final 60,06 g (1 mol) de urea. La mezcla es llevada a ebullición en baño María, comenzando un vigoroso reflujo. Se continúa agitando en baño María hirviendo durante 1 hora más. Resulta una papilla cristalina, que luego es calentada durante 3 horas más en baño de aceite a 130°C. Tras enfriar y pulverizar el residuo, se obtienen 300 g de ácido fosfónico.

EJEMPLO 4.

A una mezcla de 120,12 g (2 moles) de urea y 360,3 g (6 moles) de ácido acético glacial se añaden gota a gota 274,6 g (2 moles) de tricloruro de fósforo, enfriando en baño María y agitando. A continuación se calienta a ebullición y se continúa agitando durante 1,1/2 horas a esta temperatura. El reflujo, inicialmente intenso, cesa totalmente después de este tiempo.



5 po. Resulta una papilla cristalina de color blanco y espesa, que luego es calentada durante aproximadamente 2 horas más a 130-140°C de temperatura interna en baño de aceite. Tras enfriar y pulverizar el residuo se obtienen 390 g de ácido fosfónico bruto.

- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

10 1.- Procedimiento para la preparación de N-(1,1-difosfono-etil)-acetamidina, caracterizado porque se hace reaccionar urea o acetilurea con ácido fosforoso o con una mezcla de tricloruro de fósforo y la cantidad de agua necesaria para la formación del ácido fosforoso así como con cloruro de acetilo.

15 2.- Procedimiento para la preparación de N-(1,1-difosfono-etil)-acetamidina, según la reivindicación anterior, caracterizado porque se hace reaccionar urea o acetilurea con la mezcla de reacción de tricloruro de fósforo y ácido acético glacial (1:3).

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-(1,1-DIFOSFONO-ETIL)-ACETAMIDINA.

20 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 FEB. 1974

