

308718

10 ABR 1965

P.- 28.451

Case 492



1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 29 de enero de 1965 con el núm. 308.718

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de M & T CHEMICALS INC. entidad norteamericana, establecida en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por:

"EL PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR OXIDO DE TRIHIDROCARBURO-FOSFORO A TRIHIDROCARBURO-FOSFORO"

Este invento se refiere a la producción de compuestos de trihidrocarburo-fósforo por reducción de óxidos de trihidrocarburo-fósforo.

5 Como es bien conocido por los especialistas en la técnica, los compuestos de trihidrocarburo-fósforo, tipificados por el trifenil-fósforo, encuentran uso en una gran variedad de procedimientos; la capacidad de este compuesto típico para ser oxidado selectivamente a óxido de trifenil-fósforo, permite usarlo en procedimientos en donde debe reducirse selectivamente un grupo particular. Un caso típico de tales rea-

10



cción de Wittig por ejemplo, en donde un grupo cetona o aldehído se convierte en una uniónde olefina. Se conocen también otras reacciones, en donde se emplea el trifenil-fósforo, el cual produce óxido de trifenil-fósforo como subproducto. Aunque estas reacciones parecen poseer un amplio grado de utilidad en el campo de la química orgánica, la realización comercial de este potencial, se ha excluido por el alto costo inicial del trifenil-fósforo y la imposibilidad para convertir económicamente el subproducto de óxido de trifenil-fosforo a trifenil-fosforo. Se ha notado desde hace mucho, que la realización comercial de muchos de estos procedimientos ha sido impedida solamente por la falta de una técnica satisfactoria por la cual el subproducto pueda convertirse en material útil.

Es un objeto de este invento, exponer un procedimiento para reducir el óxido de trihidrocarburo-fósfor a trihidrocarburo-fósforo. Otros objetos serán evidentes para los especialistas en la técnica por la inspección de la descripción siguiente.

Según algunos de sus aspectos, el procedimiento de este invento para reducir el óxido de trihidrocarburo-fósforo a trihidrocarburo-fósforo, comprende hacer reaccionar el óxido de trihidrocarburo-fósforo con un agente formador de complejos halogenados mediante la cual se forma un aducto de dihalogenuro de trihidrocarburo-fosforo con dicho agente; calentar dicho aducto a su temperatura de descomposición de 105° C. por lo menos, en un disolvente de halobenceno que tiene un punto de fusión inferior a 55° C. aproximadamente y un punto de ebullición más alto que dicha temperatura de descomposición e inferior a 250° C. aproximadamente, separándose así el dihaluro de trihidrocarburo-fosforo de dicho complejo; y reducir dicho dihaluro de trihidrocarburo-fosforo con un agente reductor metálico que tiene un potencial de oxidación de 0,75 voltios-2,5 voltios formándose así el trihidrocarburo-fósforo.

El material que puede tratarse en la práctica de este invento puede ser óxido de trihidrocarburo-fosforo, R_3PO , el cual

308718



puede utilizarse en forma pura o más comunmente en forma cruda, por ejemplo, en disolventes, tal como se recupera como subproducto de alguna reacción. Los óxidos de trihidrocarburo-fósforo R_3PO , que pueden usarse en la práctica de este invento, pueden incluir compuestos en donde R puede ser grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, y aralquilo, incluidos tales grupos cuando están substituidos de por radicales inertes. Cuando R es un grupo alquilo, puede incluir metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-amilo, n-exilo, 2-etilexilo, n-octilo, etc. Cuando R es un grupo cicloalquilo, puede incluir cicloexilo, cicloheptilo, etc. Cuando R es un grupo arilo, puede incluir fenilo, naftilo etc. Cuando R es un grupo alcarilo, puede incluir tolilo, xililo, etc. Cuando R es un grupo aralquilo, puede incluir bencilo, feniletilo, -fenilpropilo, p-cloro-fenilpropilo, m-metoxifeniletilo. Todos los grupos R no necesitan ser los mismos.

