

402585

CASE 3-7505+



1972

402585

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

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

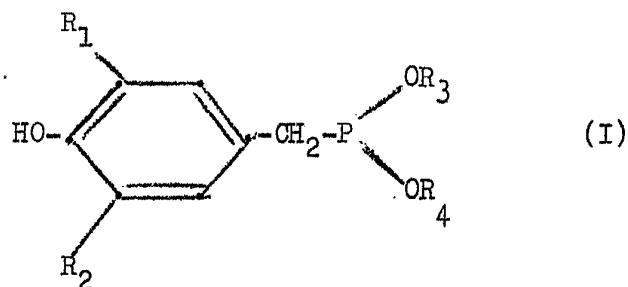
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETHERES DE ACIDO FOSFORICO BENCILADO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

Int. Cl. *C07F*

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparaci3n de compuestos de la f3rmula I

5.



en la que

10.

R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, significan un grupo alqu3lico lineal o ramificado, un

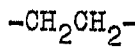


402585

grupo cicloalquílico o un grupo aralquílico, mientras que

5. R_3 y R_4 independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado, un grupo cicloalquílico, un grupo alquiltioalquílico, un grupo alquiloalquílico, un grupo haloalquílico, un grupo alquénico, el grupo fenílico, un grupo alquilfenílico o, juntos, los grupos

10.

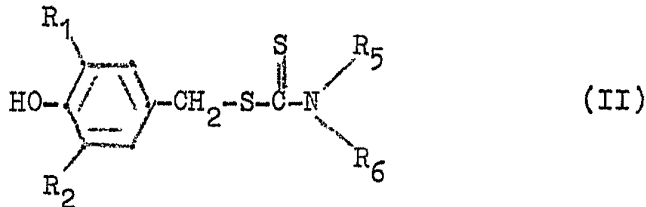


ó



caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula II

15.



en la que

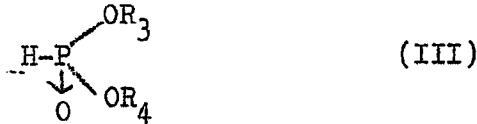
R_1 y R_2 tienen el mismo significado que antes, mientras que,

20.

R_5 y R_6 independientemente uno del otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado o bien, juntos y con inclusión del átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico saturado,

con 1 mol de un compuesto de la fórmula III

25.



en la que

R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes, en presencia de una base.

Se conoce la preparación de fosfonatos de p-hidro

402585

5. xibencilo por reacción de haluros de bencilo, correspondientemente substituidos, con fosfitos de trialquilo, en el sentido de una reacción de Arbusow. Se desdobra así un grupo alquílico del fosfito en forma de haluro de alquilo. Excluir del producto final el haluro de alquilo desdoblado suele presentar dificultades, sobre todo cuando se trata de un haluro de alquilo superior, como, por ejemplo, el cloruro de octadecilo.

10. En cambio, en el procedimiento según este invento se evita la formación de haluro de alquilo durante la reacción, lo cual facilita considerablemente la purificación del producto final. Por otra parte, el procedimiento de este invento es ventajoso económicamente porque el fosfito de dialquilo empleado, de la fórmula III, se injiere casi por completo en el producto final I, mientras que por el procedimiento conocido una parte del fosfito de trialquilo se pierde en forma de haluro de alquilo. La evitación del desdoblamiento de haluro de alquilo en el procedimiento de este invento constituye también un progreso tecnológico por cuanto los haluros de alquilo, y en particular los haluros de alquilo inferior, deben ser destruidos por combustión, de modo que a causa del contenido de halógeno se necesitan dispendiosas instalaciones de absorción para evitar la polución atmosférica. Por último, los haluros, de bencilo substituidos que son precisos para el procedimiento de preparación conocido antes constituyen compuestos inestables, de mala capacidad de almacenamiento, mientras que los productos de partida de la fórmula II necesarios para el procedimiento de este invento son compuestos estables, almacenables.

