



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	439.473		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			16 - 7 - 75.		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 24 34 312.2		17 de Julio de 1.974.		R. F. Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COFF//COBK;DOGM		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDO FOSFONICO.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

73	INVENTOR (ES)
	Udo Winfried Hendricks y Klaus Walz.

74	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 836-Sp.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

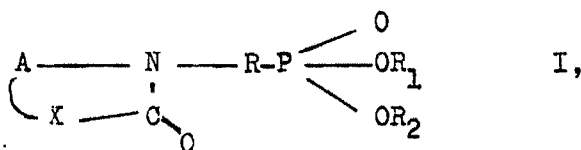
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDO FOSFONICO.-

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

-----

La invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácido fosfónico, de fórmula general:

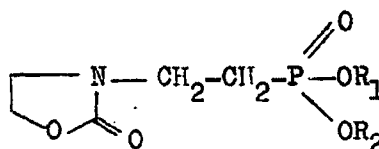


5. donde  $R_1$  y  $R_2$ , independientes entre sí, significan un resto alquilo, en caso dado sustituido por halógeno o, junto con los átomos de oxígeno y el átomo de fósforo, forman un heterociclo de cinco a siete miembros, X significa un átomo de oxígeno o el resto  $-\underset{\text{R}_4}{\text{CH}}-$ , donde  $R_4$  significa hidrógeno o un resto alquilo, R significa un resto alquileo, en caso dado ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono y A significa un resto alquilo o halógenoalquilo, necesario para completar un sistema de anillo de cinco o de siete miembros, a procedimientos para su obtención y a su empleo como agentes inhibidores de la inflamación para textiles, materiales sintéticos y papel.
10. Restos alquilo  $R_1$  y  $R_2$  preferentes son aquellos con 1 a 18 átomos de carbono, especialmente con 1 - 4 átomos de carbono. Halógeno preferente es cloro o bromo, en especial cloro.
15.  $R_1$  y  $R_2$  forman, junto con los átomos de oxígeno y el átomo de fósforo, preferentemente un anillo dioxafosfolano, dioxafosforinano o dioxafosfopano.
20. El resto alquilo  $R_4$  tiene preferentemente 1 - 4 átomos de carbono. A y X forman junto con el nitrógeno y el grupo carbonilo especialmente un anillo de oxazolidona, benzoxazolinona, oxazinaona, pirrolidona, piperidona o caprolactama.
25. Estos anillos pueden estar sustituidos, por ejemplo, por halógeno, especialmente cloro, restos alquilo con 1 - 4 átomos de carbono o restos halógeno, especialmente restos cloroalquilo con 1 - 4 átomos de carbono.
30. Compuestos preferentes de fórmula (I) son aquellos

en los cuales R significa un resto alquileno en caso dado ramificado con 2 - 4 átomos de carbono. De entre estos compuestos son de destacar aquellos en los cuales A significa el resto 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,4-butileno.

5. Compuestos de fórmula (I) preferentes son, además, aquellos en los cuales X significa el resto  $-\text{CH}(\text{R}_4)-$  y R significa metileno; donde R significa el resto 1,2-etileno,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  significan el resto metilo, etilo o 2-cloroetilo, X significa el resto metileno o un átomo de oxígeno y A significa el resto 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,4-butileno, y en donde R significa el resto metileno,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  significan el resto metilo, etilo o 2-cloroetilo, X significa el resto metileno y A significa el resto 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,4-butileno.

10. Es de destacar especialmente el compuesto de fórmula:



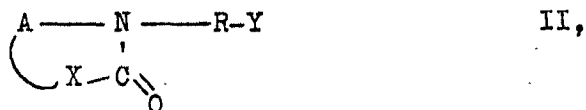
15. donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  significan el resto metilo o etilo.

Los compuestos de fórmula I se pueden obtener según varios procedimientos.

#### Procedimiento A

Los compuestos de fórmula:

- 20.



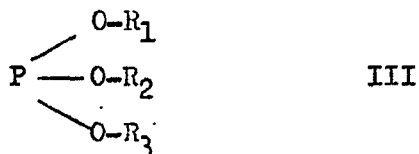
- 25.

donde A, R y X tienen los significados arriba indicados e Y significa un grupo hidroxilo, dimetilamino o dietilamino,

- 30.

el resto acetoxi o el resto propioniloxi o preferentemente un átomo de halógeno, especialmente un átomo de cloro, se hacen reaccionar con ésteres trialquílicos del ácido fosforoso de fórmula:

5.



10.

donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados arriba indicados y  $R_3$  significa un resto alquilo, en caso dado sustituido por halógeno, en caso dado en presencia de un diluyente inerte a temperaturas de 40 - 210°C.