El óxido de trifenil-fósforo, el material de carga preferido, se caracteriza por su P. f. de 152^o-153^oC, su color blanco, y su análisis de 77,7% C, 5,44% H, 11,13% P, y 5,72% O. Otros materiales de carga disponibles ilustrativos que pueden usarse en el procedimiento de este invento pueden incluir, por ejemplo, óxido de tri(4-clorofenil) fósforo (laminillas, P.f. 171,50 C.-172^oC.); óxido de tri(4-tolil) fósforo (P.F. 145^oC., agujas en benceno); y óxido de tributil-fósforo (P.eb. 148^o C.-155^o C./O, 35-0,7 mm. Hg.); etc.

En la práctica de este invento, según sus aspectos preferidos, el material de carga, el típico óxido de trifenil-fósforo, se hace reaccionar con un agente formador de complejos halogenados para convertir el óxido de trifenil-fósforo a dihalogenuro de trifenil-fósforo, el cual puede convertirse simultaneamente en un aducto.

Los agentes formadores de complejos halogenados que pueden emplearse en la práctica de este invento, incluyen el cloruro de ticionilo, ácido clorosulfónico y pentahaluros de arsenico, antimonio y

308718



fósforo. El agente formador de complejos halogenados preferido, puede ser el pentacloruro de fósforo. Pueden emplearse también el pentabromuro de antimonio, el pentacloruro de antimonio, el pentacloruro de arsenico, el pentabromuro de arsenico, el pentafluoruro de arsenico, y el
5 pentacloruro de fosforo. Pueden emplearse también agentes mixtos que incluyen el dibromuro trifluoruro de fósforo. Estos compuestos bien conocidos.

La primera fase del procedimiento de este invento según algunos de sus aspectos, se efectua haciendo reaccionar, por ejemplo, óxido de trifenil-fósforo con un agente formador de complejos halogenados, preferiblemente pentacloruro de fósforo.
10

En la práctica de este invento, se prefiere llevar a cabo esta primera fase del procedimiento en presencia de un disolvente de halobenceno que tenga un punto de fusión inferior a 55°C. aproximadamente y un punto de ebullición inferior a 250°C. aproximadamente, esto es, un disolvente que está en fase liquida en el intervalo de 55°C.-250°C. aproximadamente. El disolvente de halobenceno que puede emplearse será uno que tenga preferiblemente un punto de ebullición más alto que la temperatura de descomposición del aducto de trihidrocarburo-fósforo con el agente formador de complejos halogenados. Estos disolventes de halobenceno empleados, deben ser inertes, esto es, no reaccionar con los reaccionantes incluyendo, por ejemplo, el cloruro de aluminio o productos de esta fase o fases subsiguientes.
15
20

El disolvente de halobenceno tipico que tiene el punto de fusión y ebullición indicado, puede ser: un monohalobenceno tal como monoclorobenceno o monobromobenceno; un dihalobenceno tal como orto-diclorobenceno, orto-dibromobenceno, meta-diclorobenceno, meta-dibromobenceno, para-diclorobenceno; un trihalobenceno tal como 1,2,3-triclorobenceno y 1,2,4-triclorobenceno. Pueden emplearse mezclas liquidas de halobencenos tales como mezclas comerciales de isómeros de diclorobenceno
25
30

308718



o dibromobenceno o triclorobenceno. Pueden emplearse mezclas de, por ejemplo, 1,2,3-triclorobenceno y 1,3,5-triclorobenceno o mezclas de, por ejemplo, orto-dibromobenceno y para-dibromobenceno caracterizados por lo demás como se indicó anteriormente.

5 Los disolventes de halobenceno preferidos pueden ser los que contienen cloro. Se ha encontrado que pueden obtenerse resultados, particularmente sobresalientes, cuando el disolvente de halobenceno es orto-diclorobenceno bien en forma pura, o en comercial, conteniendo cantidades menores de otros isómeros que incluye el meta-isomero o el
10 para-isomero.

