

440.721

Int. No. COFE

PATENTE DE INVENCION

=====  
Ref: Le A 15.959-Sp.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de ésteres de dialquilo de ácido alil- y metalilfosfónico.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de ésteres dialquílicos de ácido alil- ó bien metalilfosfónico a partir de cloruro alílico o bien metalílico.

5

Ya se conoce la obtención de ésteres dialquílicos de ácido (met)alilfosfónico según la reacción de Michaelis-Becker a partir de haluros (met)alílicos y dialquilsfosfito-sodio. Este procedimiento suministra, sin embargo, un rendimiento reducido y va ligado a reacciones secundarias indeseadas; vease K. Sasse en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo 12/1, págs. 446 y siguientes. Asimismo es conocida la obtención de ésteres dialquílicos de ácido (met)alilfosfónico por la reacción según Michaelis-Arbusow a partir de bromuro alílico; vease patente US 2 636 027, así como A.E. Arbusow et al., Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1951, 714. Este procedimiento es muy costoso ya que se ha de emplear el caro bromuro alílico y es precisa la elaboración del bromuro alílico que se forma.

La reacción según Michaelis-Arbusow con cloruro alílico o metálico de precio favorable y de fácil obtención es hasta ahora, sin catalizador, solo posible con bajos rendimientos bajo severas condiciones de reacción. Así, bajo presión normal, no se puede lograr una reacción entre el cloruro alílico y el trisulfito. Al trabajar bajo presión asciende el rendimiento, al emplear un exceso diez veces molar de cloruro alílico según las indicaciones de A.E. Arbusow et al., Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk. 1951, 714, como máximo a un 53%; otros autores no indican ningún rendimiento (Zesz. Nauk. Politech. Lodz, Wlok 16, 55 - 71 (1967)).

En la patente japonesa Sho-48-75 528 se describe la reacción de haluros (met)alílicos con dialquilsfosfitos, en presencia de compuestos de níquel bivalente, a ésteres dialquílicos del ácido (met)alilfosfónico. Los rendimientos

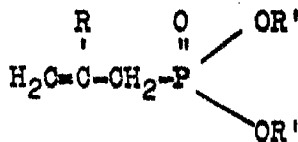
determinados por cromatografía de gas ascienden aquí en el mejor de los casos a un 90 % de la teoría.

5 En la publicación alemana DOS 1 810 431 se describe la reacción de cloruro de vinilo con trialquilfosfitos en presencia de haluros de níquel a ésteres dialquílicos de ácido vinilfosfónico. Tampoco esta reacción se logra sin catalizador. Ensayos propios demostraron de que el níquel Raney, así como los compuestos del níquel cero-valente y/o monovalente, tales como por ejemplo tetracarbonilo de níquel o cloruro  $\eta$ -alílico de níquel no catalizan esta reacción.

10 A la vista de estos resultados se ha descubierto sorprendentemente que el níquel Raney, así como los compuestos del níquel cero-valente y/o monovalente, catalizan considerablemente mejor la reacción de cloruros alílicos y metalílicos a los correspondientes ésteres fosfónicos que los compuestos del níquel divalente. La actividad catalítica del níquel Raney, así como de los compuestos de níquel-0, o bien níquel-I, sobre la reacción según Michaelis-Arbusow está limitada a los haluros con estructura alílica; las correspondientes reacciones de haluros de alquilo, de vinilo y de arilo no se pueden catalizar con estos compuestos.

15 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de ésteres dialquílicos de ácido alil- y metalilsulfónico de fórmula general

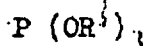
25



30

donde R significa hidrógeno o metilo y R' significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada, en caso dado sustitui-

do por halógeno, con hasta 4 átomos de carbono, por reacción de cloruro alílico o cloruro metálico con ésteres trialquílicos de ácido fosforoso (trialquilfosfitos) de fórmula



5 donde R' tiene el significado arriba indicado, caracterizado porque bajo presión atmosférica, en la zona de temperaturas entre 80 y 160°C, se hace reaccionar en presencia de níquel elemental o cobalto, o de un compuesto del níquel cero- y/o 10 monovalente o del cobalto cero-, mono- ó divalente.

