

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78100697.8**

⑤① Int. Cl.²: **C 07 F 9/38, C 11 D 3/36**

⑱ Anmeldetag: **17.08.78**

③① Priorität: **18.08.77 DE 2737259**

⑦① Anmelder: **Benckiser-Knapsack GmbH, Am Hafen 2, D-6800 Ladenburg (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑦② Erfinder: **Sommer, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., Sandwingert 39, D-6900 Heidelberg 1 (DE)**
Erfinder: **Rohlf, Hans-Adolf, Dr. Dipl.-Chem., Gutleuthofhang 14, D-6900 Heidelberg (DE)**
Erfinder: **Raab, Günter, Hurstweg 39, D-6941 Ladenbach (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LU NL SE**

⑦④ Vertreter: **Zellentin, Rüdiger, Dr. et al, Zweibrückenstrasse 15, D-8000 München 2 (DE)**

⑤④ **N-Carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäuren, N-Carboxyalkan-azacycloalkan-diphosphonsäuren und N-Carboxyalkan-aminoarylalkan-diphosphonsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Komplexmierungsmittel.**

⑤⑦ Auf einfache und höchst vorteilhafte Weise können nach dem erfindungsgemässen Verfahren N-Carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäuren, N-Carboxyalkan-azacycloalkan-diphosphonsäuren und N-Carboxyalkan-aminoarylalkan-diphosphonsäuren durch Umsetzung der entsprechenden Aminoalkan-, Azacycloalkan- und Aminoarylalkan-diphosphonsäuren mit Halogenalkancarbonsäuren und Halogenalkandicarbonsäuren oder ihren Alkalimetallsalzen oder ihren Estern bei einer Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 160°C in wässrigem Medium bei einem pH-Wert zwischen etwa 4 und etwa 12 erhalten werden, wobei das molare Verhältnis von aminosubstituierter Diphosphonsäure zur Halogenalkancarbonsäure zwischen etwa 1 : 1 und etwa 1 : 3 liegt. Dabei werden neue N-carboxyalkylsubstituierte Aminoalkan-diphosphonsäuren, Azacycloalkan-diphosphonsäuren oder Aminoarylalkan-diphosphonsäuren erhalten, die sehr gute komplexierende und sequestrierende Eigenschaften gegenüber mehrwertigen Metallionen aufweisen.

EP 0 000 930 A1

- 1 **BEZEICHNUNG GEÄNDERT**
siehe Titelseite

N-Carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäuren, N-Carboxyalkan-azacycloalkan-diphosphonsäuren und N-Carboxyalkan-aminoarylalkan-diphosphonsäuren sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind N-Carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäuren, N-Carboxyalkan-azacycloalkan-diphosphonsäuren und N-Carboxyalkan-aminoarylalkan-diphosphonsäuren, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

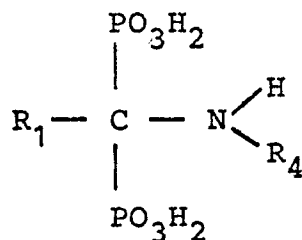
Aus der DT-PS 23 18 416 sind N-Carboxymethyl-aminoalkan-diphosphonsäuren und N-Carboxymethyl-aminoarylalkan-diphosphonsäuren bekannt, die man durch die Umsetzung von Aminoalkan- oder Aminoarylalkan-diphosphonsäuren im alkalischen
10 Medium mit Formaldehyd und Alkalicyanid unter Erhitzen auf 70 - 150° C erhält.

Diesem Verfahren haftet der Nachteil an, daß sehr große Vorsicht beim Arbeiten mit Alkalicyaniden, insbesondere
15 im technischen Maßstab, geboten ist und daher umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen unerläßlich sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man sowohl die aus der deutschen Patentschrift 23 18 416 bekannten Ver-
20 bindungen als auch neue N-Carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäuren, N-Carboxyalkan-azacycloalkan-diphosphonsäuren und N-Carboxyalkan-aminoarylalkan-diphosphonsäuren unter

günstigeren Arbeitsbedingungen herstellen kann, wenn man Aminoalkan-, Azacycloalkan- oder Aminoarylalkan-diphosphonsäuren der allgemeinen Formel II

5



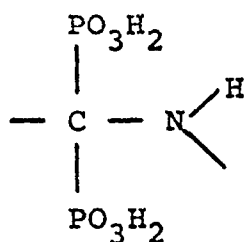
10

In der R_1 ein Wasserstoffatom, oder ein Alkylrest der Formel $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ mit $x = 0$ bis 10, oder ein niedriger Hydroxyalkylrest, oder ein niedriger Carboxyalkylrest, oder ein Arylrest, oder ein N,N-Bis-(carboxyalkyl)-aminoalkylrest, oder ein niedriger Alkylphosphonsäurerest, oder R_1 zusammen mit dem Substituenten R_2 eine Alkylengruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Azacycloalkanring