25. Se sabe además que los compuestos de la fórmula I pueden prepararse por reacción de alcoholes bencílicos, correspondientemente substituidos, con fosfitos de trial-

402585



quilo o triarilo, desdoblándose alcoholes o respectivamente fenoles. Sin embargo, los alcoholes bencílicos que para ello se necesitan no tienen tan buena asequibilidad como los productos de partida de la fórmula II necesarios para

5. el procedimiento de este invento. Por otra parte, en el aspecto del empleo más ventajoso de los fosfitos de dialquilo por el procedimiento de este invento vale lo que se ha dicho antes.

Se sabe finalmente que los compuestos de la fórmula I pueden prepararse por reacción de yoduros de benciltrialquilamonio con fosfitos de trialquilo en el sentido de una reacción de Arbusow modificada. No obstante, la preparación de los yoduros de benciltrialquilamonio requiere, en comparación con los productos de partida de la fórmula II

10. utilizables según este invento, otra etapa más de proceso. Por lo demás, este procedimiento tiene los mismos inconvenientes que la reacción de Arbusow, que se ha descrito antes, de haluros de bencilo con fosfitos de trialquilo.

Otras ventajas generales del procedimiento de este invento son las temperaturas de reacción relativamente bajas y los tiempos de reacción breves, lo cual reprime la formación indeseada de productos secundarios coloreados. Los ditiocarbamatos de N,N-dialquilo que se desdoblan en la reacción son fáciles de separar en forma de sus sales hidrosolubles. Estos productos de escisión pueden por lo tanto

15. aislarse y volverse a utilizar para la preparación de los productos de partida de la fórmula II, lo cual constituye otro logro técnico más. Por otra parte, los fosfitos de dialquilo empleados en el procedimiento de este invento

20.

25.

402585



son, respecto a los correspondientes fosfitos de trialquilo empleados hasta ahora, mucho menos volátiles y en consecuencia afectan notablemente menos al olfato durante la reacción.

5. De conformidad con el invento se preparan preferentemente los compuestos de la fórmula I en los que R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquílico con 6 a 8 átomos de carbono y R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono, los grupos $-(CH_2)_{2-12}-S$ -alquilo o $-(CH_2)_{2-12}-O$ -alquilo (en los que los grupos alquílicos presentan de 1 a 8 átomos de carbono), un grupo alquénílico con 3 ó 4 átomos de carbono o el grupo fenílico.
- 10.
- 15.

- En la modalidad preferida del procedimiento de este invento se emplean compuestos de la fórmula II en los que R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico con 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado, o bien, juntos y con inclusión del átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico hidrogenado, pentagonal o hexagonal.
- 20.

- Con especial preferencia se preparan según este invento los compuestos de la fórmula I en los que R_1 significa metilo o bien alquilo ramificado de 3 ó 4 átomos de carbono, R_2 significa alquilo ramificado de 3 ó 4 átomos de carbono y R_3 y R_4 significan grupos alquílicos lineales o ramificados de 1 a 22 átomos de carbono, propenilo, un grupo $-C_2H_4-S$ -alquilo con 14 a 20 átomos de carbono o fenilo.
- 25.

402585



Con gran predilección se utilizan para la preparación de los compuestos de la fórmula I compuestos de la fórmula II en los que R_5 y R_6 significan metilo, etilo, propilo o, juntos, el radical de la piperidina.

5. En el caso de que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 representen grupos alquílicos, puede tratarse, dentro de los límites que se han indicado, de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, amilo, amilo terciario, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo. Estos grupos entran también en cuenta como sustituyentes alquílicos cuando R_3 y R_4 significan alquilfenilo. Si R_3 y R_4 son grupos de halogenalquilo, puede tratarse de 2-cloroetilo. R_1 y R_2 pueden ser también grupos alquílicos cíclicos con 6 a 8 átomos de carbono. Puede tratarse aquí, por ejemplo, de ciclohexilo o ciclooctilo; el grupo alquílico cíclico preferido es el grupo 1-metilciclohexílico-(1). R_1 y R_2 pueden, en calidad de grupos aralquílicos, significar, por ejemplo, bencilo o alfa-feniletilo. Cuando R_5 y R_6 , con inclusión del átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, puede tratarse, por ejemplo, del radical de la morfolina o de la piperidina.