La cantidad de catalizador deberá ascender aquí entre 0,1 a 7 moles-%, preferentemente a 0,2 - 5 moles-%. Preferentemente se efectúa la reacción a temperaturas entre 90 y 150°C.

15 Catalizadores especialmente adecuados son, por ejemplo: el metal de níquel finamente repartido, tal como níquel Raney, tetracarbonilo de níquel, trifenilfosfintricarbonilo de níquel, bis-(trifenilfosfin)-dicarbonilo de níquel, cloruro  $\pi$ -alílico de níquel, bromuro  $\pi$ -alílico de níquel, yoduro 20  $\pi$ -alílico de níquel, nitrosilo  $\pi$ -ciclopentadienílico de níquel, diacrilnitrilo de níquel.

Catalizadores algo menos eficaces, pero asimismo aún bien adecuados, son, por ejemplo, cobalto Raney, octacarbonilo de dicobalto, cloruro de cobalto-II y bromuro de cobal 25 to-II.

Otros elementos en el sistema periódicos adyacentes al níquel y al cobalto y sus compuestos son catalíticamente inactivos.

La reacción según la presente invención se efectúa 30 por lo general mezclando una mezcla del catalizador con el

fosfito trialquílico en presencia de un inhibidor de la polimerización adecuado a 80 - 160°C, preferentemente a 90 - 150°C, lentamente con el cloruro alílico o metálico. Las reacciones son poco exotérmicas, por lo que la regulación de la temperatura de la reacción no presenta dificultad alguna. El cloruro alquílico, que se forma según la clase del fosfito trialquílico, se separa durante la reacción por destilación a través de una columna corta. Para la obtención de éster metílico y etílico de ácido fosfónico se emplea como columna ventajosamente un refrigerador de reflujo que, mediante agua de refrigeración, se mantiene entre 15 y 20°C. La reacción ha terminado cuando ya no se separa más cloruro alquílico por destilación. En caso dado se separa por filtración del catalizador y el éster alilfosfónico o bien metalilfosfónico formado se purifica por rectificación.

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención es que la reacción entre fosfito trialquílico y el cloruro alílico (punto de ebullición 45°C) o bien el cloruro metálico (punto de ebullición 72°C) se puede realizar a presión atmosférica. La realización de la reacción bajo presión es posible, los rendimientos que se logran son, sin embargo, por lo general inferiores a los obtenidos al efectuar la reacción sin presión.

Convenientemente se emplea un ligero exceso de hasta 10 moles-% del componente cloruro, ya que especialmente en la separación por destilación del cloruro metílico o etílico son arrastradas ligeras cantidades del cloruro alílico o metálico empleado. El emplear un exceso mayor de uno de los componentes repercute en la mayoría de los casos hasta en forma desventajosa. La reacción transcurre empleando

los catalizadores de la presente invención, en forma muy rápida y ha terminado cuando se haya segregado todo el cloruro (met)alílico; en la mayoría de los casos no es necesaria una reacción ulterior. Por el contrario, al emplear sales de níquel-II como catalizadores, tal y como se describe en la patente japonesa Sho-48-75 528, se precisan tiempos de reacción considerablemente superiores. Aquí es necesario, después de la adición total del cloruro (met)alílico, dejar reaccionar aún durante 2 a 5 horas.

Los rendimientos son, al emplear los catalizadores de níquel-0 ó bien níquel-I de la presente invención, claramente superiores que al emplear sales de níquel-II. Así se obtiene, por ejemplo, en el ejemplo 9 de la patente japonesa Sho-8-75 528 para la reacción de cloruro alílico con trietilfosfito, bajo empleo de 2 moles-% de  $\text{NiBr}_2$ , después de un periodo de condensación de 8 horas a 80 a 120°C, un rendimiento determinado por cromatografía de gas de un 90 % de dietiléster de ácido alilfosfónico. Si, por el contrario, se emplean solo 0,5 moles-% de tetracarbonilo de níquel como catalizador, se obtiene después de 2 horas de tiempo de reacción a 115°C un rendimiento aislado de un 90 % de dietiléster de ácido alilfosfónico. Si la reacción se efectúa bajo condiciones comparables se precisan como mínimo, 0,5 moles-% de los compuestos de níquel-0 ó bien -I, o como mínimo 1,0 moles-% de las sales de níquel-II. Al emplear los catalizadores de la presente invención son aquí los rendimientos por lo general mayores que en la catalisis con sal de níquel-II; compárense los ejemplos 2 a 10 con los ejemplos 13 a 21.

