

187420

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. - CASO 9.336.

187420



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE OXICLORURO FOSFORICO".

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en: Imperial Chemical House,
Millbank, LONDRES, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la preparación de bicloruros de ari-loxi-fosforilo, por medio del cual pueden obtenerse bicloruros fenoxi y fenoxi-fosforilo substituídos, útiles

5. como materiales de partida para la producción de nuevas resinas artificiales de la naturaleza de un polifosfato orgánico (según lo reivindicado en la Solicitud inglesa pendiente Nº 117/48) o también para usarse como compues-
10. tos intermedios en la preparación de otros derivados fosfóricos orgánicos, y con ayuda del cual el bicloruro de

187420



fenoxi-fosforilo y, especialmente, los bicloruros de fenoxi-fosforilo halógenos-substituidos, pueden obtenerse con mejor rendimiento, en menos tiempo y, además de modo más conveniente que por los procedimientos conocidos.

15. El bicloruro de fenoxi-fosforilo fué descrito primitivamente por Jacobson (Berichte 1875, 8, 1521) quien lo aisló por destilación fraccionada de una mezcla de bicloruro de fenoxi-fosforilo, cloruro de bis-fenoxi-fosforilo y fosfato trifenílico, obtenido añadiendo al oxocloruro de fósforo una cantidad de equimolecular de fenol, calentando la solución resultante durante varias horas, destilando y recogiendo el producto que destilaba entre 200 y 300°C. Freeman & Colver (J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 751) calentando a ebullición tranquila, durante 10
20. horas, sometida a reflujo, una mezcla equimolecular de fenol y tricloruro de fósforo, obtuvieron una mezcla de tetracloruro de fenoxi-fosforilo y cloruro de bis-fenoxi-fosforilo, que puede haber contenido también algo de fosfato de trifenilo y de la que, por destilación a presión
25. reducida, obtuvieron una proporción de 74,4% de una fracción de punto de ebullición comprendido entre 130 y 134°C. a 21 mm. de bicloruro bruto de fenoxi-fosforilo, y un rendimiento de 8,2% de cloruro bruto de bis-fenoxi-fosforilo de punto de ebullición comprendido entre 212 y 215°C., a
30. la misma presión. De la fracción de menor punto de ebullición, obtuvieron, por redestilación, bicloruro de fenoxi-fosforilo de un punto de ebullición de 240°C a la presión atmosférica con un rendimiento del 70,4% con respecto al teórico.
- 35.
40. El bicloruro de para-cloro-fenoxi-fosforilo,

187420



- fué aislado por Kekule y Barbaglia (Berichte 1872, 5, 876 y 1873, 6, 944) de una mezcla de los productos de reacción de pentacloruro de fósforo y para-fenol-sulfonato potásico, del resto de cuya mezcla pudo aislarse, por hidrólisis, cloro-fenol y dicloro-benceno. Los bicloruros de para- y orto-cloro-fenoxi-fosforilo, se han obtenido también por otros investigadores partiendo de orto- o para-fenol sulfonato potásico y pentacloruro de fósforo (Annalen, 1907, 358, 92; 1918, 415, 53 y 1918, 415, 68). En la
45. Solicitud pendiente nº 116/48 se describe un método de preparación de bicloruros substituídos de fenoxi-fosforilo, en el que se prepara un bicloruro de ariloxi-fosforilo calentando una mezcla que contenga oxiclорuro de fósforo y un compuesto fenólico monohidroxi-aromático capaz de reaccionar con oxiclорuro de fósforo con la liberación o desprendimiento de una sola mol de cloruro de hidrógeno por cada mol del compuesto fenólico; la relación molar de oxiclорuro de fósforo a compuesto fenólico se mantiene a no menos de 3:2 durante el curso de la reacción, hasta que
45. dicho compuesto fenólico se ha consumido por completo, hallándose presente, si es preciso, un catalizador eliminador de cloruro de hidrógeno, para iniciar la reacción a la temperatura de ebullición o por debajo de ella. En la
60. citada Solicitud pendiente se indica que mientras el fenol, el cresol, el nitro-fenol y el para-clorofenol reaccionan con el oxiclорuro de fósforo, al calentar, sin adición de catalizador, el o-clorofenol, el 2:4-dicloro fenol, el 2:4 id-bromo fenol, el 2:4:6 tricloro fenol, y el 2-metil-4:6-dicloro fenol, reaccionan en presencia de un catalizador
65. eliminador de cloruro de hidrógeno, variando de 8 a 120
- 70.