25. En el caso de que R_3 sea alquiltioalquilo, puede tratarse de hexadeciltioetilo, dodeciltioetilo, octiltioetilo, hexiltioetilo, etiltioetilo, octadeciltiopropilo, dodeciltiopropilo o hexiltiopropilo. Cuando R_3 significa alquiloalquilo, puede ser dodeciloxietilo o bien octadeciloxietilo. R_3 , en calidad de alquenilo, es, por ejemplo, alilo.

En el procedimiento de este invento se emplean



- como disolventes, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, como benceno o tolueno; éteres de punto de ebullición alto, como dioxano o éter dimetílico de etilenglicol; hidrocarburos alifáticos o mezclas de hidrocarburos, como ligroína, etc. Los
5. disolventes preferidos son la ligroína y el tolueno. Sirven de bases en el procedimiento de este invento, por ejemplo, las amidas alcalinas, como LiNH_2 y NaNH_2 ; los alcoholatos, como NaOCH_3 , NaOC_2H_5 , $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, etc. Se prefieren las amidas alcalinas.
10. Ejemplos de compuestos de la fórmula III son los fosfitos de dimetilo, dietilo, dibutilo, dihexilo, di-2-etilhexilo, dioctilo, didodecilo, dihexadecilo, dioctadecilo, didocosilo, difenilo o di-p-octilfenilo. Los compuestos de partida de la fórmula II pueden prepararse a partir del
15. 2,6-dialquilfenol respectivo, formaldehido, sulfuro de carbono y una amina secundaria, como se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana núm. 2.757.174.
- En el procedimiento de este invento, los componentes de la reacción de las fórmulas II y III se introducen
20. con ventaja en proporciones molares. En ocasiones uno de los dos componentes puede emplearse en exceso hasta el 20%. La base se incluye en cantidades molares respecto al compuesto III.
- Las temperaturas no son críticas en el procedimiento de este invento. Unicamente tienen importancia para la
25. rapidez con que transcurre la reacción. Si se actúa, por ejemplo, a 70°C , el tiempo de reacción es de 60 minutos a unas horas. El intervalo preferido de temperatura es el de 40 a 100°C .



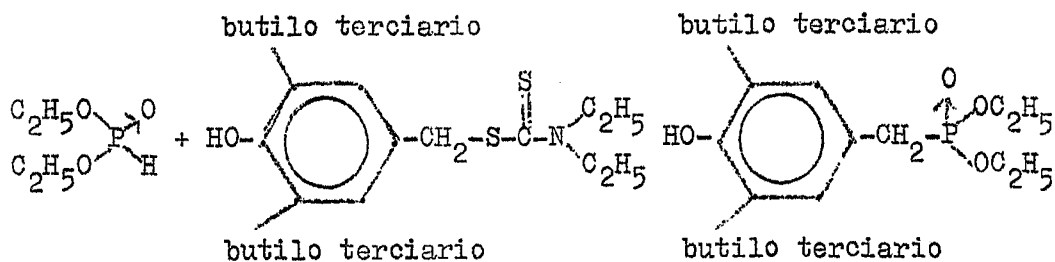
402585

La reacción según este invento se realiza preferentemente con paso de nitrógeno o de un gas noble. Puede efectuarse, por ejemplo, añadiendo la base a una solución del compuesto III y agregando luego el compuesto II en el mismo disolvente que el compuesto III, a temperatura elevada.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento según este invento sirven admirablemente como estabilizadores contra la desintegración termooxidativa y/o la inducida por la luz de materias monoméricas y poliméricas, y particularmente para la estabilización de polipropileno, polietileno, poliamidas, poliuretanos, poliacetales o copolímeros de etileno, propileno y un dieno, como, por ejemplo, norbornadieno o dicitlopentadieno.

En los ejemplos que siguen se explica el invento con más detalle.

Ejemplo 1



25.