15

bildet und R_4 ein Wasserstoffatom, oder ein niedriger Alkylrest oder R_4 zusammen mit dem Substituenten R_1 eine Alkylengruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Azacycloalkanring mit der Gruppierung

20

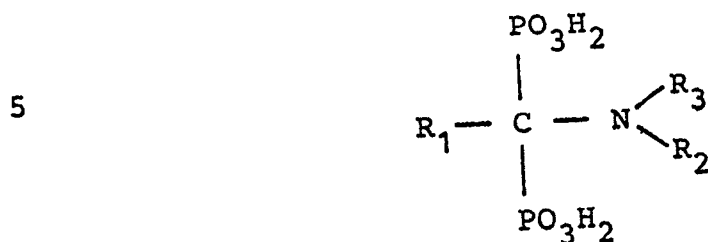


25

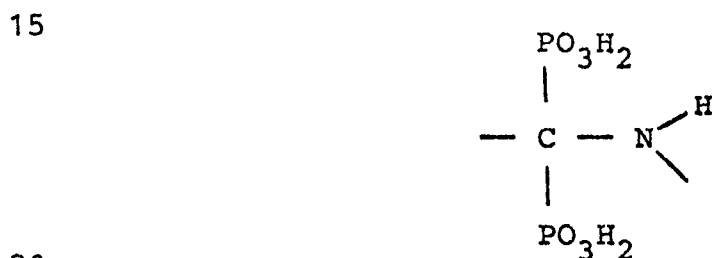
bildet, mit gerad- oder verzweigt-kettigen Halogenalkanmonocarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoff-Atomen oder mit Halogenalkandicarbonsäuren bzw. deren Alkalisalzen oder Estern bei Temperaturen von $50 - 160^\circ \text{C}$ im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 3 in wäßrigem Medium umgesetzt.

35

Man erhält auf diese Weise Verbindungen der allgemeinen Formel I



10 in der R_1 wie vorstehend bei Formel II definiert ist, während R_2 ein Wasserstoffatom, oder ein niedriger Alkylrest, oder der gleiche Rest wie R_3 , oder R_2 zusammen mit dem Substituenten R_1 eine Alkylengruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Azacycloalkanring mit der Gruppierung



bildet, und R_3 ein carboxylsubstituierter unverzweigter oder verzweigter Alkylrest, oder ein dicarboxylsubstituierter Alkylrest ist.

25 Neue Verbindungen dieser Art sind N-Carboxymethan-azacycloheptan-2,2-diphosphonsäure, N-Carboxypentan-1-aminoäthan-1,1-diphosphonsäure, N-Carboxyäthan-1-aminoäthan-1,1-diphosphonsäure, N-Carboxy-2,2-dimethylpropan-aminomethan-diphosphonsäure, N-10-Carboxydekan-aminomethan-diphosphonsäure, N,N-Bis-10-Carboxydekan-aminomethan-diphosphonsäure sowie N-(1,1-Diphosphonoprop-1-yl)-DL-aminobernsteinsäure.

30

Geeignete Verbindungen zur Carboxylierung der Aminoalkan-, Aminoarylalkan- oder Azacycloalkan-diphosphonsäuren sind
35 beispielsweise die Monochlor- oder Bromessigsäure, die 6-Bromhexansäure, die 3-Chlorpropionsäure, die 3-Chlor-

2,2-dimethylpropionsäure (β -Chlor-pivalinsäure), die 11-Bromundekansäure, sowie als Dicarbonsäure die Brombernsteinsäure.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen ist es möglich, die Aminodiphosphonsäure im Überschuß vorgelegter Alkalilauge zu lösen und anschließend die Halogencarbonsäure so einzutragen, daß ein pH-Wert von 4 nicht unterschritten wird. Wesentlich eleganter läßt sich das Verfahren
10 durchführen, wenn man nur so viel Alkalilauge vorlegt, wie für den gewünschten pH-Wert zwischen 4 und 12, vorzugsweise 7 und 9, erforderlich ist. Die weitere Dosierung von Alkalilauge und Halogencarbonsäure wird dann pH-abhängig gesteuert.

