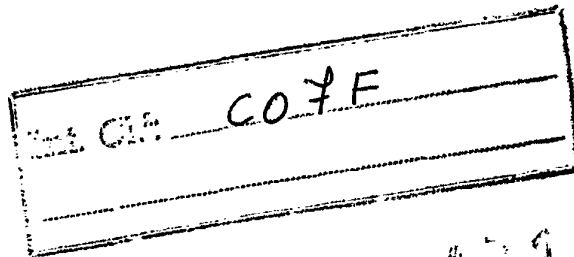


CAS B. 1917



431483

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIALQUILAMINOPROPIL
FOSFINAS", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A.,
residente en MILAN (Italia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedi-
miento para preparar aminofosfinas y, más concretamente,
a un procedimiento para preparar dialquilamino-propilfos-
finas terciarias que contienen grupos amínicos trisubs-
tituidos.

5.

Las aminofosfinas terciarias son productos úti-
les para preparar complejos con metales de transición.

Como se sabe, los complejos de metales de transición
con fosfinas catalizan varias reacciones en fase

10.

homogénea, tal como hidroformilación de olefinas, hidro-
genación de aldehidos, hidrosililación de olefinas e
hidrocarburos acetilénicos, oligomerización de diolefinas,
etc. El empleo de aminofosfinas como ligantes estables
en las condiciones de reacción hace posible recuperar
los metales de los productos brutos, por cuanto que tales



ligantes imparten propiedades básicas a los complejos respectivos que son, por tanto, susceptibles de extracción por medio de ácidos de las soluciones orgánicas que los contienen.

5. Hasta ahora las aminofosfinas se han preparado siguiendo métodos que requieren el empleo de reactivos de difícil preparación.

10. Un objeto del presente invento estriba en proporcionar un procedimiento simple y económico para preparar aminoalquilfosfinas terciarias.

15. Se ha descubierto ahora que es posible obtener dialquilamino-propilfosfinas terciarias tratando cianoalquilfosfinas, enlazadas total o parcialmente en forma de complejos con cobalto, con hidrógeno en presencia de monóxido de carbono y de aldehidos o cetonas. Se obtiene así un complejo de cobalto de una dialquilamino-propilfosfina libre además, eventualmente, de aminofosfina; este complejo puede tratarse a continuación según métodos conocidos para separar la dialquilamino-propilfosfina libre.

20. El objeto de este invento es el de proporcionar un procedimiento para preparar dialquilaminopropilfosfinas que tienen la fórmula general $(R_2NCH_2CH_2CH_2)_{3-n}PR'_n$, en donde R es un radical alquílico lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, P es fósforo, R' es un radical alquílico, arílico o aralquílico con 1 a 8 átomos de carbono, n puede ser cero, 1 ó 2, cuyo procedimiento

25. consiste en hacer reaccionar cianoetilfosfinas que tienen



- la fórmula $R'_n P(CH_2CH_2CN)_{3-n}$, en donde R' y n tienen el significado antes indicado, en mezcla con dicobalto octacarbonílico, o su producto de reacción, en una relación entre átomos de fósforo y átomos de cobalto comprendida entre 10 y 0,5, con hidrógeno a una presión parcial superior a 1 atmósfera, en presencia de monóxido de carbono, a una presión parcial superior a 1 atmósfera, y de un aldehído o una cetona alifática con 2 a 8 átomos de carbono en una relación molar con la cianoetilfosfina superior a 6, a una temperatura comprendida entre 100° y 250°C.
- 5.
- 10.

- Según una realización preferida del presente invento se hace reaccionar una mezcla constituida por cianoetilfosfina y dicobalto octacarbonílico, en una relación átomos de fósforo/átomos de cobalto comprendida entre 0,5 y 2, o su producto de reacción, con hidrógeno a una presión parcial comprendida, de preferencia, entre 5 y 50 atmósferas, en atmósfera de monóxido de carbono a una presión parcial comprendida, de preferencia, entre 3 y 20 atmósferas, en presencia de un aldehído o una cetona alifática con 2 a 8 átomos de carbono, en una relación molar con la cianoetilfosfina comprendida, de preferencia, entre 10 y 20, a una temperatura preferida de 140° a 180°C.
- 15.
- 20.

- Al término de la reacción, o sea, cuando ha terminado la absorción de hidrógeno o se ha extinguido de forma notable, se obtiene una solución que contiene el aldehído o la cetona, empleado eventualmente en exceso, el alcohol respectivo derivado de la hidrogenación de una parte de ésta y la dialquilaminopropil-
- 25.

30 00 1974

fosfina enlazada completamente o en parte al cobalto como un complejo carbonílico. En la dialquilaminopropilfosfina los grupos alquílicos enlazados al nitrógeno son los derivados del aldehído o de la cetona utilizada.