Otra ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que el fardo de la destilación se puede vol-

ver a utilizar como catalizador, independientemente de que catalizador se haya empleado originalmente. Así, en un caso, el fardo de destilación de la obtención catalizada con níquel Raney de dietiléster de ácido alilfosfónico se almacenó interdiariamente durante 4 semanas y a continuación se volvió a emplear aún en 10 reacciones consecutivas como catalizador. A pesar de volver a emplear diez veces no se pudo apreciar ninguna disminución de la actividad catalítica.

También los fangos de destilación de la reacción catalizada con sal de níquel-II se pueden emplear de nuevo como catalizadores. También después de un repetido empleo múltiple se confirma la mayor actividad catalítica de los catalizadores de níquel-O ó bien de níquel-I, en comparación con los catalizadores de níquel-II.

Con preparados en cantidades pequeñas no es necesario agregar un inhibidor de la polimerización. Con mayores cantidades de preparado se recomienda, sin embargo, el empleo de un estabilizador. Son adecuados, por ejemplo: hidroquinona, hidroquinonmonometiléter, hidroquinondimetiléter, 2,6-di-t-butil-p-cresol, pirocatequina, 4-t-butilpirocatequina, fenotiazina ó 4-hidroxidifenilamina. Estos estabilizadores se agregan a la mezcla de reacción convenientemente en cantidades de hasta un 2 %, referido al cloruro (met)alílico.

Debido a la fácil oxidabilidad de los trialquilfosfitos es ventajoso, pero no necesario, efectuar la reacción bajo una atmósfera de gas protector adecuada. Gases protectores adecuados son, por ejemplo, hidrógeno, helio, nitrógeno, argón y dióxido de carbono.

Es posible efectuar la reacción en un diluyente inerte, tal como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, bensoni-

trilo, metilciclohexano, bencina, dioxano o cialohexanona. Sin embargo, mediante el empleo de un disolvente, no se logran ventajas especiales.

5 En una forma de trabajo preferente para el procedimiento de la presente invención se emplean de 0,5 a 5 moles-% de níquel Raney anhidro como catalizador. Aquí se ha de emplear níquel Raney altamente reactivo; el níquel Raney que esté envejecido o que, por ejemplo, se haya mantenido durante 10 2 días bajo benceno, tolueno o xileno, es catalíticamente inactivo. Para la ulterior activación es frecuentemente conveniente tratar previamente el níquel Raney con el trialquilfosfito durante 1 a 2 horas a 140 - 150°C y activarle de esta manera. Aquí se disuelve el níquel Raney parcial o totalmente. Esta solubilidad no es sin embargo condición suficiente para la actividad catalítica pues también el níquel Raney 15 desactivado se disuelve parcialmente, bajo las condiciones mencionadas, en el trialquilfosfito.

Después de la activación se comienza preferentemente a 20 120 - 150°C con la alimentación del cloruro (met)alílico, iniciándose así inmediatamente la formación del cloruro alquílico. Una vez iniciada la reacción se puede reducir la temperatura hasta unos 100°C. Después de enfriar se separa por filtración del níquel Raney sin disolver, en caso dado aun existente, y el éster fosfónico formado se destila en vacío 25 a través de una columna. Este modo de trabajo es también ventajoso al emplear cobalto Raney como catalizador. El fango residual se puede emplear, sin disminución del rendimiento, aún repetidas veces como catalizador; no es necesario un tratamiento térmico previo con el trialquilfosfito.

30 En otro modo de trabajo preferente para el procedi-

miento de la presente invención se emplea una solución de 0,2 a 1,0 moles-% de tetracarbonilo de níquel o cloruro  $\pi$ -alílico de níquel en el trialquilsfosfita. Aquí se gotean a 120 a 140°C el cloruro (met)alílico separándose a través de una columna el cloruro alquílico formado. Directamente después de terminar el goteo ha terminado la reacción y el éster (met)-alilfosfónico formado se aísla por destilación fraccionada en vacío. El fango residual se puede emplear aún varias veces como catalizador sin que disminuya el rendimiento.

Según este modo de trabajo se puede realizar también ventajosamente la reacción al emplear los demás catalizadores de níquel y de cobalto.