Se disuelven 13,8 g (0,1 mol) de fosfito de dietilo en 50 cc de ligroína y se añaden 3,9 g (0,1 mol) de amida sódica. A 60° C, se instilan 36,8 g (0,1 mol) de éster (3,5-ditercibutil-4-hidroxibencílico) de ácido N,N-die-

402585



til-ditiocarbámico disueltos en 120 cc de ligroína caliente. Se mantiene la mezcla por 3 horas a 70° C y luego se la enfría hasta la temperatura del ambiente y se la trata con 200 cc de tolueno. La solución toluénica se lava varias veces con agua y se concentra. Recristalizando el residuo en ligroína, se obtienen 27 g (75 %) de éster dietílico de ácido 4-hidroxi-3,5-ditercibutilbencil-fosfónico, de punto de fusión 122°C.

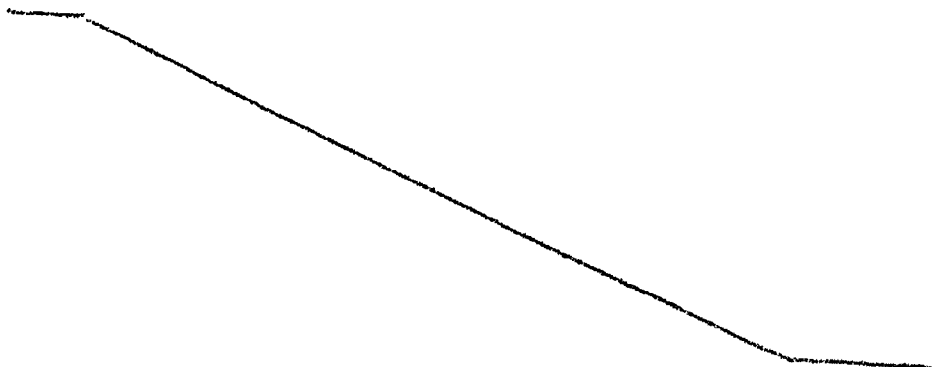
10. Si en este ejemplo se reemplaza el fosfito de dietilo por una cantidad equimolecular de uno de los fosfitos de dialquilo que figuran en la Tabla I que sigue, se obtienen, procediendo en los demás de la misma manera, los ésteres dialquílicos de ácido 4-hidroxi-3,5-ditercibutilbencil-fosfónico con los datos que a continuación se indican

15.

TABLA I

Fosfito de dialquilo	Datos del éster dialquílico de ácido 4-hidroxi-3,5-ditercibutilbencil-fosfónico obtenido
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PHO}$	Punto de fusión : 155 - 157°C
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PHO}$	Punto de fusión : 45 - 48°C Punto de ebul. : 180 - 184°C/ 0,2 Torr
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_2\text{PHO}$	Punto de ebul. : 160 - 165°C/ 0,1 Torr.

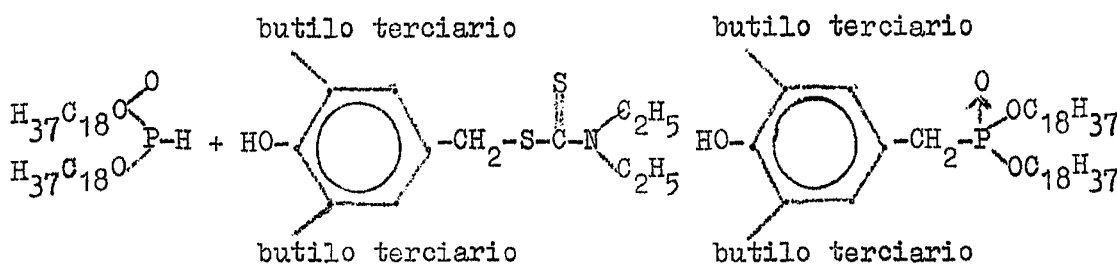
25.