15 In manchen Fällen suspendiert man vorteilhafterweise die Diphosphonsäure und Halogencarbonsäure in Wasser und neutralisiert ganz oder partiell mit Alkalihydroxyd. Die Reaktionszeit und Temperatur liegen unter Ausnutzung der Neutralisationswärme bei 0,5 bis 3 Stunden und bei 50 - 160° C, vorteilhaft bei 60 bis 110° C.
20

Auf diese Weise erhält man als Reaktionsprodukte ganz- oder teilneutralisierte Salze, die mittels Kationenaustauscher
25 in die freien Säuren überführt werden können.

Es ist auch ohne weiteres möglich, anstelle von Alkalihydroxyd, z.B. Alkalicarbonat oder für spezielle Anwendungszwecke Alkali- und Erdalkalihydroxyde gemeinsam, z.B.
30 Natrium- oder Calciumhydroxyd oder Alkali-schwermetall-hydroxyde, z.B. Natriumaluminat, Natriumzinkat oder Natriumstannat zu verwenden.

So hergestellte Produkte sind insbesondere für Korrosionsschutzmittel und für Produkte in der Aufbereitung von Gebrauchswässern geeignet.
35

Je nach den Eigenschaften oder dem gewünschten Anwendungszweck werden die Lösungen direkt verwandt, die Salze kristallisiert oder nach Ionenaustausch die Säure nach an sich bekannten Verfahren, wie Verdampfungskonzentration
5 oder Fällung bzw. Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, gewonnen.

Bei der Carboxylierung erhält man in Abhängigkeit von den eingesetzten Molverhältnissen und der angewandten Amino-
10 diphosphonsäure einfach oder mehrfach carboxyalkylierte Produkte. Bei einem Molverhältnis der Reaktionspartner von 1 : 1 werden bevorzugt N-Carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäuren erhalten. Ein Molverhältnis der Reaktionspartner von Aminodiphosphonsäure : Halogencarbonsäure
15 von 1 : 2 bis 1 : 3 ergibt bevorzugt N,N-Bis-carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäuren.

Die nach der vorliegenden Erfindung erhaltenen Substanzen können überall da eingesetzt werden, wo ein gutes Komplex-
20 bindevermögen gegenüber 2- und mehrwertigen Metall-Ionen erforderlich ist. Sie zeichnen sich noch besonders durch ihre Hydrolysebeständigkeit bei hohen Temperaturen aus. Sie können in allen Medien Verwendung finden, in denen die Härtebildner des Wassers stören oder in denen jegliche Ein-
25 flüsse von mehrwertigen Metall-Ionen ausgeschaltet werden sollen. Im einzelnen sind hier die Aufbereitung von hartem Wasser, Textilbehandlungsbäder, die Papierherstellung, photographische Entwicklungsbäder, Galvanisierbäder und die Gerbung zu nennen. Des weiteren eignen sich diese Diphosphon-
30 säuren zur Stabilisierung der Wasserhärte in unterstöchiometrischen Mengen. Auch können sie als Stabilisatoren für Dispersionen und Suspensionen dienen.

Da die erfindungsgemäßen Produkte die Eigenschaften von Phosphonsäuren und Aminocarbonsäuren aufweisen, bieten sie an-
35 wendungstechnisch Vorteile gegenüber den Phosphonsäuren bzw. den Aminocarbonsäuren allein, die über die Summe der Eigen-

schaften der einzelnen Komponenten hinausgeht.

Beispiel 1:

In einem Rührbehälter mit Thermometer und Rückflußkühler
5 werden 6,72 kg 50%ige Kalilauge vorgelegt und 2,05 kg
1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure so zugegeben, daß die
Sumpftemperatur 60° C nicht übersteigt. Innerhalb einer
Stunde tropft man dann eine Lösung von 1,89 kg Monochlor-
essigsäure in 2,2 kg Wasser zu und erhitzt anschließend
10 drei Stunden auf 100° C.

Nach Entsalzen eines aliquoten Teils des Reaktionsproduk-
tes mittels eines stark sauren Kationenaustauschers und
Einengen der Lösung konnte die N,N-Bis-carboxymethan-1-
15 aminoäthan-1,1-diphosphonsäure durch Auskristallisieren
mit Methanol/Äthanol in einer Ausbeute von 91,3 % der
Theorie gewonnen werden.

Das Produkt zeigt folgende Analyse:

20

ber.: C: 22,40 %, N: 4,36 %, P: 19,29 %
gef.: C: 22,6 %, N: 4,4 %, P: 19,3 %.
Molverh.: C : P : N = 5,99 : 1,98 : 1.

