



-2

356819

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LITHIUM CORPORATION OF AMERICA

RESIDENCIA: Two Pennsylvania Plaza, NEW YORK,

NEW YORK, EE.UU.

ENUNCIADO: "UN METODO PERFECCIONADO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO CRISTALINO DE LITIO Y CARBONO AROMATICO".

Prioridad: Patente n.º del

R/G.



1

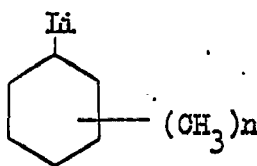
ANTECEDENTES DEL INVENTO

1. Campo del invento

5

Este invento se refiere a un método nuevo y mejorado de preparación de compuestos de litio y carbono aromático que contienen un enlace covalente directo entre litio y carbono. El método es especialmente aplicable a la preparación de fenil-litio cristalino y de toлил-litio cristalino, que pueden ser representados por la fórmula

10



15

donde n es cero o uno. A continuación describiremos con más detalle el invento en relación con la producción de fenil-litio cristalino.

2. Descripción de la técnica anterior

20

El fenil-litio ha sido conocido desde hace tiempo y utilizado o su uso sugerido con diversos fines que incluyen el uso como iniciador de la polimerización y en la producción de olefinas internas mediante la reacción de Wittig. El fenil-litio se produce normalmente en forma de una solución en éter líquido con el que forma un complejo o en forma de suspensión en un hidrocarburo líquido. Hasta ahora se ha aconsejado preparar estas suspensiones por reacción de litio metálico o de un alquil-litio, como etil-litio y difenilmercurio, en un hidrocarburo como benceno (Schlenk y Holtz, Ber. 50, 273). Además, como se describe en dicha referencia, se ha producido fenil-litio en forma sólida, como polvo microcristalino. El procedimiento de dicha referencia es costoso y laborioso, ya que primero hay que preparar di-

30



-2

1 fenilmercurio, por ejemplo haciendo reaccionar un haluro de
fenilmagnesio, como bromuro de fenilmagnesio, con cloruro
mercúrico y después llevar a cabo la reacción del difenil-
5 fenil-litio puede ser preparado en forma de suspensión ha-
ciendo reaccionar un alquil-litio, como n-butil-litio, con
bromuro de fenilo en un medio hidrocarbonado líquido y secar
la suspensión resultante. Sin embargo, en dicho procedimien-
to, se produce una reacción secundaria que da lugar a la pro-
10 ducción de bromuro de litio sólido (en cantidades de hasta
el 20 % o más) que contamina al fenil-litio.

RESUMEN DEL INVENTO

Se ha descubierto, de acuerdo con el presente invento,
que puede producirse fenil-litio cristalino a partir de cier-
15 tas soluciones de fenil-litio en disolventes orgánicos, es
decir, soluciones de fenil-litio en una mezcla de éteres
normalmente líquidos e hidrocarburos normalmente líquidos,
especialmente éteres alquílicos inferiores como éter etili-
co e hidrocarburos normalmente líquidos como benceno y to-
20 lueno. Sorprendentemente, se ha descubierto que los éteres
utilizados en tales soluciones pueden ser separados con lo
que cristaliza el fenil-litio en una forma que puede ser re-
cuperada libre del disolvente orgánico. El invento también
considera la producción mejorada de suspensiones de fenil-
25 litio sólido. El presente invento tiene varias ventajas so-
bre los procedimientos de la técnica anterior porque permite
la producción directa de fenil-litio prácticamente exento
de haluros de litio o de otros contaminantes y mediante pro-
cedimientos que son más económicos que los de la técnica an-
30 terior. Además, el fenil-litio sólido seco producido de acuar



1 do con el presente invento se caracteriza por una piroforici-
dad claramente inferior a la del fenil-litio sólido seco cor-
taminado con bromuro de litio antes citado.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5 Las soluciones en disolventes orgánicos de partida que
contienen fenil-litio se preparan fácilmente en la forma
descrita en la patente estadounidense nº 3.197.516.

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la práctica del
presente invento.

