

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>F</u>



PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI Case Q/P.21473.SPAIN.

373019

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de transición π -alílicos.

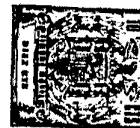
=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de metales de transición, y en particular a la preparación de compuestos conteniendo ligandos π -alílicos, tal como se definen más abajo, y átomos de haló

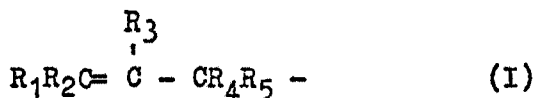
5.



geno. 373019

Este invento se relaciona con la sustitución halogénica de compuestos metálicos de transición π -alílicos, es decir, compuestos organometálicos en los cuales uno o más grupos alílicos de fórmula I, se encuentran enlazados al átomo metálico:

5.



En la fórmula (I), R_1 a R_5 , que pueden ser iguales o distintos, representan átomos de hidrógeno o grupos hidrocarburos tales como alquilo, cicloalquilo o arilo, y dos o más de los radicales R_1 a R_5 pueden estar unidos para formar un sistema de anillo insaturado.

10.

La preparación de tales compuestos, especialmente aquellos en los cuales solamente dichos grupos π -alílicos se encuentran enlazados al metal (referidos en adelante como compuestos isolépticos) ha sido ampliamente publicada en la literatura, como por ejemplo G.Wilke y otros, *Angewandte Chemie (Int. Edn.)* Vol. 5, 1966.

15.

Se ha propuesto también preparar compuestos π -alílicos de metales de transición halo-sustituidos, en los cuales uno o más de los grupos alílicos está reemplazado por un átomo o átomos de halógeno por acción de un ácido halogenado, tal como ácido clorhídrico, o un compuesto π -alílico isoléptico.

20.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la sustitución halogénica de ciertos compuestos metálicos de transición π -alílicos isolépticos, o la sustitución ulterior de compuestos metálicos de transición π -alíli-

25.

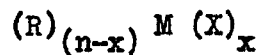


373019

cos halo-sustituidos parcialmente, que evita el empleo de reactivos tan fuértemente ácidos, simplificando así los procesos experimentales, y dando lugar a un alto grado de control sobre el grado de sustitución halogénica del producto.

5.

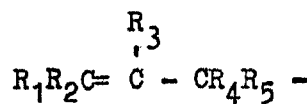
De acuerdo con el presente invento el procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de transición π -alílicos de la fórmula general:



10.

comprende la reacción de un compuesto de fórmula general $(R)_{n-y} M (X)_y$ con un compuesto orgánico que tiene al menos un sustituyente halogenado (X), donde

M es un metal de transición elegido de los grupos IV-A a VI-A de la Tabla Periódica de Elementos, R es un compuesto alílico de fórmula general



15.

en la cual R_1 a R_5 , que pueden ser los mismos o distintos, representan átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbilo tales como alquilo, cicloalquilo o arilo, y dos o más de los radicales R_1 a R_5 pueden hallarse enlazados para formar un sistema de anillo insaturado, n es la va

20.

lencia del metal M, x es un entero comprendido entre 1 y n-1, y es un entero inferior a x, y tiene un valor comprendido entre 0 y n-2.

373019



En algunos casos, los compuestos producidos mediante el procedimiento del presente invento presentan forma polimérica, por ejemplo, dimérica, y la fórmula general (I) arriba indicada no implica limitación a la forma monomérica.

5.

El proceso del invento resulta especialmente adecuado para la preparación de compuestos de la fórmula (I) en la cual el metal está elegido del grupo IV-A. El proceso se aplica fácilmente a la preparación de compuestos de zirconio π -alílicos halo-sustituídos, tales como los haluros de tris(π -alil)zirconio.

10.

Los compuestos orgánicos de metales de transición de la fórmula general (I) indicada, que contienen el ligando halógeno pueden ser preparados mediante el presente invento; pero éste resulta particularmente adecuado para la preparación de los compuestos π -alílicos de metales de transición de la fórmula (I) sustituidos con cloro, bromo y yodo, debido a que los materiales orgánicos halogenados de partida son fácilmente accesibles, así como a la facilidad con la cual pueden separarse mucho de los productos desde la mezcla de reacción.

15.

20.

