

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



16 MAR. 1977

CONCEDIDA

(11) NUMERO	447279	(15) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 33 271.2	25 Julio 1975	Alemania

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//C11D	

(24) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS N-ACIL-N-ALCOHILAMINOMETANODIFOSFONICOS".

(71) SOLICITANTE (S)

Joh. A. Benckiser GmbH.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6700 Ludwigshafen/Rhein, Benckiserplatz 1, (Alemania)

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Friedrich Krüger y Walter Michel.

(73) TITULAR (ES)

la misma solicitante.

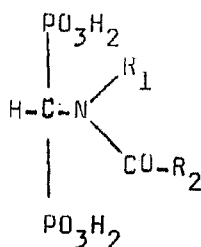
(74) REPRESENTANTE

Carlos Fernández Candelas.

Es objeto del invento un nuevo procedimiento para la preparación de ácidos N-acil-N-alcoholaminometanodifosfónicos.

Según la solicitud de patente alemana P 25 30 139.7 es sabido preparar ácidos N-acil-N-alcoholaminometanodifosfónicos por acilación de las sales de metales alcalinos de ácidos N-alcoholaminometanodifosfónicos, que se forman, de acuerdo con la DT-OS 1.958.123, a partir de amidas de ácidos N-alcoholcarboxílicos, ácido fosforoso y tricloruro de fósforo.

Se ha encontrado ahora que se pueden preparar ácidos N-acil-N-alcoholaminometanodifosfónicos de la fórmula general:



en donde  $R_1$  y  $R_2$  significan alcohol inferior con  $C_1-C_4$  y pueden ser iguales o diferentes, también en una única etapa de reacción, si se hace reaccionar una N-alcoholformamida con ácido fosforoso y un cloruro de acilo.

Se ha manifestado como conveniente hacer reaccionar N-alcoholformamida con ácido fosforoso y cloruro de acilo en una proporción molar de desde 1:0,5:0,5 hasta 1:2,5:2,5.

De la DT-OS 2.115.737 es sabido que se obtienen ácidos aminoalcanodifosfónicos por reacción de aductos de cloruro de hidrógeno y amidas de ácidos carboxílicos con ácido fosforoso a temperaturas por encima de  $100^\circ\text{C}$ , preferiblemente de  $140$  a

160°C. No obstante, en tal caso sólo se emplean amidas de ácido desde la acetamida.

5 Para la preparación de los compuestos se trabaja ventajosamente de acuerdo con el invento, disponiendo previamente la mezcla de N-alcoholformamida y ácido fosforoso y añadiendo a éste gota a gota, el cloruro de ácido. También puede proce--  
10 derse a la inversa, es decir disponer previamente el cloruro de ácido y añadir a esto la mezcla de N-alcohol-formamida y ácido fosforoso. Se inicia una reacción exotermica, y se ha manifestado como conveniente no dejar subir la temperatura por encima de 80°C, mediante enfriamiento.

15 Una vez terminada la reacción, se separan por destilación en vacío los componentes volátiles. Se obtiene el producto de reacción en forma de un jarabe incoloro, que puede ser utilizado de modo directo.

20 Para la obtención del ácido fosfónico cristalino puro, el jarabe es tratado con un disolvente orgánico, por ejemplo con alcoholes. Se ha manifestado como especialmente ventajoso el n-butanol. Se ha mostrado que a veces la cristalización puede ser acelerada por adición de ácido acético. Eventualmente, también puede diluirse el jarabe primero con hielo/agua y añadir luego un disolvente orgánico miscible con agua.

25 La N-alcoholformamida, en lugar de hacerse reaccionar con ácido fosforoso y un cloruro de acilo puede también -- hacerse reaccionar con tricloruro de fósforo y el correspondiente ácido carboxílico, los cuales reaccionan de manera conocida para formar ácido fosforoso y el cloruro de ácido carboxílico.