10 EJEMPLO

Se concentra a presión reducida (100 mm) a 25-35°C,
400 cc de una solución 2,08 molar de fenil-litio en una mez-
cla de disolventes 70:30 en volumen de benceno y éter etí-
lico, hasta un volumen de 100 cc. Durante esta concentración,
15 precipitan de la solución de color castaño rojizo oscuro
unos cristales de color claro. Se separan los cristales del
líquido madre por filtración y se lavan sucesivamente con
dos porciones de 100 cc de benceno y una porción de 100 cc
de pentano. A continuación los cristales blancos se secan
20 con una corriente de nitrógeno gaseoso y se analiza su con-
tenido en litio por alcalimetría. Un peso de 6,82 g de pro-
ducto requiere 79,68 miliequivalentes de ácido para su neu-
tralización. Esto corresponde a un equivalente de neutrali-
zación para el material de 84,2 (valor teórico para el fe-
nil-litio $[C_6H_5Li] = 84,0$). El análisis del contenido en
25 éter etílico por análisis infrarrojo demuestra que no exis-
te ninguna cantidad detectable de éter etílico. Tampoco se
encuentra presente peróxido de litio. El análisis por cro-
matografía de líquidos y gases indica la presencia de 0,2 %
30 de éter etílico (en peso). El análisis de ion cloruro en el



-2

1 material indica la presencia de 0,5 % en peso de cloruro ex-
presado en cloruro de litio. El examen microscópico de los
cristales bajo aceite mineral indica que son birrefringentes
y en forma de agujas (monoclínicos). La hidrólisis en colum-
5 na de una solución de los cristales en una mezcla disolvente
de éter isopropílico-ciclohexano-éter dimetílico en un cro-
matograma de gas-líquido revela la presencia de benceno como
componente principal de la hidrólisis (presencia de trazas
de bifenilo). Estos son los productos usuales de la hidróli-
10 sis de las soluciones de fenil-litio en éter etílico. La reac-
ción de la solución de fenil-litio con benzofenona en la mez-
cla disolvente de éter isopropílico-ciclohexano-éter dimetí-
lico da trifenilcarbinol con un rendimiento del 85 % (basado
en el fenil-litio de partida).

15 Los toliil-litios se preparan por el mismo procedimiento
descrito anteriormente. Los toliil-litios así preparados pue-
den ser aquéllos en los que el sustituyente metilo se encuen-
tra en posición orto, para o meta con respecto al litio en
el anillo bencénico. Análogamente, pueden prepararse otros
20 compuestos de litio y carbono aromático que contienen una
unión covalente directa carbono-litio, estando representados
por lo menos muchos de estos compuestos por la fórmula Li-Ar-
 $(\text{R})_x$, donde Ar es un radical hidrocarbonado aromático de un
solo núcleo o de varios núcleos como benceno, naftaleno y
25 fenantreno, R es alquilo (incluido cicloalquilo) o alquenilo,
como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo,
vinilo, propenilo y butenilo y x es 0, 1 ó 2.

El fenil-litio cristalino, producido de acuerdo con
este invento, tiene varias ventajas importantes sobre el fe-
nil-litio producido hasta ahora en forma de soluciones o sus-
30



- 1 pensiones. Estas pueden ser descritas de la forma siguiente:
1. Versatilidad de uso, por ejemplo capacidad de empleo del fenil-litio cristalino en cualquier sistema disolvente conveniente y compatible.
 - 5 2. En escala comercial, el fenil-litio cristalino puede ser transportado con gran ahorro de costos debido a la gran reducción del volumen del producto.
 3. El fenil-litio cristalino está esencialmente exento de impurezas de colores oscuros y la pu
10 reza del fenil-litio cristalino es más fácil de comprobar que la de las soluciones o suspensiones durante el almacenamiento por el cliente. En la actualidad no existe ningún método
15 analítico bueno para valorar las soluciones o suspensiones de fenil-litio.
 4. El fenil-litio cristalino esencialmente exento de éter es especialmente útil como catalizador en las polimerizaciones estéreo-específicas en las que la presencia de éter es perjudicial.
20
 5. La reactividad del fenil-litio cristalino esencialmente exento de haluro (por ejemplo en tetrahidrofurano) como iniciador de la polimerización es aproximadamente doble de la del fenil-litio que contiene una cantidad equimolecular de haluro de litio. Esta reactividad mayor
25 constituye una clara ventaja en muchas reacciones en las que las reacciones secundarias que compiten reducen los rendimientos de los pro-
30



1

ductos deseados. Además, pueden obtenerse diferentes productos mediante el uso de fenil-litio exento de haluro, por ejemplo, en la preparación de olefinas internas cis y trans mediante la reacción de Wittig.