15.

Los compuestos de fórmula II, donde R significa metileno, se hacen reaccionar por lo general, preferentemente, a 40 - 160°C, especialmente a 60 - 130°C, pero para aquellos compuestos en los cuales un grupo acetoxi o propioniloxi está enlazado a través de un grupo metileno han demostrado ser ventajosas las temperaturas de reacción de 90 a 150°C.

20.

Los compuestos de fórmula II, donde R significa un resto alquileo con 2 - 4 átomos de carbono e Y significa cloro o bromo, se hacen reaccionar ventajosamente a 120 - 210°C, especialmente a 150 - 180°C.

25.

Como representantes de los ésteres trialquílicos del ácido fosforoso de fórmula III sean mencionados como ejemplo: trimetilfosfito, trietilfosfito, dimetiletilfosfito, triisopropilfosfito, tri-n-propilfosfito, dimetil-n-propilfosfito, tri-n-butilfosfito, tri-iso-butilfosfito, tris-(cloroetil)-fosfito, tris-(bromoetil)-fosfito, 2-metoxi-1,3-dioxafosfolano, 2-etoxi-4-metil-1,3-dioxafosfolano.

30.

Como ejemplos de los compuestos de fórmula II sean mencionados:

5. 3-hidroximetil-oxazolidona-(2), 3-clorometil-oxazolidona-(2), 3-clorometil-5-metil-oxazolidona-(2), 3-clorometil-5-clorometil-oxazolidona-(2), 3-dimefilaminometil- o dietilaminometil-oxazolidona-(2), 3-acetoximetil-oxazolidona-(2), 3-hidroximetil-1,3-oxazinona-(2), 3-bromometil-1,3-oxazinona-(2), 3-acetoximetil-1,3-oxazinona-(2), 1-hidroximetil-pirrolidona-(2), 1-clorometil-pirrolidona-(2), 1-dimetilaminometil-pirrolidona-(2), 1-clorometil-caprolactama, 1-hidroximetil-caprolactama, 3-clorometil-benzoxazolinona-(2), 3-(2-bromoetil)-oxazolidona-2, 3-(2-cloroetil)-oxazolidona-(2), 1-(2-cloroetil)-pirrolidona-(2) y 1-(3-bromopropil)-pirrolidona-(2).

15. Es conveniente retirar los compuestos  $R^3-Y$ , por ejemplo, cloruro metílico, cloruro etílico, cloruro etilénico o acetato de metilo, que se forman durante la reacción en forma continua de la mezcla de reacción, por ejemplo, por destilación o por introducción de una corriente de gas inerte.

20. Por lo general se emplean los compuestos de fórmulas II y III en una proporción molar de 1:1, pero los ésteres trialquílicos de ácido fosfónico III se pueden emplear también reducido exceso.

25. Como diluyentes inertes bajo las condiciones de reacción entran en consideración por ejemplo, los hidrocarburos, tales como tolueno, xileno, n-nonano o dimetilformamida.

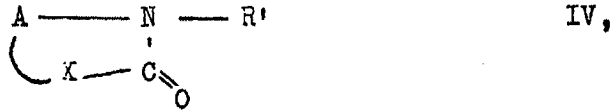
30. En una forma de ejecución preferente de la invención se hacen reaccionar N-clorometiloxazolidonas con

trialquilfosfitos, en la forma anteriormente descrita, a las N-dialcoxifosfonometil-oxazolidonas.

Procedimiento B

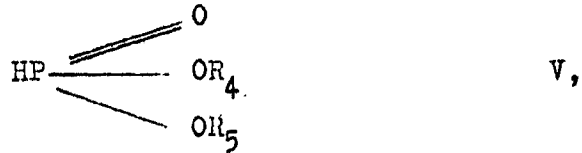
Los compuestos de fórmula

5.



donde A y X tienen los significados indicados en la fórmula I y R' significa un resto C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquileno, en caso dado ramificado, se hacen reaccionar con ésteres dialquílicos del ácido fosforoso de fórmula

10.



15.

donde R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, independientes entre sí, significan un resto alquilo, o junto con los átomos de oxígeno y el átomo de fósforo forman un heterociclo de 5 a 7 miembros, en presencia de catalizadores formadores de radicales y, en caso dado, en presencia de diluyentes inertes.

20.

La reacción de los compuestos de fórmula IV con los ésteres dialquílicos de ácido fosforoso de fórmula V se efectúa preferentemente empleando éster dialquílico de ácido fosforoso en exceso a temperaturas entre 70 y 250°C, preferentemente entre 100 y 140°C. Como catalizadores formadores de radicales se pueden emplear peróxidos orgánicos, por ejemplo, peróxido dibenzoilico, peróxido di-terc.butílico o peróxido dicumílico, o compuestos azoicos, tales como dinitrilo de ácido azo-diisobutírico. Los catalizadores se emplean en cantidades de aproximadamente 0,1 a 30 moles-%, referido al peso de los compues-

25.