187420



horas el tiempo de reacción.

75. Se ha comprobado que empleando hierro metálico como catalizador para el fomento de la reacción entre el oxiclорuro de fósforo y un compuesto fenólico mono-hidroxi-aromático, capaz de reaccionar con el oxiclорuro de fósforo, con la formación de solamente una mol de cloruro de hidrógeno por cada mol del compuesto fenólico, puede obtenerse una importante reducción de tiempo de reacción y un mejor rendimiento del bicloruro de fosforilo correspondiente.

80. De acuerdo con este invento, el procedimiento para la preparación de un bicloruro de ariloxi-fosforilo comprende el calentar, en presencia de hierro metálico, una mezcla de oxiclорuro de fósforo y de un compuesto fenólico mono-hidroxi-aromático de composición química tal que sea capaz de reaccionar con el oxiclорuro de fósforo con la formación de una sola mol de cloruro de hidrógeno por cada mol del compuesto fenólico.

90. Al aplicar la reacción a la práctica, en una forma, el compuesto fenólico mono-hidroxi-aromático puede disolverse en, por lo menos 1 pero, con preferencia, en por lo menos 1,5 proporción molar de oxiclорuro de fósforo y calentarse sometido a reflujo en presencia de hierro, a la temperatura de ebullición, o menor, de la mezcla de reacción hasta que no se desprenda ya cloruro de hidrógeno del cual existe formación al principio de la reacción.

95. La terminación de la formación de cloruro de hidrógeno indica que se ha consumido todo el compuesto fenólico mono-hidroxi-aromático. Si se usa un exceso de oxiclорuro de fósforo se destila a continuación y del residuo puede destilarse, a presión ordinaria o reducida, el bicloruro de ariloxi-fosfo

100.

1 87420



rilo. El compuesto fenólico mono-hidróxi-aromático puede ser, por ejemplo, el fenol, un alquil-fenol o un fenol halogenado.

105. El catalizador de hierro puede añadirse en forma de polvo o de limaduras, o puede estar en forma de masas relativamente grandes, por ejemplo, como empaquetaduras o relleno del recipiente de reacción, bien "per se" o sostenido en una superficie inerte. Además, pueden usarse como catalizador las paredes de un recipiente de reacción
110. de hierro.

115. Empleando el catalizador de hierro en cantidades variables de 2 a 100%, calculadas con respecto al compuesto fenólico, es posible completar el consumo de todo el compuesto fenólico, por reacción con el oxiclورو de fósforo, dentro de los tiempos siguientes: fenol, en 4 horas; para-cloro fenol, en 2 horas; orto-cloro fenol, en 4 horas; 2:4 di-bromo fenol, en 30 minutos; 2:4:6 tricloro fenol, en 3,5 horas; 2:4 dicloro fenol, en 5 horas; 2-metil:4:6 dicloro fenol, en 6 horas. Los rendimientos varían desde
120. 50% en adelante, hasta casi el teórico, y dependen de la cantidad o proporción de catalizador y de la naturaleza del compuesto fenólico usado. Para los compuestos conocidos, estos rendimientos son superiores a los obtenidos del fenol apropiado, de acuerdo con los métodos de la técnica anterior, y para los compuestos fenólicos halogenados, los rendimientos son mejores que los obtenidos sin catalizador, o con otros catalizadores mencionados en el
125. procedimiento descrito en la Solicitud pendiente inglesa nº 116/48.

130. De acuerdo con otra forma de este invento, una

187420



- mezcla equimolecular de compuesto mono-hidroxi-fenólico y de oxiclорuro de fósforo, se introduce continuamente en una columna de reacción o en una serie de vasijas, calentadas, llenas de catalizador, a través del cual circula
135. una cantidad constante de oxiclорuro de fósforo en exceso, y esta cantidad de oxiclорuro de fósforo diluye la mezcla equimolecular de reacción introducida en la vasija, para suministrar cualquier exceso deseado de oxiclорuro de fósforo en cualquier etapa de la reacción. Este exceso puede ser,
140. ventajosamente, de 0,5 a 5 veces la cantidad molar. La forma y tamaño de los recipientes están preparados de tal modo, que el tiempo de paso es suficiente para la conversión completa del fenol. El producto, que consiste esencialmente en una solución del bicloruro de ariloxi-fosforilo deseado en el oxiclорuro de fósforo no consumido, atraviesa
145. luego una retorta en la que se elimina el oxiclорuro de fósforo por destilación, retornándolo a la vasija de reacción, si se desea de modo continuo.