402585



Ejemplo 2



- Se disuelven en 100 cc de ligroína 29,3 g (0,05 moles) de fosfito de dioctadecilo y se trata la solución, a 20°C, con una suspensión de 1,2 g de metilato sódico en 20 cc de ligroína. Luego se calienta a 60°C y se trata a gotas con una solución de 18,38 g (0,05 moles) de éster (3,5-ditertcibutil-hidroxibencílico) de ácido N,N-dietil-ditiocarbámico en 70 cc de tolueno. Se calienta entonces durante 3 horas a 72°C y durante 1 1/2 horas más en reflujo. Después del enfriamiento, se filtra para separar la materia no disuelta y se concentra en vacío hasta sequedad. El residuo se cromatografía en gel de sílice G, utilizando como eluente una mezcla de 95 % de tolueno y 5 % de metanol. Se concentran los eluatos y se recristaliza el producto en acetona. Se obtiene así el éster dioctadecílico de ácido 4-hidroxi-3,5-ditertcibutilbencil-fosfónico, de punto de fusión 57°C.

- Si se reemplaza en este ejemplo el fosfito de dioctadecilo por una cantidad equimolecular de uno de los diésteres de ácido fosforoso que figuran en la Tabla 2 que sigue, se obtienen, procediendo de la misma manera en lo demás, los diésteres de ácido 4-hidroxi-3,5-ditertcibutilbencil-fosfónico con los datos físicos que se indican a conti-

402585



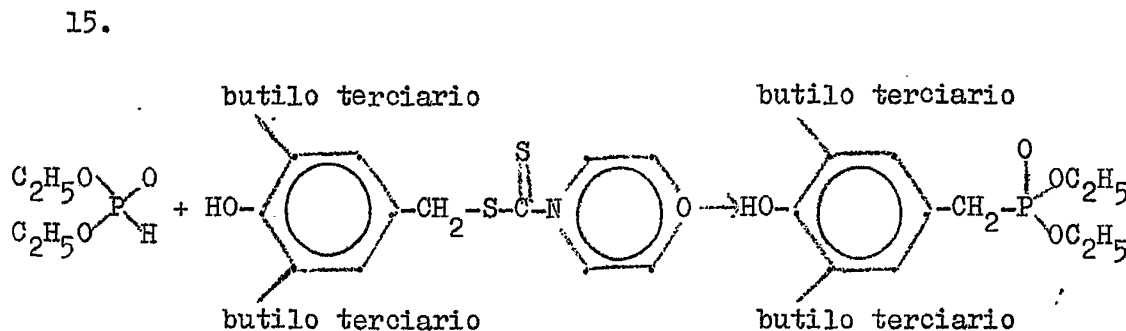
1972

nuación .

TABLA 2

	Fosfito	Datos del diéster de ácido 4-hidroxi-3,5-ditercibutilbencil-fosfónico obtenido
5.	$(H_{25}C_{12}O)_2PHO$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array}$	Aceite de color amarillo claro
	$(H_{17}C_8-C-CH_2O)_2PHO$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array}$	Aceite de color amarillo claro
10.	$(H_{33}C_{16}O)_2PHO$	Punto de fusión: 44 - 46° C
	$(H_{45}C_{22}O)_2PHO$	Punto de fusión: 45 - 48° C
	$(H_{25}C_{12}SCH_2CH_2O)_2PHO$	Aceite de color amarillo claro
	$(H_{37}C_{18}SCH_2CH_2O)_2PHO$	Punto de fusión : 50° C

EJEMPLO 3



25. Se disuelven en 50 cc de ligroína 13,8 g (0,1 mol) de fosfito de dietilo y 3,9 g (0,1 mol) de amida sódica. A 60° C, se instilan 38,2 g (0,1 mol) de éster (3,5-ditercibutil-4-hidroxibencílico) de ácido morfóli-ditiocarbámico disueltos en 120 cc de ligroína. Se mantiene la mezcla a 80° C durante 3 horas, se la trata con 200 cc de tolueno y se la enfria. Se lava la fase orgánica varias ve-