30.

tos de fórmula IV.

Como compuestos de fórmula IV entran en consideración, por ejemplo 1-vinil-pirrolidona-2, 1-vinilcaprolactama, 3-vinil-oxazolidona-2, 3-alil-oxazolidona-2, 3-metilalil-oxazolidona-2 y 1-alil-pirrolidona-2.

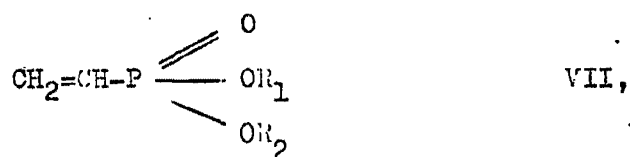
Como ejemplos del éster dialquílico del ácido fosforoso de fórmula V sean mencionados dimetil-, dietil-, diisopropil-fosfito, metiletilfosfito, 1,3-dioxa-5,5-dimetil-2-oxofosforinano y 1,3-dioxa-2-oxofosfolano.

Procedimiento C

Los compuestos de fórmula



donde A y X tienen los significados indicados en la fórmula I, se hacen reaccionar con ésteres vinilfosfónicos de fórmula:



donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados anteriormente indicados, en caso dado o en presencia de catalizadores básicos y en caso dado en presencia de diluyentes inertes a temperaturas de 40 - 120°, preferentemente entre 50 y 80°C.

La adición de pequeñas cantidades de sustancias inhibidoras de la polimerización ha demostrado ser ventajosa.

Ejemplos de los compuestos de fórmula VI son pirrolidona-2, caprolactama-2, oxazolidona-2 y oxazinona-2.

Ejemplos de compuestos de fórmula VII son vinilfosfonato de dimetilo, de dietilo, de diisopropilo, de metiletilo,

1,3-dioxa-2-oxo-2-vinilfosfolano, 1,3-dioxa-5,5-dimetil-2-oxo-2-vinil-fosforinano.

5. Como catalizadores básicos entran en consideración, por ejemplo, los metales alcalinos, los hidróxidos, óxidos o carbonatos alcalinos o alcalino-térreos, los alcoholatos alcalinos, las aminas terciarias, tales como, por ejemplo trietilamina, piridina o metilpiperidina, o las bases amónicas cuaternarias, tales como, por ejemplo, hidróxido tetrametilamónico o hidróxido trimetil-bencilamónico.

10. Como representantes de los compuestos de la presente invención de fórmula I sean mencionados, por ejemplo, los compuestos de fórmula I donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y A y X tienen los significados indicados en la tabla a continuación.

15.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	A	X
	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O-
	-CH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O+
20.	-CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O-
	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O-
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O-
25.	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O-
	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O-
	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-O-
30.	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-O-

	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	A	X
	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -
	-CH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -
5.	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -
	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> -
	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-CH <sub>2</sub> -
	-CH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-CH <sub>2</sub> -
	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-CH <sub>2</sub> -
10.	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-CH <sub>2</sub> -

Los compuestos de la presente invención de fórmula I representan, en su mayoría, líquidos altamente viscosos, incoloros o ligeramente teñidos o productos cristalinicos.

Se pueden emplear en múltiples formas, por ejemplo, como disolventes y productos intermedios para síntesis orgánicas, por ejemplo, para la obtención de bactericidas, compuestos tensioactivos y agentes auxiliares textiles. En especial son adecuados para el apresto protector contra la inflamación de materiales fibrosos de fibras naturales y sintéticas, así como de materiales sintéticos. Aquí se han acreditado especialmente, ante todo, aquellos compuestos de fórmula I que representan derivados de la oxazolidona. Con ayuda de los compuestos de la presente invención se logra sobre los textiles de materiales fibrosos que contienen celulosa, tales como algodón, lino, viscosa o rayón y en especial sobre textiles de fibras de poliéster o mezclas de fibras conteniendo poliéster, un excelente apresto contra la inflamación estables al lavado.

Los derivados de fosfonoalquilo de la presente invención de fórmula I se emplean como agente inhibidor de la inflamación para los materiales textiles en una cantidad de unos 8 a 60, preferentemente de 10 a 40 % en peso, referido al material fibroso.

5.