Los ésteres dialquílicos de ácido alil- ó bien metalilfosfónico obtenidos según la presente invención son valiosos monómeros y comonómeros para la obtención de (co)polímeros de difícil combustión. Se pueden polimerizar, por ejemplo, entre amplios límites con acrilonitrilo, haluros de vinilo y vinilideno, tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno, a co polímeros de difícil combustibilidad, tal y como se describen por ejemplo, en las patentes US 2 636 027 y 2 827 475.

Además representan productos intermedios de fácil accesibilidad para reacciones químicas, por ejemplo, a peróxidos, dioles, productos de adición de dieno y halógeno, que en parte presentan interesantes efectos fisiológicos o que por ejemplo, son adecuados como inhibidores de la inflamación.

Los ejemplos a continuación explican la invención, las partes indicadas son partes en peso.

Los ejemplos 2 a 12, 22 a 26, 33 a 35 y 37 a 42

ejemplifican la realización según la presente invención del procedimiento. El ejemplo 1 muestra que bajo las condiciones del procedimiento de la presente invención, pero sin el empleo de un catalizador, no se logra rendimiento alguno. Una comparación de los ejemplos 2 a 12 con los ejemplos 13 a 21, así como 23 con 24, y 34, 35 con 36 muestra la superioridad de los catalizadores de la presente invención en comparación con las sales de níquel-II.

Los ejemplos 27 a 32 demuestran que otros compuestos de metal de transición no catalizan la reacción de Michaelis-Arbusow de cloruro (met)alílico. Los ejemplos 43 y 44 demuestran que los catalizadores de la presente invención son ineficaces en la reacción de Michaelis de cloruros sin estructura alilo.

#### Ejemplos 1 a 12

Ester dietílico de ácido alilfosfónico.

322 partes de trietilfosfito se mezclan en una atmósfera de nitrógeno con el catalizador (indicación de la cantidad vease la tabla) así como 2 partes de hidroquinona o fenotiazina. Se calienta a  $130^{\circ}\text{C}$  y a  $110 - 140^{\circ}\text{C}$  se gotean 160 partes de cloruro alílico. Comienza un vivo desarrollo de cloruro etílico mientras la parte de cloruro alílico sin reaccionar se condensa en el refrigerador de reflujo antecnectado enfriado con agua. La reacción ha terminado cuando ya no se separe por destilación mas cloruro etílico. El cloruro etílico saliente se condensa en un refrigerador mantenido con salmuera en unos  $-20^{\circ}\text{C}$  y se pesa; el rendimiento es cuantitativo en la mayoría de los casos.

Se deja enfriar y se destila a través de una columna. P.eb.  $93 - 96^{\circ}\text{C}$  a 10 torr,  $n_{\text{D}}^{20}$  : 1,4328 hasta 1,4332. El

grado de pureza se encuentra, según el análisis cromatográfico de gas, entre un 96 y 99 %.

La duración de la reacción se refiere al tiempo total desde el comienzo de la adición de cloruro alílico hasta terminar el desarrollo de cloruro etílico de un preparado 2-molar. Como rendimiento se contó solo la fracción cuyo índice de refracción  $n_D^{20}$  se encontraba entre 1,4328 y 1,4332.

Ejemplo	Catalizador	Temperatura/Duración de la reacción	Rendimiento aislado
1		120° C/7 horas	ninguno
2	0,2 moles-% de $Ni(CO)_4$	110-120° C/2 horas	51 %
3	0,5 moles-% de $Ni(CO)_4$	110-120° C/2 horas	90 %
4	1,0 moles-% de $Ni(CO)_4$	130-140° C/1 horas	84 %
5	1,5 moles-% de $Ni(CO)_4$	125° C/1 hora	85 %
6	0,2 val-% de cloruro $\pi$ -alílico de níquel *	130- 90° C/3,5 horas	14,3 %
7	0,5 val-% de cloruro $\pi$ -alílico de níquel *	140° C/2 horas	80,3 %
8	1,0 val-% de cloruro $\pi$ -alílico de níquel *	135-140° C/1 hora	80,5 %
9	1,5 val-% de cloruro $\pi$ -alílico de níquel *	130-135° C/1,5 horas	84,5 %
10	3,0 val-% de cloruro $\pi$ -alílico de níquel	110° C/1 hora	94,0 %
11	2,0 moles-% de Ni-trifenilfosfin-tricarbonilo	125° C/1 hora	95,5 %
12	3,0 moles-% de Ni-di-acrilonitrilo	125° C/2 horas	78 %

\* referido a equivalentes de Ni.