25 Beispiel 2:

28 g Kaliumhydroxyd werden in 100 ml Wasser gelöst und
20,5 g 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure eingetragen. An-
schließend gibt man 13,9 g Bromessigsäure zu und kocht
30 drei Stunden am Rückfluß.

Das Reaktionsprodukt wird mit einem sauren Austauscher
(Lewatit S 100) behandelt und die Lösung eingeeengt. Es re-
sultiert ein hell-gelbes, viskoses Öl, das mit Methanol/
35 Äthanol zur Kristallisation gebracht wird. Man erhält nach
Trocknen im Wasserstrahl-Vakuum bei 80° C 25,4 g N-Carboxy-

methan-1-aminoäthan-1,1-diphosphonsäure, was einer Ausbeute von 96,6 % der Theorie entspricht.

Analyse: ber.: C: 18,26 %, N: 5,32 %, P: 23,55 %
5 gef.: C: 17,6 %, N: 5,2 %, P: 23,3 %.
Molverh.: C : P : N = 3,95 : 2,02 : 1.

Beispiel 3:

10 47,8 g Aminomethan-diphosphonsäure werden in 148 g 50%iger Kalilauge bei 60° C gelöst und eine Lösung von 99,4 g Kaliumsalz der Monochloressigsäure in 250 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird drei Stunden auf 80 - 90° C erhitzt.

15 Nach Aufarbeiten der Reaktionslösung, wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben, erhält man 75,2 g der N,N-Bis-carboxymethan-aminomethan-diphosphonsäure.

20 Analyse: ber.: C: 19,56 %, N: 4,56 %, P: 20,17 %
gef.: C: 20,3 %, N: 4,7 %, P: 20,3 %.
Molverh.: C : P : N = 5,04 : 1,95 : 1.

Beispiel 4:

25 95,5 g Aminomethan-diphosphonsäure werden in 224 g 50%iger Kalilauge bei 60° C gelöst, 300 ml Wasser und 54,3 g Chloressigsäuremethylester zugegeben. Nach 3-stündigem Kochen am Rückfluß läßt man erkalten.

30 Nach Aufarbeiten der Lösung mit einem sauren Austauscher, Einengen, Kristallisieren und Trocknen erhält man 115 g N-Carboxymethan-aminomethan-diphosphonsäure, was einer Ausbeute von 92,3 % der Theorie entspricht.

35

Analyse: ber.: C: 14,47 %, N: 5,62 %, P: 24,87 %
gef.: C: 15,1 %, N: 5,7 %, P: 25,0 %.
Molverh.: C : P : N = 3,09 : 1,98 : 1.

Beispiel 5:

5

13,4 g Phenylaminomethan-diphosphonsäure werden in einer Lösung von 8 g NaOH in 100 ml Wasser gelöst, so daß die Temperatur 60° C nicht übersteigt und dann 4,8 g Monochloressigsäure zugegeben. Man hält die Reaktionslösung anschließend drei Stunden bei 110° C, läßt erkalten und behandelt mit einem stark sauren Austauscher.

Aus der eingeeengten Lösung werden mit Methanol 15 g kristalline N-Carboxymethan-phenylaminomethan-diphosphonsäure erhalten.

15

Analyse: ber.: C: 33,23 %, N: 4,31 %, P: 19,05 %
gef.: C: 32,8 %, N: 4,3 %, P: 18,6 %.
Molverh.: C : P : N = 8,9 : 1,95 : 1.

20

Beispiel 6:

In 200 ml Wasser werden 54,8 g 1-Aminopropan-1,1-diphosphonsäure eingerührt und langsam 14,6 g basisches Zinkcarbonat zugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird mit 140 g 50%iger Kalilauge versetzt und nach dem Abkühlen auf 50° C 47,3 g Monochloressigsäure portionsweise eingetragen.

25

Nach zwei Stunden Kochen am Rückfluß erhält man eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung des Kaliumzinksalzes der N,N-Bis-carboxymethan-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen zeigen einen Mindest-Umsatz von 90 % der Theorie. Ein Teil der Lösung wird, wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, aufgearbeitet.

35

Analyse: ber.: C: 25,09 %, N: 4,18 %, P: 18,48 %
gef.: C: 24,5 %, N: 4,2 %, P: 18,2 %.
Molverh.: C : P : N = 6,81 : 1,96 : 1.