Para su apresto, los materiales textiles se impregnan con soluciones que por litro contienen desde unos 100 hasta 400 g de los compuestos de fórmula I de la presente invención, así como, en caso dado, ulteriores agentes de apresto, tales como agentes antiarrugables, reblandecedores, agentes hidrofobizantes y oleofobizantes y catalizadores de condensación ácidos o latentemente ácidos. Como disolventes sirve preferentemente el agua, en caso dado en mezcla con disolventes orgánicos miscibles con agua, en caso dado bajo empleo de pequeñas cantidades de emulsionantes. Los compuestos de fórmula I se pueden aplicar sin embargo también a partir de disolventes orgánicos, por ejemplo, hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, tales como percloroetileno, sobre los materiales textiles. Los materiales fibrosos se impregnan con las flotas de apresto en forma conocida, por ejemplo, por inmersión, impregnación o pulverización, se exprimen hasta un aumento en peso de aproximadamente un 80 a 150 % y a continuación se secan, y se termofijan a 100 - 200°C, preferentemente a 140 - 180°C.

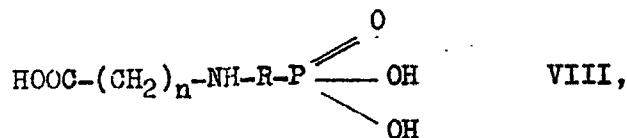
10.

15.

20.

25.

Mediante hidrólisis ácida de los compuestos de fórmula general I, donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y Z tienen el significado allí indicado y X significa un grupo -CH<sub>2</sub> se pueden obtener ácidos carboxialquilaminoalquilenfosfónicos de fórmula:

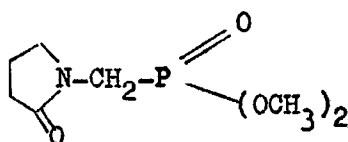


5. donde n significa un número entero de 3 - 5, que se pueden emplear como formadores de complejos y productos intermedios.

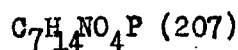
Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son partes en peso, siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplo 1

10. 136 partes de trimetilfosfito se calientan a 70 - 80°. A la misma temperatura se gotean lentamente 134 partes de N-clorometil-pirrolidona y el cloruro metilénico que se forma se recoge en una trampa de enfriamiento. Terminada la reacción se habían recogido en la trampa de enfriamiento 47 partes de cloruro metílico. La mezcla de reacción se  
15. destiló en vacío. Se obtuvieron 168 partes del compuesto de fórmula



20. como líquido incoloro del punto de ebullición p.eb.<sub>0,1</sub>: 122 - 126° y el índice de refracción  $n_D^{20}$  1,4807.



Calculado: N: 6,76 %    P: 15,0 %

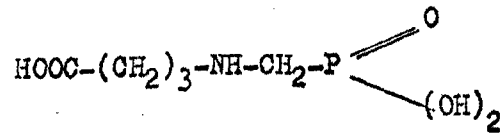
Encontrado: N: 6,78 %    P: 14,1 %

25. 100 partes del compuesto anteriormente descrito se hirvieron con 400 cc de ácido clorhídrico durante 16 horas bajo reflujo. La solución se evaporó en vacío y el residuo se calentó durante 1 hora bajo una presión de 0,5 Torr a 130 - 140°C. Al agitar con 300 partes de etanol se presento  
30. cristalización. Después de separar por succión se obtu-

vieron 82 partes de un compuesto cristalino incoloro que se recristalizó dos veces en acetonitrilo/H<sub>2</sub>O.

p.f.: 142 - 145°

5.



C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>5</sub>P (197)

Calculado: C: 30,45% H: 6,14% N: 7,11% P: 15,7 %

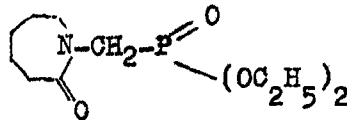
Encontrado: C: 30,8% H: 6,3 % N: 7,1 % P: 16,0 %

10.

Ejemplo 2

En igual forma se obtuvieron de 183 partes de trietilfosfito y 162 partes de N-clorometilcaprolactama 217 partes del compuesto de fórmula

15.



como líquido incoloro con el punto de ebullición p.eb. 0,1 = 133 - 134° y el índice de refracción n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4779

20.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub>P (263)

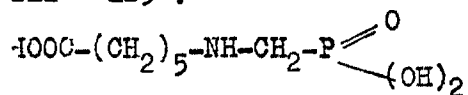
Calculado: N: 5,32 % P: 11,79 %

Encontrado: N: 5,43 % P: 11,9 %

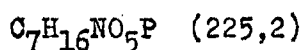
100 partes del compuesto de arriba descrito se hirvieron bajo reflujo con 400 partes de ácido clorhídrico concentrado durante 18 horas. La solución se evaporó totalmente en vacío y el residuo se calentó durante 1 hora bajo una presión de 0,5 Torr a 130 - 140°. Se obtuvieron 91 partes de un líquido altamente viscoso que cristalizó después de disolver en 110 partes de agua. El producto

30. cristalino se recristalizó una vez en acetonitrilo/agua y

nuevamente en etanol/agua. Cristales incoloros del p.f.  
212 - 125°.