Es un caracter distintivo de este invento el que pueden emplearse halobencenos substituidos por radicales inertes, esto es, los que contienen en el anillo bencenico, substituyentes inertes tales como grupos alquilos, y preferiblemente grupos alquilos inferiores.
15 Compuestos tipicos de tales bencenos substituidos por radicales inertes pueden ser los clorotoluenos, tales como el orto-clorotolueno, meta-clorotolueno, para-clorotolueno, 2,4-diclorotolueno, etc. y cloro xilenos tales como el 3-cloro, 1,2-dimetilbenceno; 4-cloro, 1,3-dimetilbenceno; 3-bromo, 1,4-dimetilbenceno, etc.

20 Los reaccionantes reaccionan tipicamente como sigue, esto es, cuando el material de partida es, por ejemplo, oxido de trifenil-fósforo:



En esta ecuación, como se menciona en otra parte
25 en esta memoria, el simbolo ϕ significa el radical fenilo, C_6H_5 . En esta reacción, el óxido de trifenil-fósforo $\phi_3\text{PO}$ reacciona con el agente formador de complejos halogenados A para formar el dihaluro de trifenil-fósforo, $\phi_3\text{PX}_2$, el cual se adiciona o forma complejo inmediatamente con la unidad A' del agente formador de complejo cuya unidad carece ahora de los
30 dos grupos haluro (X_2) los cuales han reemplazado el oxígeno del óxido.

308718

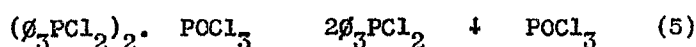


puede ser preferiblemente el mismo diluyente que se usó en la primera fase de la reacción. La descomposición puede llevarse a cabo durante un periodo característico de 60-240 minutos, digamos 120 minutos.

La descomposición puede ocurrir de forma característica como sigue:



e ilustrativamente



La descomposición puede efectuarse calentando el aducto en presencia de disolvente de halobenceno. Aunque en la incorporación preferida, la descomposición puede efectuarse en presencia del mismo disolvente que estuvo presente en la primera fase, pueden añadirse las cantidades deseadas de otro disolvente seleccionado. Un disolvente preferido puede ser el orto-diclorobenceno. Preferiblemente el disolvente puede estar presente en la segunda fase en cantidad suficiente que permita el logro de una mezcla que se pueda trabajar en el recipiente de reacción. La mezcla puede calentarse a una temperatura preferiblemente de por lo menos 105°C. aproximadamente, e inferior a 250°C. y preferiblemente entre 110°C.-250°C. Mientras la temperatura aumenta y permanece a este nivel de normalmente durante 60-240, digamos 120 minutos, el disolvente, típicamente el orto-cloro-benceno, y el compuesto A', típicamente el oxiclورو de fósforo, destilan y se recuperan. El residuo de la destilación incluye substancialmente el dihaluro de trihidrocarburo-fósforo puro, por ejemplo, el dicloruro de trifenil-fósforo.

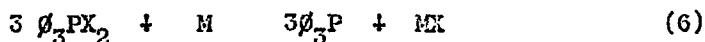
Una reacción ilustrativa típica en donde un óxido de trihidrocarburo-fósforo se convierte en dihaluro de trihidrocarburo-fósforo, según esta primera fase, puede ser una reacción en la cual 278 partes (1,0 moles) de óxido de trifenil-fósforo (P. eb. 148°C. -155°C., 0,35-0,7 mm Hg.), se cargan en un matraz equipado con columna Vigreux, cabeza separadora de condensación total, calentador o depresión



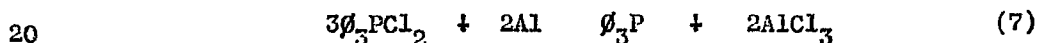
tecnica y entrada de nitrógeno. Se adicionan 1475 partes de orto-diclorobenceno y la mezcla se calienta hasta que se separan 40 partes de ortodichlorobenceno, asegurandose asi la sequedad del residuo, al haber sido separada azeotropicamente cualquier agua presente en la destilación preliminar.

La mezcla de reacción se enfria a 90° C. y se adicionan 234,3 partes (1,125 moles) de pentacloruro de fósforo en pequeñas porciones durante 20 minutos. A continuación se calienta la mezcla para destilar el orto-diclorobenceno y el subproducto de oxiclорuro de fósforo hasta que la temperatura del destilado alcance 178° C. (temperatura del recipiente 183° C.) y el oxiclорuro de fósforo no se detecta más en el destilado (por su olor característico y/o por el ensayo con nitrato de plata).