5. En caso que sea necesario utilizar el complejo así obtenido tal cual, como catalizador para reacciones de hidroformilación o reacciones de hidrogenación de aldehídos u otras reacciones, el complejo ya se encuentra disponible puesto que es suficiente una simple evaporación de los disolventes o de los reactivos contenidos en exceso en la solución obtenida como antes se ha expuesto.

10. El complejo carbonílico conteniendo aminofosfinas puede tratarse también con ácidos orgánicos apropiados para obtener la dialquilaminopropilfosfina libre y la sal insoluble de cobalto.

15. Los ácidos orgánicos apropiados son, por ejemplo, el ácido oxálico y el ácido láctico.

20. Los compuestos de cobalto que pueden utilizarse en mezcla con la cianoetilfosfina antes expuesta son, además de $\text{CO}_2(\text{CO})_8$, todas las sales de cobalto que, bajo las condiciones de reacción del procedimiento, produzcan, en presencia de fosfinas, compuestos carbonílicos fosfin-sustituídos. Algunos ejemplos de estas sales son: carbonato de cobalto, 2-etilhexanoato de cobalto, lactato de cobalto, etc.

25. Las cianoetilfosfinas apropiadas para ser utilizadas en el procedimiento según este invento son, de preferencia: tris-(cianoetil)fosfina, fenil-bis(cianoetilfosfina), difenil(cianoetil)fosfina, dibutil(ciano-



etil)fosfina.

5. Los aldehidos y las cetonas alifáticas apropiados para el procedimiento son, de preferencia, los compuestos carbonílicos ramificados, conteniendo de 2 a 8 átomos de carbono y con sólo un átomo de hidrógeno en el átomo de carbono adyacente al carbonilo; algunos ejemplos de estos compuestos son: aldehido isobutírico, aldehido 2-otilhexílico, diisopropilcetona pura o disuelta en un disolvente inerte.

10. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1.

15. Se introducen en una autoclave de 100 cm³ 2,1 g de $\left[\text{Co}(\text{CO})_3 \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3 \right]_2$, 24 g de aldehido isobutírico y monóxido de carbono (5 atmósferas). Después de calentamiento hasta 165°C, se alimenta hidrógeno para mantener una presión total de 30 atmósferas durante un período de dos horas.

20. Después del enfriamiento y de la expulsión de los gases, se somete a destilación la mezcla reaccional para recuperar el aldehido isobutírico en exceso y el alcohol isobutílico que se ha formado por hidrogenación de una porción del aldehido. Se trata el residuo de destilación hasta neutralidad con ácido sulfúrico
25. acuoso al 5%, obteniéndose así una solución acuosa y roja que se decanta para separarla de las substancias alquitranadas insolubles y luego se alcaliniza con carbonato sódico. Se recupera 1,1 g de un aceite rojo constituido, esencialmente, por el complejo $\left[\text{Co}(\text{CO})_3 \text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N isob}_2) \right]_2$



la presencia de este complejo extraíble con ácido sulfúrico diluido viene indicado por la banda de infrarrojos a 1950 cm^{-1} característica de los compuestos del tipo $\left[\text{Co}(\text{CO}_3)\text{PR}_3 \right]_2$, en donde PR_3 representa una fosfina alifática.

5. El aceite rojo así obtenido se descompone tratándolo, bajo ebullición, con un ácido oxálico acuoso al 2%. Se filtra el oxalato de cobalto así formado; se separan 0,540 g de $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N isob}_2)_3$ debido a la alcalinización de la solución acuosa.

10. El espectro de masa de este producto se ajusta a la fórmula antes expuesta.

EJEMPLO 2

15. En una autoclave de 100 cm^3 se introduce una mezcla constituida por 1,5 g de $\left[\text{Co}(\text{CO}_3)\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3 \right]_2$, 1,5 g de tris-(cianoetil)fosfina $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ y 35 g de aldehído isobutírico, junto con monóxido de carbono (5 atmósferas).

20. Después de calentar la mezcla a 165°C se alimenta hidrógeno para mantener una presión constante de 30 atmósferas hasta que resulta inapreciable la velocidad de absorción (7 horas). La mezcla reaccional incluye considerables cantidades de alcohol isobutílico, pequeñas cantidades de aldehído isobutírico, el complejo

25. $\left[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N isob}_2)_3 \right]_2$ y aminopropilfosfina libre.

Se trata la solución como en el ejemplo precedente (destilación de alcohol y aldehído, extracción ácida del residuo y tratamiento del extracto acuoso con álcali). Se obtienen 3,1 g de un aceite rojo, constituido



por el complejo antes indicado y el $P(CH_2CH_2CH_2N\ isob_2)_3$ en exceso.

5. Se trata la mezcla bajo ebullición con ácido oxálico acuoso al 2%; se filtra el oxalato de cobalto precipitado y de la solución acuosa se recuperan, por tratamiento con carbonato sódico, 1,7 g de $P(CH_2CH_2CH_2N\ isob_2)_3$ identificado mediante espectro de masa.
- EJEMPLO 3.