Los compuestos orgánicos halogenados que pueden ser empleados incluyen aquellos que tienen uno o más átomos de halógeno en la molécula, por ejemplo, cloruro de alilo, dicloruro de metileno o cloroformo. No obstante se prefieren compuestos orgánicos monohalo-sustituídos, por ejemplo compuestos de la fórmula R'X en la cual R' es un grupo hidrocarbilo y X es un átomo de halógeno, dado que esto permite un control más fácil del grado de halogenación del producto final y también reduce la posibi

25.

30.

373019



lidad de formación de subproductos indeseados: R' es preferentemente un grupo alquilo inferior, alqueno o alquino que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente con sustituyentes aromáticos, especialmente

5. fenilo.

La velocidad de reacción del compuesto orgánico halogenado y el compuesto metálico de transición dependerá de la naturaleza tanto del radical orgánico cuanto del sustituyente halogenado, es decir, en caso del

10. compuesto monohalogenado R'X, en la naturaleza del grupo hidrocarbilo R', y el átomo de halógeno X. De tal manera, los factores que afectan la reactividad de cualquier compuesto dentro de la fórmula general R'X pueden ser complejos y se determinan mejor experimentalmente

15. en cada caso. No obstante, se han observado ciertos principios generales. Por ejemplo, cuando se hizo reaccionar tetra(η-alil)zirconio con varios compuestos orgánicos mono-halogenados conforme a este procedimiento, los cloruros, bromuros y yoduros mostraban la mayor actividad y para una serie dada de compuestos orgánicos

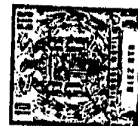
20. R'X, donde X era la misma en cada caso y R' variaba, la actividad de los compuestos en las series fué la siguiente:

25. haluro de trifenil-metilo > haluro de propargilo >
haluro de t-butilo > haluro de alilo > haluro de
bencilo >> haluro de n-propilo.

Se nota que este orden corresponde con aquél en el cual estos compuestos pueden ser ubicados según la facilidad decreciente en la formación del ión carbonio.

30. Aun cuando los compuestos de trifenilmetilo gene-

373019



rálmente exhiben la mayor reactividad entre aquellos in
dicados arriba, se prefiere usar compuestos de propargi
lo o t-butilo dado que combinan una reacción rápida con
una conveniencia de trabajo.

5. La reacción se lleva a cabo preferéntemente en so
lución en un disolvente orgánico no-reactivo tal como di
etiléter, pentano o benceno, el compuesto orgánico halo
genado es disuelto, especiálmente cuando se encuentra ba
jo la forma R'X, en el disolvente y se agrega léntamente
10. a una solución agitada del compuesto de metal de transi
ción π -alílico de partida. Cuando se desea aislar com
puestos halogenados de la mayor pureza, se prefiere em
plear un disolvente de hidrocarburo no reactivo, debido
a que es difícil a menudo eliminar las últimas trazas de
15. éteres desde los productos. Deben tomarse precauciones
estrictas para excluir la humedad y el oxígeno.

- La gama de temperaturas dentro de la cual puede
realizarse la reacción se encuentra limitada en su nivel
superior por la sensibilidad térmica de los compuestos
20. π -alílicos empleados y en su nivel inferior manteniendo
la reacción a un régimen razonable. De todos modos el
régimen de descomposición de los compuestos metálicos de
transición π -alílicos es una función del tiempo y la
temperatura, de manera que es posible aceptar temperatu
25. ras más elevadas en ciertos casos, siempre que el perio
do de reacción sea breve. Es deseable que la temperatu
ra de los reactivos no se eleve de los 0°C , aún cuando
pueden tolerarse temperaturas de hasta 15°C en algunos
casos, por ejemplo, cuando se hacen reaccionar los π -alil
30. zirconio. La temperatura superior precisa que puede ser

373019



tolerada, ha de depender también de la naturaleza de los compuestos π -alílicos empleados. Por ejemplo, los compuestos de π -2-metalil-titanio que deben ser preparados a temperaturas de aproximadamente -80°C , se hacen reaccionar preferentemente en este procedimiento a una temperatura de -40°C o inferior. Así es deseable elegir una temperatura de reacción que proporciona la mayor velocidad de reacción al tiempo que mantiene la descomposición térmica de los materiales de partida y de los productos a un mínimo.

5.

10.