Los ácidos N-acil-N-alcoholaminometanodifosfónicos -

son excelentes agentes formadores de complejos para iones metálicos divalentes y de mayor valencia, tales como por ejemplo calcio, magnesio, hierro, cromo, manganeso y otros. Pueden ser incorporados en productos sólidos y líquidos, que son empleados en medios acuosos. También, los ácidos fosfónicos son compatibles con las materias primas para lavado usuales y pueden ser añadidos a agentes de lavado y de limpieza. Su empleo es ventajoso, por ejemplo, en máquinas lavadoras de botellas que trabajan automáticamente y en la limpieza de depósitos y contenedores. Ya cantidades inferiores a la estequiométrica (cantidades de inoculación) de los ácidos N-acil-N-alcoholaminometanodifosfónicos impiden la deposición de sedimentaciones petrificantes en sistemas acuosos.

Los ácidos fosfónicos manifiestan sobre todo con el valor de pH inherente del agua un excelente efecto estabilizador, y por lo tanto son apropiados también especialmente para estabilizar la dureza del agua en circuitos de refrigeración.

#### EJEMPLO 1

59,1 g (1 mol) de N-metilformamida son mezclados con buena agitación, con 82 g (1 mol) de ácido fosforoso. De este modo se obtiene una solución transparente. A ello se añaden -- gota a gota 109,9 g (1,4 moles) de cloruro de acetilo; la duración de la adición es de 10 a 12 minutos. De este modo la temperatura interior sube como máximo a 75°C y comienza un débil reflujo de cloruro de acetilo con simultáneo desprendimiento de HCl gaseoso. Después de un tiempo de reacción ulterior de 20 a 30 minutos, la temperatura interior disminuye a aproximadamente 45°C y el reflujo cesa plenamente; por consiguiente la reac

ción está terminada.. Con una temperatura del baño María de aproximadamente 60°C son eliminados en vacío los componentes volátiles. Con el fin de descomponer incluso los últimos vestigios de cloruro de acetilo, después de enfriar a la temperatura ambiente se diluye con un poco de agua. Se obtiene un jarabe diluido incoloro, que puede ser empleado directamente en la práctica.

Para la cristalización, el producto bruto es disuelto en aproximadamente 450 ml de n-butanol y la solución se mezcla con aproximadamente 1.200 ml de un ácido acético al 100%. Después del enfriamiento a 10°C se filtra con succión el producto cristalizado resultante y de este modo, tras el lavado con acetona y el secado en vacío a 80°C, se obtiene 87,1 g -- (70,5% de la teoría referido a  $H_3PO_3$ ) del ácido fosfónico cristalino de color blanco puro.

Punto de fusión: 170-173°C.

Análisis:

Calculado: N 5,7%; P 25,1%

Encontrado: N 6,0%; P 25,8%

El espectro de IR no manifiesta ninguna diferencia en comparación con la sustancia preparada mediante acetilación de ácido N-metilaminometanodifosfónico.

#### EJEMPLO 2.

157,0 g (2 moles) de cloruro de acetilo son dispuestos previamente. A ello se añade gota a gota, con agitación, una solución de 59,1 g (1 mol) de N-metilformamida y 164 g (2,0 moles) de ácido fosforoso. La duración de la adición es de 10 mi-

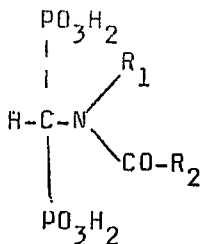
nutos; la temperatura interior sube a 42°C con desprendimiento de HCl gaseoso. Seguidamente se procede igual que en el Ejemplo 1.

- N O T A -

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

5

1.- Procedimiento para la preparación de ácidos N-acil-N-alcoholaminometanodifosfónicos de la fórmula general:



10

en donde  $R_1$  y  $R_2$  significa alcohol inferior con  $C_1-C_4$ , que pueden ser iguales o diferentes, caracterizado porque se hace reaccionar una N-alcoholformamida con ácido fosforoso y un cloruro de acilo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar N-alcoholformamida con ácido fosforoso y cloruro de acilo en la proporción molar de desde 1:0,5:0,5 hasta 1:2,5:2,5.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se hace reaccionar N-alcoholformamida

con ácido fosforoso y cloruro de acilo a temperaturas de 40 a 80°C.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS N-ACIL-N-ALCOHILAMINOMETANODIFOSFONICOS".

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

Madrid, 23 ABR 1976

CARLES FERNANDEZ CANDELA  
"P"