5 Beispiel 7:

In 250 ml destilliertem Wasser werden 90 g Kaliumhydroxid
gelöst und in diese Lösung 103,6 g Aza-cycloheptan-2,2-di-
phosphonsäure so eingetragen, daß die Temperatur 60° C nicht
10 übersteigt. Nach Zugabe von 38 g Monochloressigsäure wird
2 1/2 Stunden auf 110° C erhitzt. Man läßt abkühlen und ge-
winnt anschließend nach beschriebener Methode gemäß Bei-
spiel 1 aus der Lösung 102,5 g N-Carboxymethan-aza-cyclo-
heptan-2,2-diphosphonsäure.

15

Analyse: ber.: C: 30,49 %, N: 4,44 %, P: 19,66 %
gef.: C: 30,0 %, N: 4,5 %, P: 20,0 %.
Molverh.: C : N : P = 7,8 : 1 : 2.

20 Beispiel 8:

41 g 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure werden unter Rühren in
187 g 30%iger Kalilauge gelöst und bei 60° C 39 g 6-Brom-
hexansäure zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird
25 langsam auf 100° C aufgeheizt und drei Stunden bei dieser
Temperatur belassen. Nach der Aufarbeitung gemäß Beispiel 1
erhält man N-Carboxypentan-1-aminoäthan-1,1-diphosphonsäure.

Durch Bestimmung der freien Amino-Gruppen nach der Methode
30 von Van Slyke wurde ein Umsatz von 73,4 % der Theorie er-
mittelt.

Beispiel 9:

35 In eine Mischung aus 51 g 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure,
27,2 g 3-Chlorpropionsäure und 150 ml Wasser werden unter
Rühren bei 70° C innerhalb einer Stunde 140 g 50%ige Kali-

lauge eingetropft und anschließend die klare Lösung zwei Stunden am Rückfluß gekocht.

Nach Aufarbeitung der Lösung erhält man 57,5 g N-Carboxy-
5 äthan-1-aminoäthan-1,1-diphosphonsäure.

Analyse: ber.: C: 21,67 %, N: 5,05 %, P: 22,35 %

gef.: C: 20,5 %, N: 4,8 %, P: 21,3 %.

Molverh.: C : N : P = 4,98 : 1 : 2.

10

Beispiel 10:

Zu einer Lösung von 47,8 g Aminomethan-diphosphonsäure in
288 g 30%iger Kalilauge werden unter Rühren 34,6 g 3-Chlor-
15 2,2-dimethylpropionsäure (β -Chlorpivalinsäure) zugegeben.
Die Lösung wird innerhalb einer Stunde zum Sieden aufge-
heizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach
der Aufarbeitung wurde N-2-Carboxy-2,2-dimethyläthan-amino-
methan-diphosphonsäure erhalten.

20

Es konnte durch Bestimmung der primären Amino-Gruppen in der
Lösung ein Umsatz von 73,5 % der Theorie ermittelt werden.

Beispiel 11:

25

54,7 g 1-Aminopropan-1,1-diphosphonsäure werden in 150 g
40%iger Natronlauge gelöst und bei 60° C 49,5 DL-Brombern-
steinsäure eingetragen. Zur Vervollständigung der Reaktion
wird noch zwei Stunden am Rückfluß gekocht.

30

In der Lösung konnten durch quantitative Dünnschichtchroma-
tographie 21 g 1-Aminopropan-1,1-diphosphonsäure und 51,4 g
N-(1,1-Diphosphonoprop-1-yl)-DL-aminobornsteinsäure nachge-
wiesen werden.

35

Beispiel 12:

In 150 g 50%iger Kalilauge werden 47,8 g Aminomethan-diphosphonsäure gelöst und in diese Lösung bei 80° C 88,8 g 11-Bromundekansäure eingetragen. Nach 2-stündigem Kochen am Rückfluß und Abkühlen der Lösung konnten durch dünn-

5 schichtchromatographische Untersuchungen ca. 30 % Aminomethan-diphosphonsäure, ca. 60 % N-10-Carboxydekan-amino-

methan-diphosphonsäure und ca. 10 % N,N-Bis-10-Carboxydekan-aminomethan-diphosphonsäure nachgewiesen werden.