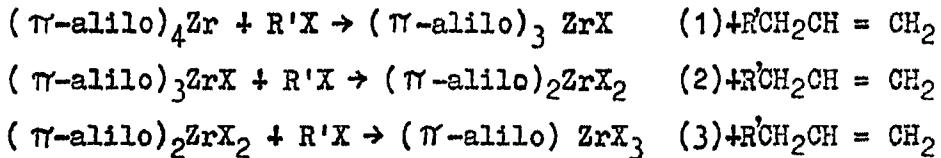
Es preferible que el compuesto de metal de transición π -alílico de partida sea lo más puro posible, dado que su pureza puede tener un efecto significativo en la velocidad de reacción.

15.

20.

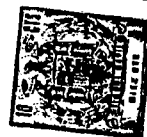
A fin de preparar un producto π -alílico halogenado puro, es necesario ejercer un cuidadoso control sobre la relación del material de partida de metal de transición y compuesto orgánico halogenado. Por ejemplo, cuando un compuesto orgánico $\text{R}'\text{X}$ es empleado, cada molécula de $\text{R}'\text{X}$ agregada por molécula de $(\text{R})_{n-y} \text{M} (\text{X})_y$ ha de reemplazar un ligando π -alílico R. Así, cuando se emplea tetraquis(π -alil)zirconio, se observa la siguiente secuencia de reacción

25.



30.

El curso de la reacción puede ser seguido por los cambios en los espectros I.R. y R.M.N. y medida de la cantidad de propileno u otra olefina producida al descomponerse una pequeña cantidad de una solución de reactivo que



373019

tiene concentración conocida de metal de transición, por ejemplo con butanol.

5. Se apreciará de lo anterior que el control del grado de halogenación del producto final puede obtenerse fácilmente controlando las relaciones moleculares del material de partida π -alílico y compuesto orgánico halogenado. Así, por ejemplo, si se hace reaccionar tetraquis(π -alil)zirconio, con una cantidad equimolar de un compuesto orgánico halogenado, se prepara el compuesto sustituido mono-halogenado, en cambio si se emplea el doble de la cantidad del mismo compuesto orgánico halogenado, se obtiene el compuesto sustituido dihalogenado.

10. Los compuestos producidos mediante el procedimiento de este invento son catalizadores útiles en una gran variedad de reacciones orgánicas, por ejemplo como catalizadores para la polimerización de olefinas.

El procedimiento queda ilustrado en los siguientes ejemplos.

20. Ejemplo 1

- Se agregó 1,4 ml. de bromuro de propargilo en 30 ml. de hexano, lentamente y con agitación, a 4,8 g. de tetraquis(π -alil)zirconio en hexano a -20°C lo cual da una relación molar de reactivos igual 1:1. Cuando se completó la adición del haluro la solución se dejó reposar a temperatura ambiente durante un corto periodo de tiempo, se enfrió luego a -80°C . Precipitó un sólido marrón el cual fué eliminado del licor madre mediante filtración. Rendimiento = 3,2 g.

30. Análisis: C = 36,5 H = 5,2 Br = 27,7



373019

Calculado para Zr C₉H₁₅Br C = 36,6 H = 5,1 Br = 27,1

5. El espectro R.M.N. a temperatura ambiente de una solución en tolueno mostraba picos a 4,63τ (amplio). La información analítica indicaba la presencia de bromuro de tris(π-alil)zirconio.

Ejemplo 2

10. Se hizo reaccionar 0,78 ml. de bromuro de propargilo en 3 ml. de pentano con 1,32 g. de tetraquis(π-alil)zirconio en 20 ml. de pentano, tal como en el Ejemplo 1. La relación molar fué ahora de 2:1. Precipitaron 0,8 g. de sólido marrón que fué eliminado de los licores madres mediante filtración.

Análisis: C = 21,3 H = 3,1 Br = 48,1

Calculado para Zr C₆H₁₀Br₂ C = 21,6 H = 3,0 Br = 47,8

15. El producto fué entonces dibromuro de bis(π-alil)zirconio.

Ejemplo 3

20. Se agregó lentamente 1,23 g. de cloruro de trifenilmetilo en 8 ml. de benceno a un equivalente (1,18 g.) de tetraquis(π-alil)zirconio en benceno a 5°C. Inmediatamente ocurrió un cambio de color (rojo a anaranjado).

