



308872

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDI-
MIENTO PARA LA FABRICACION DE BETAINAS
DEL ACIDO TRIARILFOSFINOPROPIONICO".

==:==:==:==:==:==

- Es conocida la costumbre de hacer reaccionar trioxitri-
tilfosfina con ácido acrílico al estado de un compuesto fosfoorgá-
nico que tiene la estructura de la betaina del ácido β -trioxitri-
tilfosfinopropiónico. Se conoce asimismo la práctica de hacer reac-
5. cionar ácido acrílico y sus derivados con trifenilfosfina al estado
de compuestos fosfoorgánicos. Esta reacción debe lograrse únicamen-
te en presencia de cantidades equimolares de un ácido fuerte (hidrá-
cido) y conduce a los halogenuros de β -carboxietil-trifenilfosfonio
(H. Hoffmann, vol 94, 1961, página 1331). En este trabajo se dice
10. literalmente, haciendo referencia a la reacción arriba citada con



trioxitrimetilfosfina: " Con la trifenilfosfina mucho menos activa y compuestos polares más débiles" - (por los que debe entenderse razonablemente ácidos acrílicos y sus derivados) - " no pueden aislarse aductos estables". La misma interpretación de la capacidad de reacción de las triarilfosfinas frente a compuestos con enlaces dobles carbono-carbono, se da también en Houben Weyl " Métodos de la Química Orgánica", volumen XII/1, página 92 y 111.

5. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que en frío pueden obtenerse ya con buenos rendimientos betainas del ácido triarilfosfinopropiónico bajo reacción exotérmica, si se mezclan entre sí ácido acrílico o sus derivados α -alquílicos y triarilfosfinas, eventualmente al calor o/y en mezcla con disolventes, se calienta eventualmente la mezcla reaccionante y se separa el producto de la reacción.

10. En el caso de la reacción con trifenilfosfina se obtuvo un producto, que resultó ser idéntico al compuesto obtenido por Denney, J. org. Chem. (1962), 27, página 3404, por reacción de ácido propiónico con trifenilfosfina seguida de disociación de cloruro de hidrógeno. En la determinación del punto de fusión se

15. vió que el producto de la reacción, al calentarlo rápidamente, tenía también el punto de fusión de 169 a 170° hallado por Denney. Con un calentamiento lento la betaina sinteriza ya por debajo de su punto de fusión a 150 - 160°, bajo desintegración simultánea, convirtiéndose en una resina incolora. A esta temperatura tiene

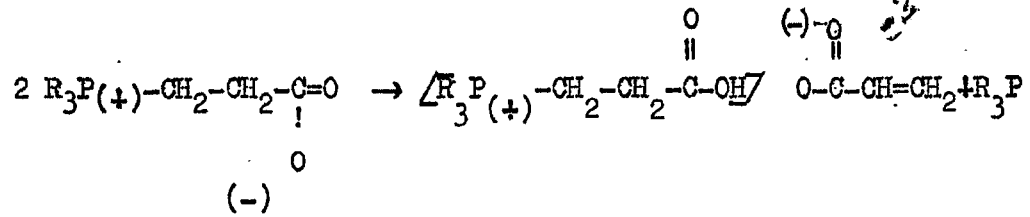
20. lugar la desintegración observada también por Denney a 200°, en ácido acrílico y trifenilfosfina, probablemente con formación intermedia de acrilato fosfónico:

25.

3 08872



- 3 -



- A 180 - 200° el producto de la reacción a base de ácido acrílico y trifenilfosfina se descompone al vacío casi cuantitativamente en los dos componentes trifenilfosfina y ácido acrílico, en concordancia con el comportamiento de la betaina preparada por Denney. En la cocción con etanol y ácido clorhídrico concentrado se forma cloruro β - carbetoxietiltrifenilfosfónico del punto de fusión de 113°. En el calentamiento con yoduro etílico en alcohol se forma yoduro β-carbetoxi-etiltrifenilfosfónico del punto de fusión de 111°.

- Para la preparación de las betainas se puede hacer reaccionar el ácido acrílico o un homólogo del mismo - el ácido cinámico y ácido crotonico no reaccionan notablemente - según la idea del invento en presencia o ausencia de disolventes, con la triarilfosfina. Como disolventes interesan preferentemente aquellos líquidos en los que son bien solubles tanto la triarilfosfina como el ácido acrílico, y en cambio sea insoluble el producto de la reacción. Estos disolventes son, por ejemplo, dioxano, tetra hidrofurano, acetato de etilo, acetonitrilo y acetona. La betaina se precipita de estos disolventes durante la reacción y se la puede separar por filtraje, mientras que la trifenilfosfina que no ha reaccionado permanece en solución.