10

Beispiel 13:

In einem 1 m³-Rührwerksbehälter mit Rückflußkühler, Heizung, eingebauter pH-Einstabmeßkette und zwei Tropftrichtern

15 werden in 292,2 kg Wasser und 69,8 kg 50%iger Kalilauge 127,7 kg 1-Amino-äthan-1,1-diphosphonsäure gelöst. Die Lösung wird unter Ausnutzung der Neutralisationswärme auf 80° C erwärmt und aus den beiden Vorlagen 147,7 kg 80%iger Monochloressigsäure-Lösung und ca. 362 kg 50%iger Kalilauge

20 zudosiert. Die Zugabe wird so gesteuert, daß der pH-Wert im Reaktionsmedium zwischen 8,0 und 8,5 liegt. Durch die entstehende Reaktionswärme kann die Reaktionsmischung auf 80 bis 90° C gehalten werden. Nach Beendigung des Zulaufes wird mit Kalilauge auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt und die

25 Lösung noch eine Stunde bei 90 - 100° C gerührt.

Die resultierende Lösung hat einen Gehalt von ca. 20 % N,N-Bis-carboxymethylen-1-aminoäthan-1,1-diphosphonsäure.

30 Beispiel 14:

58,7 g 3-Hydroxy-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure werden in eine Lösung von 84 g KOH in 300 ml Wasser eingetragen. Die Lösung wird auf 60° C erhitzt und unter kräftigem Rühren werden

35 56 g 3-Chlorpropionsäure so eingetragen, daß die Temperatur langsam auf 80° C ansteigt. Nach 3-stündigem Kochen unter Rückfluß resultiert eine schwach gelb gefärbte Lösung.

Nach Aufarbeitung der Lösung mittels eines stark sauren Ionenaustauschers, Einengen, Kristallisieren und Trocknen erhält man 81 g leicht gelbliche hygroskopische Kristalle. Die dünnschichtchromatographische Analyse zeigt einen Ge-
5 halt von ca. 20 % N-Carboxyäthan-3-hydroxy-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure und ca. 80 % N,N-Bis-carboxyäthan-3-hydroxy-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure.

Beispiel 15:

10

24,9 g 2-Carboxy-1-aminoäthan-1,1-diphosphonsäure werden bei 50° C unter Rühren in 119 ml 30%iger Kalilauge gelöst und bei dieser Temperatur 19 g 5-Bromvaleriansäure eingetragen. Man kocht 3 1/2 Stunden am Rückfluß, kühlt ab, behandelt
15 die Lösung mit einem Kationenaustauscher, engt die Säurelösung fast bis zur Trockne ein und kristallisiert mit Gemischen aus Methanol, Äthanol und Aceton fraktioniert. Die Ausbeute an 2-Carboxy-1,1-diphosphono-äthan-1-aminopentansäure beträgt 24,5 g.

20

Analyse: ber.: C: 27,52 %, N: 4,01 %, P: 17,74 %
gef.: C: 27,5 %, N: 3,9 %, P: 17,8 %.
Molverh.: C : P : N = 8,23 : 2,06 : 1.

25 Beispiel 16:

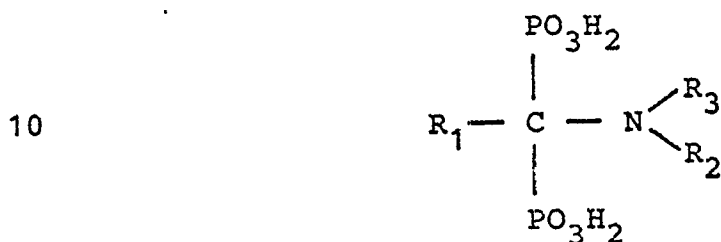
6,9 g 1-Aminododekan-1,1-diphosphonsäure werden in 56 g 10%iger Kalilauge gelöst, bei 60° C 2,8 g 3-Chlor-2,2-dimethylpropionsäure zugegeben und drei Stunden unter Rückfluß
30 gekocht. Nach Aufarbeiten der Reaktionslösung mittels eines sauren Kationenaustauschers, Filtrieren und Einengen der Säurelösung erhält man durch Kristallisieren mit Methanol/Wasser 6 g N-2-Carboxy-2,2-dimethyläthan-1-aminododekan-1,1-diphosphonsäure.

35

Analyse: ber.: C: 45,84 %, N: 3,14 %, P: 13,91 %
gef.: C: 47,8 %, N: 3,2 %, P: 14,4 %.
Molverh.: C : P : N = 17,43 : 2,03 : 1.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von N-Carboxyalkan-amino-
alkandiphosphonsäuren, N-Carboxyalkan-azacycloalkan-di-
phosphonsäuren und N-Carboxyalkan-aminoarylalkan-diphos-
phonsäuren der allgemeinen Formel 1, bzw. deren Salzen,



in der

- 15 R_1 ein Wasserstoffatom, oder
ein Alkylrest der Formel $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ mit $x = 0$ bis 10,
ein niedriger Hydroxyalkylrest, oder
ein niedriger Carboxyalkylrest, oder
ein Arylrest, oder
20 ein N,N-Bis-(carboxyalkyl)-aminoalkyl-, oder
ein niedriger Alkylphosphonsäurerest, oder
 R_1 zusammen mit dem Substituenten R_2 eine Alkylen-
gruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Aza-
cycloalkanring mit der Gruppierung