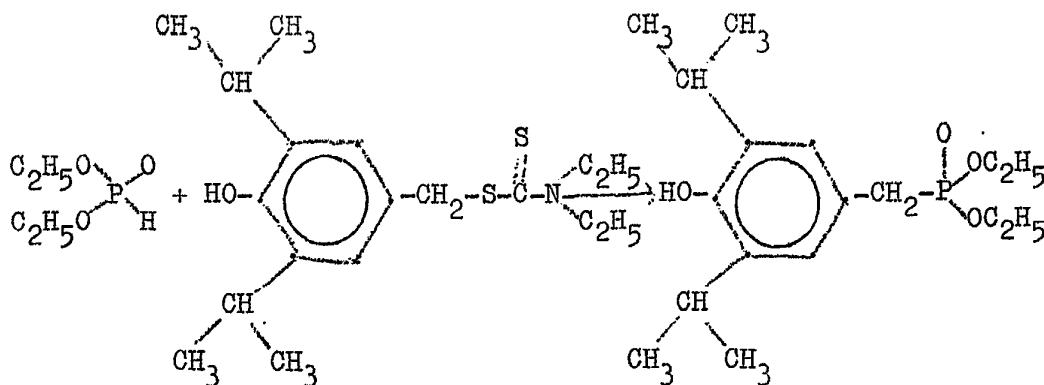


- Se disuelven en 50 cc de tolueno 11,0 g (0,1 mol) de fosfito de dimetilo y se añaden 2,3 g (0,1 mol) de amida lítica. A 60° C, se instila una solución de 26,5 g (0,1 mol) de éster (3-metil-4-hidroxi-5-tercibutil-bencílico) de ácido
5. N,N-dimetilditiocarbámico en 100 cc de tolueno. Se mantiene la mezcla a 80° C durante 3 horas y luego se la enfría hasta la temperatura del ambiente y se la filtra. Se lava el filtrado varias veces con agua, se le seca y se le concentra. Recristalizando el residuo en ligroína, se obtienen 23 g
10. (81 %) de éster dimetílico de ácido 3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilbencil-fosfónico, de punto de fusión 102° C.

- Si en este ejemplo se reemplaza el fosfito de dimetilo por una cantidad equivalente de fosfito de dietilo, se obtiene, procediendo en lo demás de la misma manera, el éster dietílico de ácido 3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilbencil-fosfónico, con un rendimiento del 75 % de la teoría y un punto de fusión de 102° C.
- 15.

EJEMPLO 6

20.





402585

Se disuelven en 50 cc de ligroína 13,8 g (0,1 mol) de fosfito de dietilo y 3,9 g (0,1 mol) de amida sódica. A 60° C, se instilan 34,0 g (0,1 mol) de éster (3,5-diisopropil-4-hidroxibencílico) de ácido N,N-dietil-ditiocarbámico

5. disueltos en 100 cc de ligroína caliente. Se mantiene la mezcla a 70° C durante 3 horas y luego se la enfria hasta la temperatura del ambiente y se la filtra. Se lava el filtrado varias veces con agua y se le concentra y el residuo oleoso se destila en alto vacio. Se obtiene así el éster dietílico

10. de ácido 4-hidroxi-3,5-diisopropilbencil-fosfónico, en forma de aceite incoloro, con punto de ebullición de 162-164° C/ 0,15 Torr.

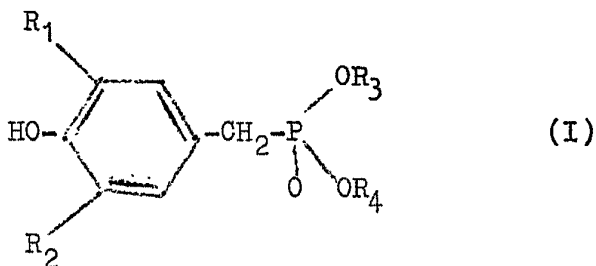
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 6972/71 del 12 de mayo de 1971.

15.

1.- Procedimiento para la preparación de los ésteres de ácido fosfórico bencilado, de la fórmula I

20.



25.

en la que

R₁ y R₂, independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado, un grupo cicloalquílico o un grupo aralquílico,

Mc

402585

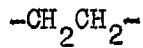


372

mientras que

R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado, un grupo cicloalquílico, un grupo alquiltioalquílico, un grupo alquiloxalquílico, un grupo haloalquílico, un grupo alquénico, el grupo fenílico o un grupo alquilfenílico o bien, juntos, los grupos

5.