25. El espectro R.M.N. a temperatura ambiente de la solución de benceno tenía un quintete a 4,48 τ (multiplete), ilustrando la presencia de 4,4-trifenil-buteno-1 en solución. El espectro infrarrojo extremo de la solución en benceno mostraba una absorción a 242 cm⁻¹, característica de un enlace puente metal-cloro. El producto se consideró entonces como consistente en cloruro de tris(π-alil)zirconio.

30. En otro experimento se hizo reaccionar 0,17 g. de



- cloruro de trifenilmetilo con 0,15 g. de tetraquis(π -alil)zirconio y el producto de reacción (luego de eliminar el disolvente) fué hidrolizado con $H_2O/EtOH$. Se produjo propileno correspondiente a tres grupos alilo por átomo de zirconio. Quedó un sólido blanco después de la hidrólisis y fué extraído con cloroformo. La eliminación del disolvente desde el extracto de cloroformo rindió 0,145 g. del sólido blanco que demostró por R.M. N. y análisis espectral de masa ser 4,4,4-trifenilbuteno-1.
- 5.
- 10.

Ejemplo 4

- Se hicieron reaccionar 1,23 g. (2 moles) de cloruro de trifenilmetilo en 8 ml. de benceno con 0,568 g. (1 mol) de tetraquis(π -alil)zirconio en 5 ml. de benceno, tal como en el Ejemplo 3, para dar una solución amarillo-anaranjado. El espectro infrarrojo extremo de esta solución tenía una franja a 342 cm^{-1} , característica de un enlace metal-cloro. La hidrólisis del producto de reacción como en el Ejemplo 3 rindió 2 moles de propileno por átomo de zirconio, indicando que el producto era dicloruro de bis(π -alil)zirconio.
- 15.
- 20.

Ejemplo 5

- Se hizo reaccionar 0,63 ml. de cloruro de propargilo con 2,24 g. de tetraquis(π -alil)zirconio como en el Ejemplo 1 para dar un sólido marrón. Este sólido fué filtrado y disuelto en benceno. Los espectros I.R. y R. M.N. demostraron que el producto era cloruro de tris(π -alil)zirconio.
- 25.

Ejemplo 6

- Se agregó lentamente 0,226 ml. de bromuro de t-bu-
- 30.



- 11 373019

- tilo en 5 ml. de benceno a 0,53 g. de tetraquis(π -alil) zirconio en 10 ml. de benceno a 5°C para dar una relación molar de reactivos de 1:1. Al cabo de aproximadamente 1 hora el color había cambiado de rojo a anaranjado. El análisis R.M.N. mostró la presencia de bromuro de tris(π -alil)zirconio en solución.
- 5.

Ejemplo 7

- Se hicieron reaccionar yoduro de t-butilo y tetraquis(π -alil)zirconio (en relación molar 1:1) en benceno tal como en el Ejemplo 6. El análisis R.M.N. de la mezcla de reacción indicó la formación de yoduro de tris(π -alil)zirconio y 4,4,4-trimetil-buteno-1.
- 10.

Ejemplo 8

- Se mezclaron bromuro de alilo y tetraquis(π -alil) zirconio (relación molar 1:1) en solución de benceno a 5°C. La mezcla de reacción se almacenó a -25°C y al cabo de 24 horas el color había cambiado desde rojo a anaranjado. Las observaciones fueron consistentes con la formación de bromuro de tris(π -alil)zirconio.
- 15.

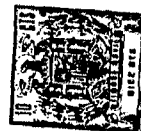
20. Ejemplo 9

- Se mezclaron cloruro de bencilo y tetraquis(π -alil) zirconio (relación molar 1:1) en solución de benceno a 5°C. La mezcla de reacción se almacenó a -25°C durante 14 días. Al cabo de este tiempo el color había cambiado de rojo a anaranjado y el análisis de R.M.N. indicó que había ocurrido una reacción completa hacia cloruro de tris(π -alil) zirconio.
- 25.

Ejemplo 10

- Se mezclaron cantidades equimoleculares de tris(π -alil)cromo y cloruro de trifenilmetilo en benceno a -5°C.
- 30.

373019



Se notó un cambio de color de rojo a marrón-anaranjado. Las observaciones fueron consistentes con la formación de cloruro de bis(π -alil)cromo.