- Se comprenderá que, dado que tanto el oxiclорuro de fósforo como los bicloruros de ariloxi-fosforilo se hidrolizan con gran facilidad por el agua, es necesario excluir de la mezcla de reacción cuanto exceda de meras trazas de humedad. Así, pues, entre el recipiente de reacción y el medio de absorción del cloruro de hidrógeno desprendido, debe intercalarse un tubo de desecación, de cloruro cálcico o análogo.
150. de fósforo como los bicloruros de ariloxi-fosforilo se hidrolizan con gran facilidad por el agua, es necesario excluir de la mezcla de reacción cuanto exceda de meras trazas de humedad. Así, pues, entre el recipiente de reacción y el medio de absorción del cloruro de hidrógeno desprendido, debe intercalarse un tubo de desecación, de cloruro cálcico o análogo.
155. de fósforo como los bicloruros de ariloxi-fosforilo se hidrolizan con gran facilidad por el agua, es necesario excluir de la mezcla de reacción cuanto exceda de meras trazas de humedad. Así, pues, entre el recipiente de reacción y el medio de absorción del cloruro de hidrógeno desprendido, debe intercalarse un tubo de desecación, de cloruro cálcico o análogo.

Este invento se aclara por los Ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1 -

160. En 460 g. de oxiclорuro de fósforo, se disuelve-

187420



- ron 130 g. de 2:4 dicloro fenol, sin aplicación de calor externo, y luego se añadieron 10 g. de hierro en polvo. La solución se calentó a continuación en una vasija provista de un condensador de reflujo en cuya parte superior se dispuso una conexión tubular que se desembocaba en un absorbente acuoso para el cloruro de hidrógeno, con un tubo de cloruro cálcico interpuesto. La vasija se sometió a un reflujo moderado por medio de una llama hasta cesar el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, que empezó inmediatamente antes del punto de ebullición. En esto se emplearon unas 5 horas desde el principio de la reacción. El producto se destiló en una columna fraccionadora para recuperar el exceso de oxiclورو de fósforo no utilizado, destilando nuevamente el residuo a continuación. El rendimiento fué de 198 g. (88.5% del teórico) de bicloruro de 2:4 dicloro-fenoxi-fosforilo, con un punto de ebullición de 144-146°C. a 12 mm. El contenido de cloro hidrolizable fué de 25,44% (teórico, 25,34%).

EJEMPLO 2 -

180. En un aparato análogo descrito en el Ejemplo 1 se calentaron 22,5 g. de di-bromo fenol disuelto en 42 g. de oxiclورو de fósforo, con 12 g. de torneaduras de hierro. El desprendimiento de cloruro de hidrógeno empezó ligeramente por debajo del punto de ebullición inicial y la solución se conservó en ebullición tranquila hasta que cesó el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, en lo que se tardaron 30 minutos a partir del comienzo de la reacción. Después de eliminar el exceso de oxiclورو de fósforo y de destilar el residuo, se obtuvieron 19 g. de bicloruro de 2:4 di-bromo-fenoxi-fosforilo (56% del rendimiento teó-



187420 12 hab.
rico) de un punto de ebullición de 122°C. a 0,16 mm. El contenido de cloro hidrolizable fué de 19,1% (calculado, 19,23%).

EJEMPLO 3 -

195. En un aparato tal como el empleado en el Ejemplo 1 se sometió a reflujo moderado una solución de 183 g. de 2:4:6 tricloro fenol en 610 g. de oxiclорuro de fósforo, con 65 g. de torneaduras de hierro, hasta que cesó el desprendimiento de cloruro de hidrógeno; en ello se
200. tardaron 3,5 horas. El exceso de oxiclорuro de fósforo se eliminó por destilación, y el residuo, por destilación, proporcionó 176 g. (60% del rendimiento teórico) de bicloruro de 2:4:6 tricloro-fenoxi-fosforilo con un punto de ebullición de 121°C. a 0,4 mm. Por enfriamiento, el
205. destilado cristalizó en forma de agujas incoloras de un punto de fusión de 75 a 76°C. El contenido de cloro hidrolizable fué de 22,7% (calculado 22,56%).