10. Se introduce en una autoclave de 100 cm³, junto con monóxido de carbono (10 atmósferas), una mezcla constituida por 1,5 g del complejo $[Co(CO)_3P(CH_2CH_2CN)_3]_2$, 1,5 g de tris(cianoetil)fosfina y 35 g de aldehído isobutírico. Se calienta la mezcla a 175°C y se alimenta hidrógeno para mantener una presión constante de 30 atmósferas hasta que resulta inapreciable la velocidad de absorción (3 horas).
- 15.

La mezcla reaccional contiene, esencialmente, alcohol isobutílico, menos del 10% de aldehído isobutírico complejo $[Co(CO)_3P(CH_2CH_2CH_2N\ isob_2)_3]_2$ y aminopropilfosfina libre.

20. Después de la adición de ácido láctico en una cantidad doble a la de los equivalentes básicos presentes en la mezcla, se mantiene esta mezcla bajo ebullición hasta que se obtiene una decoloración de la solución. Después de la filtración del lactato de cobalto precipitado, se evapora la solución bajo vacío
25. y se trata el residuo con carbonato sódico acuoso para separar el lactato sódico (soluble en agua) de la aminopropilfosfina $P(CH_2CH_2CH_2N\ isob_2)_3$ y de las otras impurezas insolubles.



Rendimiento: 2,8 g de un producto bruto que contiene la aminofosfina antes citada.

EJEMPLO 4.

5. Se introduce en una autoclave de 100 cm³ una mezcla constituida por 1,7 g de Co₂(CO)₈, 2,1 de C₆H₅P(CH₂CH₂CN)₂, 2,5 g de aldehido 2-etilhexílico y monóxido de carbono (5 atmósferas). Después de calentar la mezcla hasta 165°C se alimenta hidrógeno para mantener una presión total de 30 atmósferas durante un período de 2 horas.

10. Después del enfriamiento y de la expulsión de los gases, se destila la mezcla reaccional bajo vacío para separar el aldehido 2-etilhexílico y el alcohol 2-etilhexílico que se han formado.

15. El residuo, que exhibe una banda de infrarrojos a 1950 cm⁻¹, es parcialmente soluble en ácidos diluidos.

Por descomposición con ácido láctico (según el procedimiento descrito en el ejemplo precedente) se obtienen 2,9 g de un producto que contiene el compuesto

20. C₆H₅P[CH₂CH₂CH₂N(C₈H₁₇)₂]₂, según se indica el espectro de masa.

- . -
N O T A

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana n^o 30769 A/73 del 31 de Octubre de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de dialquilaminopropilfosfinas, que tienen la fórmula general (R₂NCH₂CH₂CH₂)_{3-n}PR'_n, en donde R es un radical



- alquílico lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, P es fósforo, R' es un radical alquílico, arílico o alquil-arílico con 1 a 8 átomos de carbono, n es cero, 1 ó 2; caracterizado porque se hace reaccionar cianoetilfosfina de la
5. fórmula $R'_n \cdot P(CH_2CH_2CN)_{3-n}$, en donde R' y n tienen el significado antes indicado, en mezcla con dicobalto octa-carbonílico, o su producto de reacción, en una proporción átomos de fósforo/átomos de cobalto comprendida entre 10 y 0,5 con hidrógeno a una presión parcial superior a 1 atmósfera, en presencia de monóxido de carbono, a una presión parcial superior a 1 atmósfera, y de un aldehído o una cetona alifática con 2 a 8 átomos de carbono en una relación molar con respecto a la cianoetilfosfina superior a 6, a temperatura comprendida entre 100° y 250°C.
10. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo de preferencia, a una temperatura de 140°-180°C a una presión parcial de hidrógeno de 5 a 50 atmósferas, una presión parcial de CO de 3 a 20 atmósferas y con
15. una proporción átomos de fósforo/átomos de cobalto comprendida entre 0,5 y 2.
20. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los aldehídos y las cetonas alifáticas de la preparación se eligen entre aldehído isobutírico, aldehído 2-etilhexílico y diisopropil-cetona.
25. 4.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se utiliza el aldehído y la cetona en una relación molar con respecto a la cianoetilfosfina comprendida, de preferencia entre

Handwritten signature or initials.



10 y 20.

5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la cianoetilfosfina de la preparación se elige entre: tris-(cianoetil)fosfina, fenil-bis(cianoetil)fosfina, difenil(cianoetil)fosfina y dibutil(cianoetil)fosfina.

6.- Procedimiento para la preparación de dialquilaminopropilfosfinas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva compuesta de 10 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de Octubre de 1974.

p.a.

JAIMZ BERN

P.

Firmado JOSE L. MORA