El residuo así preparado de dihaluro de trihidrocarburo-fósforo, caracterizado por el dihaluro de trifenil-fósforo, se reduce a trifenil-fósforo según ciertos aspectos de este invento según la reacción ilustrativa siguiente:



y como reacción característica:



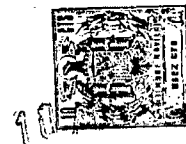
En la práctica de este invento según algunos de sus aspectos, la reducción se efectúa por medio de un agente de reducción metálico que tiene un potencial de oxidación (G. V. en la Tabla-Carta de la Serie Electromotriz de W. H. Latimer, Pub. 1956 por W. M. Welch Mfg. Co.) de 0,75 voltios-2,5 voltios. Metales característicos son el Zinc 0,76 voltios, Manganeso 1,18 voltios, Aluminio 1,66 voltios, y Magnesio 1,66 voltios. El metal preferido es el Aluminio. Tales metales que sirven como agentes de reducción suaves para permitir el logro de los resultados deseados de este invento, pueden usarse en masa o en forma finamente dividida incluso virutas. Cuando se usa Aluminio, puede ser en la for-

308718



ma del llamado polvo de Aluminio, el cual es una forma finamente dividi-
da del metal que tiene caracteristicamente un tamaño medio de particula
tal que pasa a través de una malla 200-300. Si se emplea metal de zinc,
puede emplearse en forma de zinc en polvo o zinc en granalla. Como es
5 evidente para los especialistas en la técnica, el metal debe estar pre-
sente en cantidad mayor que la cantidad estequiometrica, por ejemplo,
en el caso del aluminio como preferido, 0,66 moles de Aluminio por mol
del dihaluro. La reducción se lleva a cabo preferiblemente añadiendo al
dihaluro de trifenil-fósforo, por ejemplo, (preferiblemente el dicloruro),
10 por lo menos una cantidad de metal suficiente para combinarse con los
átomos de halogeno presentes, y preferiblemente de 10%-100%, digamos 50%
en exceso.

En la practica de la reducción según una forma
de realización preferida, 100 partes en peso del dihaluro de trifenil-
15 fósforo se mezclan con 100-500, digamos 300 partes en peso, de un disol-
vente de halobenceno. El tipico disolvente de halobenceno que se emplea
incluye los disolventes de halobenceno usados en la primera fase anterior,
preferiblemente el orto-diclorobenceno, etc. Preferiblemente el mismo
disolvente puede usarse como se usó en la primera fase. Preferiblemente
20 la mezcla de dihaluro de trifenil-fósforo, polvo de Aluminio y disolven-
te de halobenceno se calienta, con agitación a reflujo, durante 20-60 mi-
nutos, tipicamente 30 minutos, hasta que decae la fuerte reacción exoter-
mica. En la forma de realización preferida, el dihaluro se adiciona len-
tamente durante 150-200 minutos, digamos 180 minutos, a la mezcla del
25 metal y el disolvente de halobenceno durante el reflujo. Durante el re-
flujo, la temperatura de la mezcla de reacción puede ser substancialmente
el punto de ebullición del disolvente. Al final de este tiempo, la mez-
cla de reacción se enfria a 50° C-60° C. y se filtra para separar el me-
tal no reaccionado, normalmente aluminio. El filtrado organico se lava
30 entonces preferiblemente con agua, conteniendo opcionalmente cloruro so-



dico, para separar el tricloruro de aluminio. La capa organica se filtra o clarifica entonces normalmente pasandola a través de un lecho de Dicalite. La capa organica se separa entonces del disolvente de haloben-
ceno, normalmente calentando a vacio para separar por destilación el di-
solvente. El residuo es trifenil-fósforo substancialmente puro el cual
se recupera. Si se desea, puede efectuarse una posterior purificación.