25

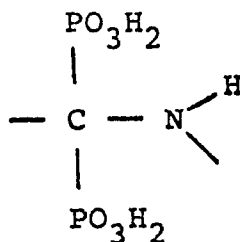


bildet,

- R_2 ein Wasserstoffatom, oder
ein niedriger Alkylrest, oder
35 der gleiche Rest wie R_3 , oder
 R_2 zusammen mit dem Substituenten R_1 eine Alkylen-
gruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Aza-

cycloalkanring mit der Gruppierung

5



bildet, und

10

R_3 ein carboxylsubstituierter unverzweigter oder verzweigter Alkylrest, oder

ein dicarboxylsubstituierter Alkylrest ist,

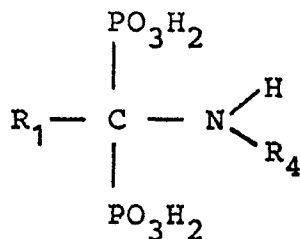
dadurch gekennzeichnet,

daß eine Aminoalkan-, Azacycloalkan- oder Aminoaryl-

15

alkan-diphosphonsäure der allgemeinen Formel II

20



in der

R_1 wie bei Formel I angegeben definiert ist, und

25

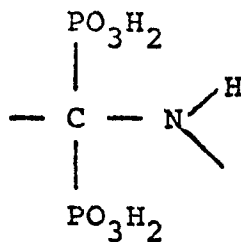
R_4 ein Wasserstoffatom, oder

ein niedriger Alkylrest, oder

R_4 zusammen mit dem Substituenten R_1 eine Alkylengruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Aza-

cycloalkanring mit der Gruppierung

30



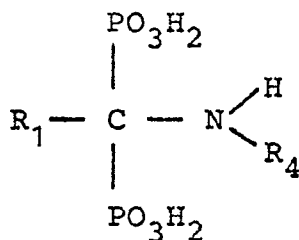
35

bildet,

mit einer unverzweigten oder verzweigten Halogenalkancar-

bonsäure, einer Halogenalkandicarbonsäure, ihren Alkali-
metallsalzen oder ihren Estern in einem Molverhältnis
von 1 : 1 bis zu etwa 1 : 3 in wäßrigem Medium bei einer
Temperatur zwischen 50° C und 160° C und bei einem pH-
Wert zwischen etwa 4.0 und etwa 12.0 solange erhitzt
werden, bis die Umsetzung abgeschlossen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der pH-Wert während der Reaktion zwischen pH 7.0 und
9.0 gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktion in einem Temperaturbereich von etwa 60° C
bis 110° C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Aminoalkan-, Azacycloalkan- oder Aminoarylalkan-
diphosphonsäurereakt / and eine Verbindung mit der For-
mel II

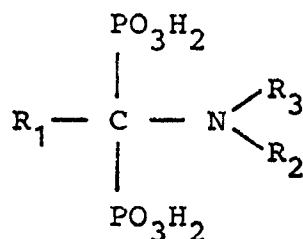


ist, in der
R₁ ein Wasserstoffatom, oder
ein Alkylrest mit 1 bis 11 C-Atomen, oder
ein Hydroxyäthylrest, oder
ein Carboxymethylrest, oder

ein Phenylrest, oder
 ein N,N-Bis-(carboxymethyl)-aminomethyl- oder
 -äthylrest, oder
 ein Methyl- oder Äthylphosphonsäurerest, oder
 5 R_1 zusammen mit R_4 eine Alkylengruppe mit 3 bis 5
 C-Atomen ist und
 R_4 ein Wasserstoffatom, oder
 ein Methylrest, oder
 R_4 zusammen mit R_1 eine Alkylengruppe mit 3 bis 5
 10 C-Atomen ist.