5

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

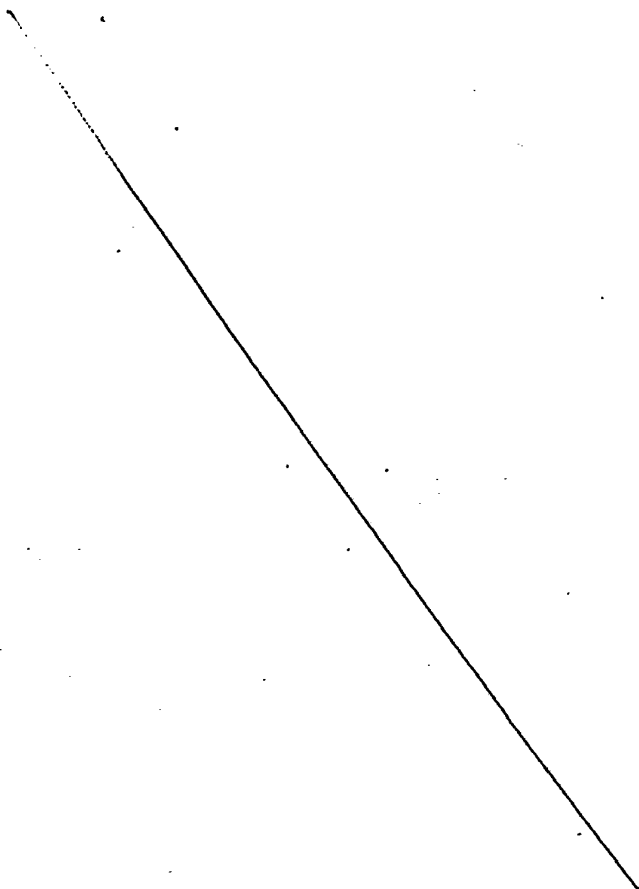
10

15

20

25

30





REIVINDICACIONES

1

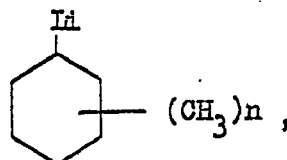
1. Un método perfeccionado de preparación de un compuesto cristalino de litio y carbono aromático que contiene una unión covalente directa carbono-litio, caracterizado por las etapas de preparar una solución de un compuesto de litio y carbono aromático que contiene una unión covalente directa carbono-litio en una mezcla de éter líquido e hidrocarburo líquido y concentrar dicha solución a presión reducida para cristalizar dicho compuesto de litio y carbono aromático.

5

10

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que dicho compuesto de litio y carbono aromático corresponde a la fórmula

15



donde n es cero o uno.

20

3. Un método según la Reivindicación 2, en el que el éter líquido es éter etílico y el hidrocarburo líquido es benceno.

25

4. Un método según la Reivindicación 3, en el que la concentración de la solución se realiza a una temperatura no superior a 40°C.

5. Un método según la Reivindicación 1, que incluye las etapas de separar los cristales del líquido madre y lavar y secar dichos cristales.

30

6. Un método según la Reivindicación 2 que incluye las etapas de separar los cristales del líquido madre y lavar y secar los cristales.



1 7. Un método según la Reivindicación 3, que incluye las etapas de separar los cristales del líquido madre y lavar y secar dichos cristales.

5 8. Un método según la Reivindicación 4, que incluye las etapas de separar los cristales del líquido madre y lavar y secar dichos cristales.

10 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN - METODO PERFECCIONADO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO CRISTALINO DE LITIO Y CARBONO AROMATICO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 2 de agosto 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30