Cuando el producto deseado fosfina producido por la reaccion del dihaluro con el metal es un producto sensible al calor como es el caso del alquilo, particularmente los derivados alquilicos inferiores, el trihidrocarburo-fósforo se recupera de la solución en el disolvente por extracción con una solución acuosa de un agente cuaternizante, normalmente cloruro de hidrogeno. Preferiblemente se emplea ácido clorhidrico concentrado acuoso. De esta forma el trihidrocarburo-fósforo se extrae en la solución y por la solución normalmente por ejemplo como cloruro de trihidrocarburo-fosfonio. Esta solución se separa de la capa organica y luego se trata con una base normalmente hidroxido amonico o hidroxido sodico para neutralizar la sal cuaternaria y liberar el trihidrocarburo-fósforo libre el cual se filtra del medio acuoso. El producto normalmente se obtiene con rendimientos de 70%-100%, digamos 90%, basados en la carga de oxido de trihidrocarburo-fosforo.

El producto trihidrocarburo-fósforo, se caracteriza por las propiedades ilustrativas siguientes: trifenil-fósforo solido de color claro-a-blanco, P. F. 79^o C.-80^o C.; tri(4-cloro-fenil)-fósforo, P. f. 103^o C.; tri(4-tolil)-fósforo cristales prismaticos, P. f. 146^o C.; tributil-fósforo, liquido, P. eb. 149,5^o C./50 mm. Hg. y 129^o C.-130^oC./22 mm.Hg.

La practica de este invento se observa más facilmente por la inspección de los Ejemplos ilustrativos siguientes.

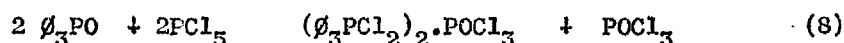
EJEMPLO 1

Se cargan en un recipiente de reacción 737 par-

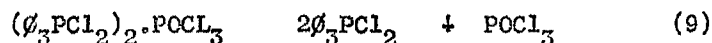
308718



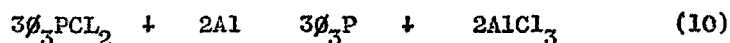
tes (5 moles) de ortodichlorobenceno y 111,2 partes (0,4 moles) de óxido de trifenil-fósforo el cual se calienta para separar por destilación 15 partes de disolvente junto con el agua presente, asegurando así un sistema anhidro. Se añaden al recipiente de reacción a 25° C.-50° C. 91,5 partes (0,44 moles) de pentacloruro de fósforo. La temperatura aumenta debido a la naturaleza exotermica de la reacción siguiente:



La mezcla de reacción se destila hasta que la temperatura aumenta hasta 178° C.-180° C. y no se aprecia más oxiclорuro de fósforo en el destilado. El destilado consta de 124 partes de orto-dichlorobenceno que contiene oxiclорuro de fósforo. Durante esta destilación el aducto se descompone dejando dichloruro de trifenil-fósforo como residuo según la reacción siguiente:



Se adiciona al residuo de dichloruro de trifenil-fósforo, 12 partes (0,44 moles) de polvo de aluminio y la mezcla se calienta a reflujo durante 180 minutos. Durante este periodo, la reducción transcurre según la ecuación siguiente:



Al final de este tiempo, la masa de reacción se enfría a 50° C.-55° C. y se filtra con succión a través de un lecho de Dicalite para separar el cloruro de aluminio y el aluminio no reaccionado. La masa del filtro se lava con orto-dichlorobenceno adicional que se combina con el filtrado. Entonces el filtrado se separa del orto-dichlorobenceno por destilación a 20-30 mm. Hg. hasta que la temperatura del recipiente asciende a 150° C.

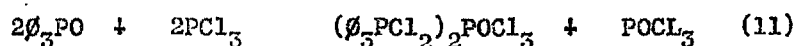
El residuo se enfría a 120° C, y se mezcla con 170 partes de metanol con agitación. Se enfría entonces la mezcla a 20° C. y se filtra, siendo lavada con metanol y secada al aire la torta del filtro.