5.



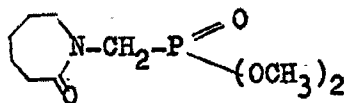
Calculado: C. 37,3% H: 7,2% N: 6,2 % P: 13,8 %

Encontrado: C: 37,7% H: 7,2% N: 6,3 % P: 14,0 %

Ejemplo 3

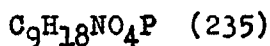
10.

En igual forma como descrito en el ejemplo 1 se obtienen de 338 partes de trimetilfosfito y 445 partes de N-clorometil-caprolactama en bruto 384 partes del compuesto de fórmula



15.

como líquido incoloro del punto de ebullición p.eb. 0,35°  
147 - 150° y el índice de refracción  $n_D^{20}$ : 1,4858



Calculado: N: 5,96 % P: 13, 2 %

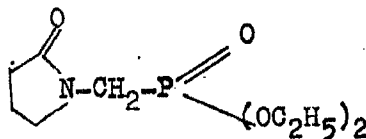
20.

Encontrado: N: 5,7 % P: 13,9 %

Ejemplo 4

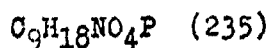
25.

En igual forma como descrito en el ejemplo 1 se obtienen de 166 partes de trietilfosfito y 134 partes de N-clorometilpirrolidona a 110-120°C 212 partes del compuesto de fórmula



30.

como líquido incoloro del punto de ebullición p.eb. 0,08°  
110 - 112° con el índice de refracción  $n_D^{20}$ : 1,4705.

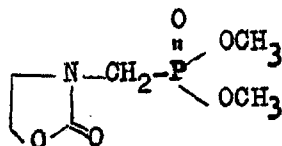


Calculado: N: 5,96 % P: 13,2 %

Encontrado: N: 5,85 % P: 13,2 %

Ejemplo 5

5. A 560 partes de trimetilfosfito se gotean lentamente, a 70 - 80°C, 555 partes de N-clorometiloxazolidona. El cloruro de metilo que se forma se conduce a través de un refrigerador de reflujo al recipiente enfriado con hielo seco. Terminada la adición se sigue agitando aún durante
10. 1 hora a 90 - 100°C y el producto obtenido se libera en vacío de los componentes volátiles. Se obtienen 890 partes (97 % de la teoría) del compuesto de fórmula



como líquido incoloro.



Calculado: C 35,5 % H 5,75 % N 6,7 % P 14,85 %

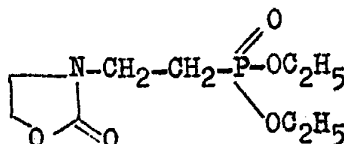
20. Encontrado: C 35,2 % H 5,8 % N 6,9 % P 14,9 %

Ejemplo 6

25. 87 partes de oxazolidona-(2) se disolvieron en 200 partes de tolueno y se mezcló con 4 partes de una solución 5,5-molar de metilato sódico en metanol. A 50 - 60° se gotearon 164 partes de vinilfosfonato de dietilo, manteniéndose, mediante enfriamiento, la temperatura de reacción a la altura indicada. Después de terminar la adición se agitó aún durante 2 horas a 55 - 60°. Después de neutralizar con ácido clorhídrico se separó por succión de la sal precipitada y el filtrado se liberó en vacío del disolvente.
- 30.

Calentando a continuación al vacío a la bomba de aceite, a 170-180°, se separaron por destilación las partes volátiles. Se obtuvieron 210 partes del compuesto de fórmula:

5.



como líquido marrón.

$C_9H_{18}NO_5P$  (251)  $n_D^{20}$ : 1,4700

10.

Calculado: C: 43,1 %; H: 7,17% N: 5,58% O: 31,9% P: 12,3%

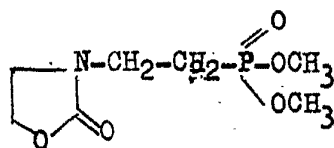
Encontrado: C: 42,6% ; H: 7,2 % N: 5,9 % O: 31,4% P: 12,5 %

Ejemplo 7

15.