Ejemplo 11

5. Se mezcló tetraquis(π -alil)hafnio con una cantidad equimolar de bromuro de propargilo en benceno bajo condiciones iguales a las del Ejemplo 1. Los datos analíticos del producto son consistentes con la formación de bromuro de tris(π -alil)hafnio.

10. Ejemplo 12

- Se puso en contacto una solución en tolueno de tetraquis(π -metalil)titanio con un equivalente de cloruro de trifenilmetilo en tolueno, aproximadamente a -40°C . La hidrólisis del producto rindió 3 moles de buteno por mol de compuesto de titanio, indicando la formación de cloruro de tris(π -2-metalil)titanio.

15.

Ejemplo 13

20. Se disolvieron 2,48 g. de bromuro de tris(π -alil)zirconio con tolueno (75 ml.) y enfriados a -30°C . Se disolvió bromuro de propargilo (0,73 ml), una cantidad equimolar, en tolueno y se agregó lentamente con agitación. Se dejó calentar la solución hasta 0°C durante 10 minutos. El espectro R.M.N. de la solución indicó ausencia completa del compuesto π -alil zirconio de partida.
25. La descomposición de una muestra del producto con butanol rindió 2 moles de propileno por mol de zirconio. El producto fué entonces considerado como dibromuro de bis(π -alil)zirconio.

Ejemplo 14

30. Se agregó cloruro de trifenilmetilo (1,18 g.) di-

- 13 -
373019

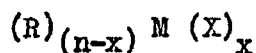


- suelto en benceno (5 ml.) a una solución de tetraquis(π -metalil)zirconio (1,33 g.) en 5 ml. de benceno. Aun cuando no hubo un cambio de color definido, el espectro R.M. N. indicó la formación de 4,4,4-trifenil-2-metil-buteno-1
5. y una nueva especie organometálica que se consideró como cloruro de tris(π -metalil)zirconio.

- N O T A -

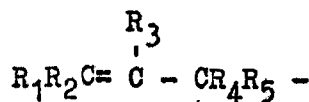
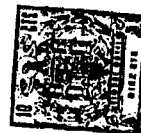
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
10. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 31 de octubre de 1968, bajo el número 51734/68, acogiéndose por
15. lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS METALICOS DE TRANSICION π -ALILICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

1ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de transición π -alílicos, de fórmula general:



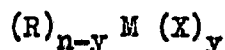
25. en la que M es un metal de transición seleccionado de los grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica de Elementos, R es un grupo alílico de fórmula general:

373019



- en la que R_1 a R_5 , las cuales pueden ser iguales o diferentes, representan átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbilo tales como grupos alquilo, cicloalquilo o arilo, y dos o más de los radicales R_1 a R_5 pueden estar enlazados conjuntamente para formar un sistema anular insaturado, X es un sustituyente de halógeno, n es la valencia del metal M y x es un entero de 1 a n-1, ca-
 5. racterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula general:

10.



- en la que M, R, X, n se definen como anteriormente e y es un entero inferior a x y tiene un valor de 0 a n-2, con un compuesto orgánico halogenado que posee como mínimo un sustituyente de halógeno X.
 15.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal de transición se elige del grupo IVA.

- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el metal de transición es el zirconio.
 20.

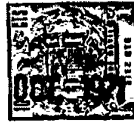
4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el halógeno es cloro, bromo o yodo.

- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto orgánico halogenado es uno de fórmula general R'X en la que R' es un grupo hidrocarbilo.
 25.

- 15 -
373019



5. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque R' es un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo tal que contenga sustituyentes aromáticos.
10. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar del compuesto metálico de transición π -alílico y el compuesto orgánico halogenado se elige de tal forma como para producir el grado deseado de sustituyente de halógeno en el producto.
15. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto orgánico halogenado es un cloruro, bromuro o yoduro de trifenilmetilo, propargilo, t-butilo, alilo o bencilo.
20. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se hace reaccionar tetraquis(π -alil) zirconio con un cloruro, bromuro o yoduro de propargilo o t-butilo.
- 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente hidrocarburo no reactivo.



-2

- 16 -
373019

11^a.- Procedimiento para la preparación de compuestos metálicos de transición π -alílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

-2 OCT, 1971

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A. GÓMEZ ACEBO Y MODAY
Ingeniero. Firmado: F. Hernández Ruiz