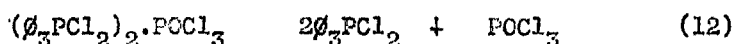
El rendimiento de trifenil-fosfina es de 89 partes (86% de rendimiento) de producto, que tiene un punto de fusión de 79^o C.-80^o C. Por análisis, el producto se encuentra que contiene 12,11% de fósforo (Calculado 11,8%).

5 EJEMPLO 2

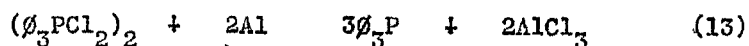
Se cargan en un recipiente de reacción 584 partes (3,2 moles) de 1,2,4-triclorobenceno y 111,2 partes (0,4 moles) de óxido de trifenil-fósforo el cual se calienta para separar por destilación 51 partes de disolventes junto con cualquier agua presente, asegurando así un sistema anhidro. Se añaden al recipiente de reacción a 25^o c.-50^o C., 91,5 partes (0,44 moles) de pentacloruro de fósforo. La temperatura aumenta debido a la naturaleza exotermica de la reacción siguiente que es:



15 La mezcla de reacción se destila hasta que la temperatura alcanza a 183^o C. y no se aprecia más oxiclорuro de fósforo en el destilado. El destilado consta de 69 partes de 1,2,4-triclorobenceno que contiene oxiclорuro de fósforo. Durante esta destilación, el aducto se descompone, dejando dicloruro de trifenil-fósforo como residuo según la reacción siguiente:



25 Se añade al residuo de dicloruro trifenil-fósforo, 12 partes (0,44 moles) de polvo de aluminio; y la mezcla se calienta a reflujo durante 180 minutos. Durante este periodo la reducción transcurre según la ecuación siguiente:



Al final de este tiempo, la masa de reacción se enfría a 50-55^o C. y se filtra con succión a través de un lecho de Dicalite para separar el cloruro de aluminio y el aluminio no reaccionado. La torta del filtro se lava con 1,2,4-triclorobenceno adicional que se

3 0 8 7 1 8



10
combina con el filtrado. El filtrado se separa entonces del 1,2,4-tri
clorobenceno por destilación a 20-30 mm. Hg. hasta que la temperatura
del recipiente asciende a 160°C.

5 El residuo se enfria a 120° C, y se mezcla con
170 partes de metanol con agitación. La mezcla se enfria entonces a
20°C y se filtra, la masa del filtro se lava con metanol y se seca al
aire.

La cantidad de trifenilfosfina es de 80 partes
(78% de rendimiento) de producto que tiene un punto de fusión de 79° C.

10 Como muchas de las formas de realización de este
invento se hacen sin apartarse del espíritu y propósito del mismo, se
comprende que el invento incluye todas las modificaciones y variaciones
mientras entren en el propósito de las reivindicaciones anexas.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada
en Estados Unidos de América el 3 de febrero de 1964 bajo el número
342.234, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
sobre Propiedad Industrial.

20 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España,
por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- El procedimiento para reducir óxido de trihi
drocarburo-fósforo a trihidrocarburo-fósforo, que comprende hacer rea-
ccionar óxido de trihidrocarburo-fósforo con un agente formador de com-
plejos halogenados, formando así un aducto de dihalogenuro de trihidro-
carburo-fósforo con dicho agente, calentar dicho aducto hasta su tempera-
30 tura de descomposición de al menos 105°C en un disolvente de halobenceno



que tiene un punto de fusión aproximadamente inferior a 550C y un punto de ebullición más alto que dicha temperatura de descomposición y aproximadamente inferior a 2500C, separando así dihalogenuro de trihidrocarburo-fósforo de dicho aducto, y reducir dicho dihalogenuro e trihidrocarburo-fósforo con un agente reductor metálico que tiene un potencial de oxidación de 0,75-2,5 voltios, formando así trihidrocarburo-fósforo.

2.- El procedimiento para reducir óxido de trihidrocarburo-fósforo a trihidrocarburo-fósforo según la reivindicación 1, en el que dicho halobenceno es un dihalobenceno.

10 3.- El procedimiento para reducir óxido de trihidrocarburo-fósforo al trihidrocarburo-fósforo según la reivindicación 1, en el que dicho halobenceno es un diclorobenceno.