87 partes de oxazolidona-(2) se disolvieron a 80° en 180 partes de terc.butanol, se enfrió a 10-20° y se mezcló con 5 partes de una solución 5,5-molar de metilato sódico. A continuación se gotearon 136 partes de vinilfosfonato de dimetilo, manteniéndose mediante enfriamiento la temperatura en 20 - 25°. Después de agitar durante tres horas a 20-25° se neutralizó con ácido clorhídrico y se filtró. Del filtrado se separó el disolvente por destilación en vacío a la trompa de agua, a 40-45°. El residuo se liberó en el evaporador de capa delgada a un vacío de 1 Torr y una temperatura de 190-200° de las partes volátiles. Se obtuvieron 146 partes del compuesto

25.



como líquido marrón.

30.

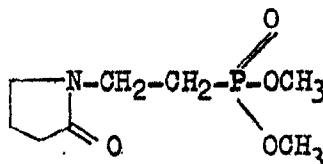
$C_7H_{14}NO_5P$  (223)  $n_D^{20}$  : 1,4760

Calculado: C 37,7% H 6,28% N 6,28 % O 35,9 % P 13,9 %

Encontrado: C 38,2% H 6,3% N 6,5 % O 36,1 % P 13,1 %

Ejemplo 8

5. 85 partes de pirrolidona-(2) se mezclaron con 2 partes de una solución metanólica al 40 % de hidróxido bencil-trimetilamónico. A 25-30° se gotearon bajo enfriamiento 136 partes de vinilfosfonato de dimetilo en el plazo de una hora. Durante la adición del vinilfosfonato de dimetilo se mantuvo, mediante adición ocasional de 1 - 2 partes de solución de hidróxido de bencil-trimetilamonio, en la mezcla de reacción un pH de 8 - 8,5. A continuación se agitó aún durante una hora a 25 - 30° a un pH de 8 - 8,5. En total se agregaron aún 4 partes de solución de bencil-trimetilamonio. La mezcla de reacción se neutralizó con ácido clorhídrico y a continuación se destiló en vacío. Después de un producto previo se obtuvieron 178 partes del compuesto
- 10.
- 15.



como líquido incoloro con un punto de ebullición p.eb.0,6: 160 - 162°.

Calculado: C 43,4 % H 7,24 % N 6,33 % O 28,9 % P 14,0 %

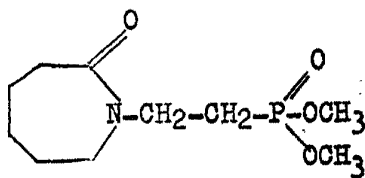
25. Encontrado: C 43,6 % H 7,5 % N 6,5 % O 28,3 % P 14,4 %

Ejemplo 9

30. A una mezcla de 113 partes de caprolactama y 136 partes de vinilfosfonato de dimetilo se agregaron a temperatura ambiente 2 partes de una solución 5,5-molar de metilato sódico manteniéndose la temperatura por en-

5. friamiento en 50 - 55°. Goteando lentamente solución de metilato sódico se mantuvo un pH de 9 - 10 hasta terminar la reacción exotérmica. En total se agregaron 12 partes de solución de metilato sódico. Después de enfriar se separó por succión de lo insoluble y el filtrado claro se liberó por calentamiento en vacío a la bomba de aceite a 170-180° de las partes volátiles. Quedaron 230 partes de un líquido algo viscoso, teñido amarillento, que destilaba a 168 - 170°/0,5 Torr.

10.



15.

$C_{10}H_{20}NO_4P$  (249)

$n_D^{20}$ : 1,4849

Calculado: C 48,2 % H 8,03 % N 5,62 % O: 25,7 % P: 12,4 %

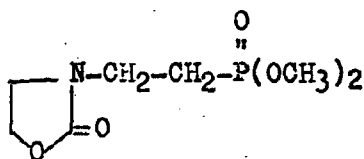
Encontrado: C 47,8 % H 8,0 % N 5,7 % O: 26,0 % P: 12,5 %

Ejemplo 10

20.

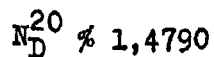
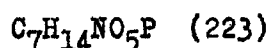
940 partes de N-(2-cloroetil)-oxazolidona-(2) se mezclan con 400 partes de dimetilformamida y a 150-160° se mezcla bajo agitación lentamente con 870 partes de trimetilfosfito. Terminado el desarrollo de gas se separa el disolvente por destilación en vacío. Se obtienen 1170 partes del compuesto

25.



30.

como líquido marrón claro.