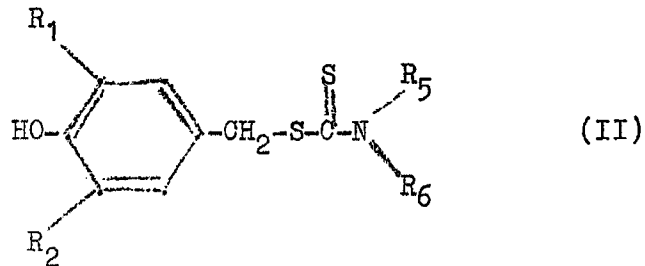


6



10. caracterizado por hacerse reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula II

15.



en la que

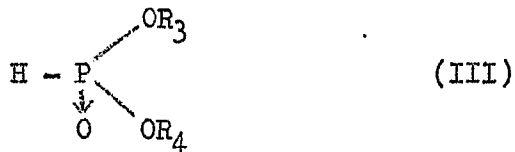
R_1 y R_2 tienen el mismo significado que antes, mientras que

20.

R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado o bien, juntos y con inclusión del átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico saturado,

con 1 mol de un compuesto de la fórmula III

25.



en la que

m/c

402585



R_3 y R_4 tienen el mismo significado C_3 ,
en presencia de una base.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por emplearse, en calidad de base, la amida
lítica.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por emplearse, en calidad de base, la amida
sódica.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por emplearse, en calidad de base, el meti-
lato sódico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de
cantidades molares de una base.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado en que en el compuesto de la fórmula I R_1
y R_2 , independientemente uno de otro, significan un grupo
alquílico lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono
o un grupo cicloalquílico con 6 a 8 átomos de carbono,
20. mientras los grupos R_3 y R_4 , independientemente uno de
otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado
con 1 a 22 átomos de carbono, los grupos $-(\text{CH}_2)_{2-12}-\text{S}-\text{al-}$
quilo o $-(\text{CH}_2)_{2-12}-\text{O}-\text{alquilo}$ (en los que los grupos alquí-
licos presentan de 1 a 8 átomos de carbono), un grupo al-
25. quenílico con 3 ó 4 átomos de carbono o el grupo fenílico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado en que ^{en} el compuesto de la fórmula I R_1 y R_2 ,
independientemente uno de otro, significan un grupo alquí-
lico lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono o un

mce

402585



grupo cicloalquílico de 6 a 8 átomos de carbono, mientras los grupos R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan un grupo alquílico lineal o ramificado de 1 a 22 átomos de carbono o los grupos $-(CH_2)_{2-12}-S$ -alquilo ó $-(CH_2)_{2-12}-O$ -alquilo

5. en los que los grupos alquílicos presentan de 1 a 8 átomos de carbono.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que en el compuesto de la fórmula II R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o bien, juntos y con inclusión del átomo de nitrógeno, forman un anillo heterocíclico hidrogenado, pentagonal o hexagonal.

10.

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que en la fórmula I R_1 significa metilo o bien alquilo ramificado de 3 ó 4 átomos de carbono, R_2 significa alquilo ramificado de 3 ó 4 átomos de carbono y R_3 y R_4 significan grupos alquílicos lineales o ramificados de 1 a 22 átomos de carbono, propenilo, un grupo $-C_2H_4S$ -alquilo con 14 a 20 átomos de carbono o fenilo.

15.

10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que en la fórmula II R_5 y R_6 significan metilo, etilo, propilo o isopropilo o, juntos, el radical de la piperidina.

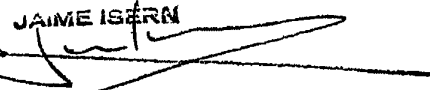
20.

11.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido fosfónico bencilado.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de mayo de 1972.

MLA

D. a.  JAIME ISFORN

Firmado: JOSE F. NIETO