15 4.- Procedimiento para reducir óxido de trihidrocarburo-fósforo a trihidrocarburo-fósforo según la reivindicación 1, en el que dicho halobenceno es orto-diclorobenceno.

5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho óxido de trihidrocarburo-fósforo es un óxido de triaril-fósforo.

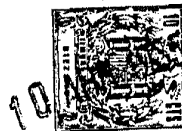
20 6.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho óxido de trihidrocarburo-fósforo es óxido de trifenil fósforo.

25 7.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente formador de complejos halogenados está seleccionado del grupo que consiste en cloruro de tionilo, ácido clorosulfónico y pentahalogenuros de arsénico, antimonio y fósforo.

8.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente formador de complejos halogenados es pentacloruro de fósforo.

30 9.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente formador de complejos halogenados es cloruro de

3 0 8 7 1 8



tionilo.

10.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho aducto es calentado hasta aproximadamente el punto de ebullición del diluyente, separando así dihalogenuro de trihidrocarburo-fósforo de dicho aducto.

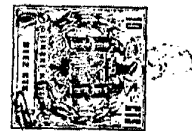
11.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho aducto es calentado a 110°C-150°C, separando así dihalogenuro de trihidrocarburo-fósforo de dicho aducto.

12.- El procedimiento para reducir óxido de trifenil-fósforo a trifenil fósforo que comprende hacer reaccionar óxido de trifenil-fósforo con un agente formador de complejos halogenados seleccionado del grupo que consiste en cloruro de tionilo, ácido clorosulfónico y pentahalogenuros de arsénico, antimonio y fósforo, formando así un aducto de dihalogenuro de trifenil fósforo con dicho agente, calentar dicho aducto hasta su temperatura de descomposición de al menos 105°C en un disolvente de halobenceno que tiene un punto de fusión aproximadamente inferior a 55°C y un punto de ebullición más alto que dicha temperatura de descomposición y aproximadamente inferior a 250°C, separando así dihalogenuro de trifenil fósforo de dicho aducto, y reducir dicho dihalogenuro de trihidrocarburo-fósforo con un agente reductor metálico que tiene un potencial de oxidación de 0,75- 2,5 voltios, formando así trifenil fósforo

13.- El procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho agente formador de complejos halogenados es pentacloruro de fósforo.

14.- El procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho diluyente es un hidrocarburo inerte.

15.- El procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho aducto es calentado a 110°C-150°C, separando así dihalogenuro de trifenil fósforo de dicho aducto.



16.- El procedimiento para reducir óxido de trifeníl-fósforo a trifeníl fósforo, que comprende hacer reaccionar óxido de trifeníl fósforo con pentacloruro de fósforo, formando así el aducto de oxiclорuro de fósforo de dicloruro de trifeníl fósforo, calentar dicho aducto hasta su temperatura de descomposición de al menos 105°C en un disolvente de halobenceno que tiene un punto de fusión de aproximadamente inferior a 55°C y un punto de ebullición más alto que dicha temperatura de descomposición y menor de aproximadamente 250°C, separando así dicloruro de trifeníl fósforo de dicho aducto, y reducir dicho dicloruro de trifeníl fósforo con un agente reductor metálico que tiene un potencial de oxidación de 0,75-2,5 voltios, formando así trifeníl fósforo.

17.- El procedimiento para reducir óxido de trifeníl fósforo a trifeníl fósforo, que comprende hacer reaccionar óxido de trifeníl fósforo con pentacloruro de fósforo, formando así un aducto de dicloruro de trifeníl fósforo, calentar dicho aducto a 110°C-150°C en disolvente de ortodichlorobenceno, separando así dicloruro de trifeníl fósforo de dicho aducto, y reducir dicho dicloruro de trifeníl fósforo con un agente reductor metálico que tiene un potencial de oxidación de 0,75-2,5 voltios.

18.- EL PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR OXIDO DE TRIHIDROCARBURO-FOSFORO A TRIHIDROCARBURO-FOSFORO

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

10 ABR 1966

Alberto de Elizaburu
Por Poder

L.R.V. M. A.