- El ácido acrílico puede emplearse en su forma pura, o en forma de la solución acuosa fácilmente accesible por vía técnica. Los estabilizadores usados corrientemente para ácidos



acrílicos, tales como azul de metileno, hidroquinona, etc., no estorban la reacción y no es preciso retirarlos, caso de que su presencia no repercute desfavorablemente en la aplicación prevista de la betaina. Aparte del propio ácido acrílico puede emplearse también, por ejemplo, ácido metacrílico y ácido α -fenilacrílico.

5. Como triarilfosfinas interesan, por ejemplo: trifenilfosfina, tritolilfosfina y tri- β -clorofenilfosfina.

Aunque la reacción se inicia ya a temperatura ambiente es aconsejable, no obstante, para completar la reacción, calentar la mezcla reaccionante hasta temperaturas más altas durante algún tiempo, por ejemplo unas 1 a 10 horas. Las temperaturas apropiadas son, por ejemplo, de unos 60 a 80° o más todavía. A temperaturas entre 140 a 160°, la reacción no conduce más que a una transformación parcial, pues en este margen se inicia ya la redisociación del producto de la reacción. Se obtiene entonces un rendimiento bastante menor en betaina junto a mucha trifenilfosfina inalterada y resinas conteniendo grupos carboxilo, donde probablemente se trata de ácido acrílico polimero.

10. Las fosfinobetainas pueden emplearse como acelerantes en el endurecimiento de resinas de poliéster no saturadas, como ignífugos y productos antiparasitarios para madera, textiles y plásticos.

EJEMPLO 1:

25. 52,4 g de trifenilfosfina se disuelven en la misma cantidad de dioxano. Por la solución se hace pasar nitrógeno, luego se calienta la solución hasta 60°. Después de alcanzar la temperatura de 60°, bajo remoción simultánea se agrega a gotas en el transcurso de una hora una solución de 14,4 g de ácido acrílico en la misma cantidad de dioxano. Durante la adición a gotas se enturbia la

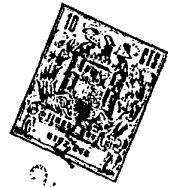


- solución reaccionante clara al principio. Se separa un precipitado blanco. Una vez concluida la adición a gotas se calienta todavía durante 5 horas hasta 60 a 80°. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se aspira el precipitado finamente cristalino,
5. en parte pulverulento, y se lava con acetona. Del filtrado enfriado hasta -5°, después de dejarlo reposar bastante tiempo, se obtiene todavía otra cantidad más del producto de la reacción. Este producto se seca a 110° y tiene un punto de fusión de 169 a 170°. En la titulación con lejía de sosa contra fenolftaleína presenta un índice de acidez de 2 a 3, el cual puede ser debido a trazas arrastradas de ácido acrílico que no ha reaccionado. Después de la concentración por evaporación del filtrado por acetona queda una masa resinosa de la que, al ser tratada con benzol, se aislan 4,8 g de trifenilfosfina que no ha reaccionado. El rendimiento total en fos-
10. finobetaina asciende a 57 g = 85 % del teórico.
- 15.

EJEMPLO 2:

- 52,4 g de trifenilfosfina se calientan con 14,4 g de ácido acrílico, bajo remoción simultánea, durante 2 horas hasta 140°. En el enfriamiento se descompone la mezcla reaccionante en 2 capas.
20. La capa superior (20,5 g) se compone de trifenilfosfina. Esta capa se elimina por disolución con benzol. La capa inferior restante representa una resina de color claro y se la hace hervir varias veces con acetona. Con esto se separa en forma finamente cristalina la fosfinobetaina, y se la filtra. El producto se seca a 110°. El rendimiento asciende a 34,5 g = 51,6% del teórico. En la concentración por evaporación del filtrado por acetona quedan 8 g de una masa resinosa, que presenta un índice de acidez de 121.
- 25.

3 08872



- 6 -

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de betainas del ácido triarilfosfinopropiónico, caracterizado porque se mezclan entre sí ácido acrílico o sus derivados α -alquílicos y triarilfosfinas, eventualmente al calor o/y en presencia de disolventes, eventualmente se calienta la mezcla reaccionante y se separa el producto de la reacción.

2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE BETAINAS DEL ACIDO TRIARILFOSFINOPROPIONICO".

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

Madrid, 2 FEB. 1965

Unico
P.P. LAPEZ CADELAS