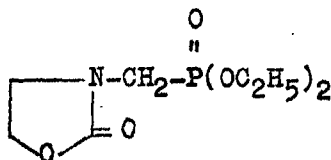


Calculado: C. 37,7 % H: 6,28 % N: 6,28 % P: 13,9 %

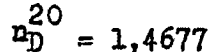
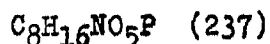
Encontrado: C. 38,5 % H: 6,3 % N: 7,0 % P: 13,1 %

Ejemplo 11

5. 271 partes de trietilfosfito se mezclan a 100-110°  
 lentamente con 332 partes de N-clorometil-oxazolidona-2  
 recogiendo el cloruro etílico que se forma en una trampa  
 refrigerada. Terminada la adición se calienta la mezcla de  
 reacción aún durante 1/2 hora a 130° y a continuación se  
 libera en vacío hasta 1 Torr a esta temperatura de los com-  
 ponentes volátiles. Se obtienen 430 partes del compuesto



15. como líquido amarillo pálido.



Calculado: C: 40,6 % H: 6,75 % N: 5,91 % P: 13,1 %

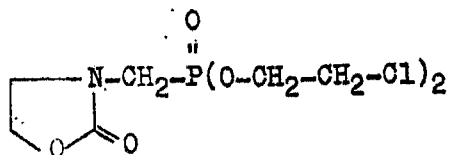
Encontrado: C: 40,6 % H: 6,7 % N: 6,2 % P: 12,8 %

Ejemplo 12:

20. 134 partes de N-clorometiloxazolidona-(2) se mez-  
 clan a 80-90° en un matraz evacuado a 30-40 Torr lentamente  
 con 270 partes de tris-(2-cloroetil)-fosfito. El cloruro  
 etilénico que se forma durante la reacción se recoge en  
 una trampa refrigerada a -70°. Terminada la adición se ca-  
 lienta aún durante 1 hora a 90 - 100°C recogiendo en  
 total 75 partes de cloruro etilénico. Después de haber re-  
 tirado en un vacío hasta 2 Torr las partes volátiles que-  
 dan 318 partes del compuesto

25.

30.



5.

como líquido viscoso, marrón claro.

$C_8H_{14}Cl_2NO_5P$  (306)  $n_D^{20} 1,4992$

Calculado: C: 31,35% H: 4,57 % N: 4,57% Cl: 23,2% P: 10,1%

Encontrado: C: 31,5 % H: 4,7 % N: 4,6 % Cl: 23,8% P: 10,3%

10.

Ejemplo 13

Un tejido de fibras de tereftalato de polietileno se impregna en una flota acuosa que por litro contiene 200 g del producto descrito en el ejemplo 5, 30 g de dicianidamina, 5 g de ácido fosfórico y 0,5 g de un producto de reacción de 1 mol de nonilfenol con 10 moles de óxido etilénico. El tejido impregnado se exprime hasta una recepción en peso de aproximadamente un 80 %, se seca durante 10 minutos a 100° y se fija durante 5 minutos a 160°. A continuación se lava el tejido con una solución diluida de sosa a 40° y se seca.

15.

20.

El tejido así aprestado se sometió, para comprobar sus propiedades inhibitoras de la inflamación, al ensayo vertical según DIN 53.906. Los resultados del ensayo se han resumido en la tabla a continuación:

25.

	longitud quemada	
	Urdimbre	Trama
A Sin tratar	quemado	
B Aprestado según el ejemplo 13	4,4 cm	4,5 cm
C B, después de 10 lavados a máquina a 60°	5,1 cm	5,8 cm

30.

Ejemplo 14

5. Se prepara una flota acuosa que por litro contiene 250 partes del producto descrito en el ejemplo 7, 30 partes de diciandiamida y 5 partes de ácido fosfórico. Un tejido de fibras de tereftalato de polietileno se impregna con esta flota, se exprime hasta una recepción de flota de un 80 %, se seca durante 10 minutos a 100° y se calienta durante 5 minutos a 160°. A continuación se lava el tejido durante 10 minutos a 40° con una solución de 1 parte de sosa por litro y se seca.

10.

El tejido así aprestado se somete al ensayo vertical según DIN 53.906.

15.

	Longitud de quemado	
	Urdimbre	Trama
A Sin tratar		quemado
B Aprestado según el ejemplo 14	5,6 cm	5,8 cm
C B, después de 10 lavados a máquina a 60°	6,8 cm	7,2 cm

20.