5. Eine N-Carboxyalkan-aminoalkan-diphosphonsäure der all-
 gemeinen Formel I

15

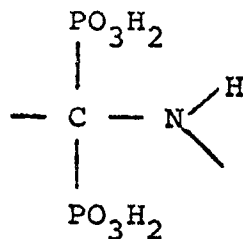


20

in der

R_1 ein Wasserstoffatom, oder
 ein Alkylrest mit 1 bis 11 C-Atomen, oder
 25 ein Arylrest, oder
 ein niedriger Hydroxyalkylrest, oder
 ein niedriger Carboxyalkylrest, oder
 R_1 zusammen mit dem Substituenten R_2 eine Alkylen-
 gruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Aza-
 30 cycloalkanring mit der Gruppierung

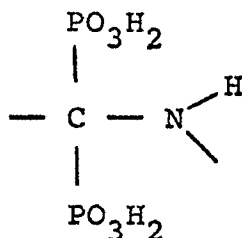
35



bildet,

R_2 ein Wasserstoffatom, oder
 der Substituent R_3 , oder
 R_2 zusammen mit dem Substituenten R_1 eine Alkylengruppe mit 3 bis 5 C-Atomen ist und einen Azacycloalkanring mit der Gruppierung

5



10

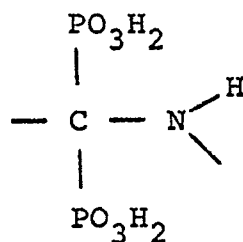
bildet, und

R_3 ein carboxylsubstituierter unverzweigter Alkylrest
 mit der Formel $(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, in der $m = 2$ bis 12 ist,
 ein carboxylsubstituierter verzweigter Alkylrest, oder
 ein dicarboxylsubstituierter Alkylrest ist.

15

6. Verbindung nach Anspruch 6, in der
 R_1 zusammen mit R_2 eine Alkylengruppe mit 5 C-Atomen ist
 und einen Azacycloheptanring mit der Gruppierung

20



25

bildet,

R_3 eine Carboxymethylgruppe ist
 und die Verbindung somit N-Carboxymethan-azacycloheptan-
 2,2-diphosphonsäure ist.

30

35

7. Verbindung nach Anspruch 6, in der
 R_1 ein Methylrest ist,

R₂ ein Carboxypentylrest ist,
R₃ ein Wasserstoffatom ist
und die Verbindung somit N-Carboxypentan-1-aminoäthan-
1,1-diphosphonsäure ist.

5

8. Verbindung nach Anspruch 6, in der

R₁ ein Wasserstoffatom ist,

R₂ ein 2-Carboxy-2,2-dimethyläthylrest ist,

10 R₃ ein Wasserstoffatom ist

und die Verbindung somit N-(2-Carboxy-2,2-dimethyl-
äthan)-aminomethan-diphosphonsäure ist.

15 9. Verbindung nach Anspruch 6, in der

R₁ ein Äthylrest ist,

R₂ eine Gruppe mit der Formel $\begin{array}{c} \text{-CH-COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$ ist,

R₃ ein Wasserstoffatom ist

20 und die Verbindung somit N-(1,1-Diphosphonoprop-1-yl)-
-D,L-aminobernsteinsäure ist.

10. Verbindung nach Anspruch 6, in der

25 R₁ ein Wasserstoffatom ist,

R₂ und R₃ 10-Carboxydecylgruppen sind

und die Verbindung somit N,N-Bis-(10-carboxydekan)-amino-
methan-diphosphonsäure ist.

30

11. Verbindung nach Anspruch 6, in der

R₁ eine Carboxymethylgruppe ist,

R₂ ein Pentancarbonsäurerest ist,

R₃ ein Wasserstoffatom ist

35 und die Verbindung somit 2-Carboxy-1,1-diphosphonoäthan-
-1-aminopentancarbonsäure ist.

12. Verbindung nach Anspruch 6, in der
R₁ ein Undecylrest ist,
R₂ eine 2-Carboxy-2,2-dimethyläthylgruppe ist,
R₃ ein Wasserstoffatom ist
5 und die Verbindung somit N-(2-Carboxy-2,2-dimethyläthan)-
-1-aminododekan-1,1-diphosphonsäure ist.
13. Verbindung nach Anspruch 6, in der
10 R₁ ein Hydroxyäthylrest ist,
R₂ eine Carboxyäthylgruppe ist,
R₃ ebenfalls eine Carboxyäthylgruppe ist
und die Verbindung somit N,N-Bis-(carboxyäthan)-3-hydroxy-
-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure ist.
15
14. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 6 in Verfahren
zur Behandlung wäßriger Systeme mit dem Zwecke der Be-
seitigung der nachteiligen Effekte von mehrwertigen
20 Metallionen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A - 2 318 416 (BENCKISER-KNAPSACK)</u> * Seiten 1,2 *	1-14	C 07 F 9/38 C 11 D 3/36
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 F 9/38
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 27-11-1978	
		Prüfer MARANDON	