EJEMPLO 4 -

- A una solución de 329 g. de 2-metil-4:6 dicloro-fenol en 1.200 g. de oxiclорuro de fósforo, se añadieron 70 g. de hierro en polvo, y la mezcla resultante se sometió a reflujo moderado, con exclusión de humedad, hasta cesar el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Para ello se necesitaron 6 horas. Por eliminación del exceso
210. de oxiclорuro de fósforo y destilación del residuo, se obtuvieron 385 g. (70% del rendimiento teórico) de bicloruro de 2-metil-4:6 dicloro-fenoxi-fosforilo, de un punto de ebullición de 168-170°C. a 10 mm. punto de fusión 56-57°C. (cristales incoloros). El contenido de cloro hidrolizable fué de 24,38% (calculado, 24,32%).
- 220.



EJEMPLO 5 -

187420

225. A una solución de 58,4 g. de fenol en 220 g. de oxiclорuro de fósforo, se añadieron 8 g. de limaduras de hierro y la mezcla resultante se sometió a ebullición, con reflujo moderado, hasta que cesó el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, para lo cual se necesitaron unas 4 horas. El oxiclорuro de fósforo en exceso se eliminó por destilación, y el residuo proporcionó 120 g. (91% del rendimiento teórico) de bicloruro de fenoxi-fosforilo, de un punto de ebullición de 244°C.

- N O T A -

235. Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que el procedimiento anteriormente descrito es susceptible de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 9 de Abril de 1948, bajo el N° 9.950, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclорuro fosfórico"; caracterizándose por lo siguiente:

240. 1° - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclорuro fosfórico, caracterizado por comprender el calentar, en presencia de hierro metálico, una mezcla de oxiclорuro de fósforo y un compuesto fenólico mono-hidroxiaromático, de composición química tal que sea capaz de reac-

187420



cionar con el oxiclورو de fósforo con desprendimiento de una mol de cloruro de hidrógeno solamente por cada mol del compuesto fenólico.

255. 2º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclورو fosfórico, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el hierro está en forma de hierro en polvo.

260. 3º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclورو fosfórico, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el hierro está en forma de limaduras de hierro.

265. 4º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclورو fosfórico, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el hierro está en forma de masas relativamente grandes.

270. 5º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclورو fosfórico, según lo especificado en la reivindicación 4, caracterizado porque las masas relativamente grandes forman una empaquetadura en la vasija de reacción.

275. 6º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclورو fosfórico, según lo especificado en la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque las masas relativamente grandes están sostenidas por una superficie inerte.

280. 7º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclورو fosfórico, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de hierro varía entre 2 y 100% calculada con respecto al compuesto fenólico.

187420

12 MAR 1953



285. 8º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclорuro fosfórico, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar del oxiclорuro de fósforo al compuesto fenólico se mantiene no inferior a 3:2 en todo el curso de la reacción.

290. 9º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclорuro fosfórico, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto fenólico mono-hidroxi-aromático se disuelve en, por lo menos 1,5 proporciones moleculares de oxiclорuro de fósforo, y la solución se calienta sometida a reflujo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno.

295. 10º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclорuro fosfórico, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de cesar el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, se elimina por destilación el exceso de oxiclорuro de fósforo.

300. 11º - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclорuro fosfórico, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por introducirse continuamente una mezcla equimolecular del compuesto mono-hidroxi-fenólico y de oxiclорuro de fósforo en una columna o una serie de vasijas de reacción, calentadas, llenas de hierro metálico, a través del cual circula un exceso en cantidad constante de oxiclорuro de fósforo.

310. 12º - Procedimiento para la preparación de de-

187420



rivados de oxiclорuro fosfórico, según lo especificado en la reivindicación 11, caracterizado porque el exceso de oxiclорuro de fósforo es de 0,5 a 5 veces la cantidad molar.

315.

13ª - Procedimiento para la preparación de derivados de oxiclорuro fosfórico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 12 de Marzo de 1949,
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

Por  ALFONSO ACEBO