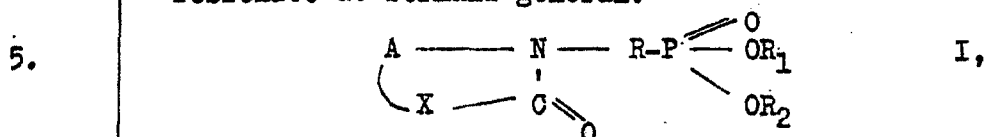
N O T A

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 17 de julio de 1.974, bajo el número P 24 34 312.2; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencial de referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDO FOSFONICO; caracterizándose por lo siguiente:

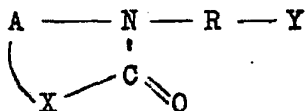
1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácido fosfónico de fórmula general:



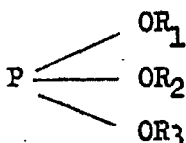
10. donde  $R_1$  y  $R_2$ , independientes entre si, significan un resto alquilo en caso dado sustituido por halógeno o junto con los átomos de oxígeno y el átomo de fósforo forman un heterociclo de cinco a siete miembros, X significa un átomo de oxígeno o el resto  $-\text{CH}-$ , donde  $R_4$  significa hidró-

15. geno o un resto alquilo, R significa un resto alquilenos, en caso dado ramificado con 1 - 4 átomos de carbono y A significa un resto alquilenos o fenileno-(1,2) en caso dado sustituido por halógeno, un resto alquilo o halogenoalquilo, necesario para completar un sistema de anillo de cinco a siete miembros; caracterizado porque compuestos de fórmula

20.



25. donde A, R y X tienen los significados arriba indicados e Y significa el grupo hidroxilo, dimetilamino, dietilamino, acetoxi o propioniloxi o un átomo de halógeno, se hacen reaccionar con ésteres trialquílicos del ácido fosforoso de fórmula:



*[Handwritten signature]*  
Bo.

donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado arriba indicado y  $R_3$  significa un resto alquilo en caso dado sustituido por halógeno, a temperaturas entre 40 y 210°C.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos donde R significa metileno se hacen reaccionar entre 40 y 60°C, referentemente entre 60 y 130°C.

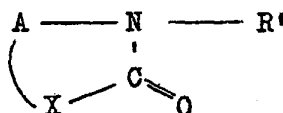
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos donde R significa metileno e Y significa acetoxi o propioniloxi, se hacen reaccionar entre 90 y 150°C.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos donde R significa un resto alquilenos con 2 a 4 átomos de carbono e Y significa cloro o bromo, se hacen reaccionar entre 120 y 210°C, preferentemente entre 150 y 180°C.

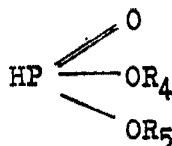
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos donde R significa metileno e Y significa cloro o bromo, se hacen reaccionar con trimetilfosfito, trietilfosfito o tris-(2-cloroetil)-fosfito, entre 40 y 160°C.

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 3-clorometil-oxazolidona-2 se hace reaccionar con trimetilfosfito, trietilfosfito o tris-(2-cloroetil)-fosfito.

30. 7.- Procedimiento para preparar los ésteres de ácido fosfónico de la reivindicación 1, donde R significa un resto  $C_2$  a  $C_4$ -alquilenos y  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado de  $R_4$  y  $R_5$ , caracterizado porque los compuestos de fórmula



5. donde A y X tienen el significado indicado en la reivindicación 1 y R' significa un resto C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>-alquenilo en caso dado ramificado, se hace reaccionar con ésteres de ácido fosforoso de fórmula

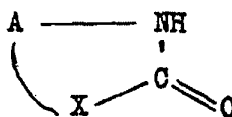


10. donde R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> independientes entre si significan un resto alquilo o junto con los átomos de oxígeno y el átomo de fósforo forman un heterociclo de cinco a siete miembros, en presencia de catalizadores formadores de radicales y en caso dado en presencia de diluyentes inertes.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los compuestos donde A significa un resto 1,2-etileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno y R' significan un resto vinilo o alilo, se hacen reaccionar con dimetil- o dietilfosfito.

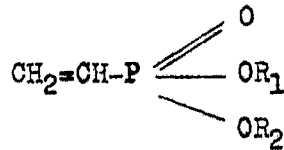
20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la 3-vinil-oxazolidona-2 o 3-alil-oxazolidona-2 se hacen reaccionar con dimetil- o dietilfosfito.

25. 10.- Procedimiento para preparar los ésteres de ácido fosfónico de la reivindicación 1, donde R significa etileno, caracterizado porque los compuestos de fórmula



30. donde A e Y tienen los significados indicados en la reivin-

dicación 1, se hacen reaccionar con ésteres de ácido vinilfosfónico de fórmula:



5.

donde  $R_1$  y  $R_2$  tiene el significado indicado en la reivindicación 1, en caso dado en presencia de catalizadores básicos.

10.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la oxazolidona-2 se hace reaccionar con vinilfosfonato de dimetilo, de dietilo o de di-(2-cloroetilo).

15.

12.- Procedimiento para preparar ésteres de ácido fosfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 OCT. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
p. p. Firmador L. García Fernández