Ejemplos 13 a 21

Como comparación a los ejemplos 1 a 12 trabajando en forma análoga.

Ejemplos	Catalizador	Temperatura/Duración de la reacción	Rendimiento aislado
13	0,2 moles-% de NiCl <sub>2</sub>	130- 90° C/2 horas	23,8 %
14	0,5 moles-% de NiCl <sub>2</sub>	130° C/2 horas	59,5 %
15	1,0 moles-% de NiCl <sub>2</sub>	120° C/3 horas	70 %
16	1,5 moles-% de NiCl <sub>2</sub>	130° C/2 horas	76,5 %
17	3,0 moles-% de NiCl <sub>2</sub>	120° C/3 horas	82 %
18	0,2 moles-% de NiBr <sub>2</sub>	130- 90° C/2 horas	ninguno
19	0,5 moles-% de NiBr <sub>2</sub>	130- 90° C/2 horas	25,8 %
20	1,0 moles-% de NiBr <sub>2</sub>	130° C/2 horas	73,0 %
21	1,5 moles-% de NiBr <sub>2</sub>	130-135° C/2 horas	79,5 %

Ejemplo 22

Obtención de éster dietílico de ácido alilfosfónico con níquel Raney como catalizador.

En un matraz llenado de nitrógeno se calientan 166 partes de trietilfosfito, 0,5 partes de hidroquinona y 2 partes (3,4 moles-%), referido al fosfito, de níquel Raney altamente activo, recién decantado con etanol y tolueno, durante 1 hora a 140°C disolviéndose la mayor parte del níquel. A 140°C se comienza con el goteo de 80 partes de cloruro alílico, iniciándose inmediatamente un vivo desarrollo de cloru

ro etílico y la temperatura de reacción se reduce a 110 - 120 °C. Poco después de gotear el cloruro alílico ha terminado también el desarrollo de cloruro etílico. Se deja enfriar y se fracciona en vacío. Rendimiento: 86 - 92 % de la teoría. Pureza según el análisis por cromatografía de gas: 97-98 %.

Ejemplo 23

El fango de destilación del ejemplo 22 se emplea como catalizador en un preparado igual molar. Se trabaja como en los ejemplos 1 a 12.

Rendimiento: 90 - 95 % de la teoría.

Pureza según el análisis por cromatografía de gas: 97-98 %.

El fango de destilación, que aquí queda, se puede, también después de almacenar intermediariamente durante 4 semanas, volver a emplear como catalizador sin que disminuya ni el rendimiento ni la pureza. Tampoco después de volver a emplear 10 veces se pudo apreciar ninguna disminución de la actividad catalítica.

Ejemplo 24

Este ensayo es una repetición del ensayo 17. Aquí se empleó el fango de la destilación del ejemplo 17 como catalizador.

Rendimiento: 83 % de la teoría.

Una comparación del ejemplo 23 con el ejemplo 24 demuestra de nuevo la mayor actividad catalítica de los derivados de níquel-0 y níquel-I en comparación con los compuestos de níquel-II, también al volver a emplear el fango de la destilación como catalizador.

Ejemplos 25 a 32

Ester dietílico de ácido alilfosfónico, ensayos de catalisis con distintos compuestos de metal. Se trabajó aná-

logo a los ejemplos 1 a 12.

Ejemplos	Catalizador	Temperatura/Duración de la reacción	Rendimiento
5 25	3,0 moles-% de $\text{CoCl}_2$	120° C/3 horas	85 %
26	0,8 moles-% de $\text{Co}_2(\text{Co})_8$ ( $\hat{=}$ 1,6 val-% Co)	150-160° C/18 horas	75 %
27	1,1 moles-% de $\text{PdCl}_2$	120° C/3 horas	0 %
10 28	3,0 moles-% de $\text{HgCl}_2$	125° C/3 horas	0 %
29	2,0 moles-% de $\text{CuBr}_2$	120° C/5 horas	0 %
30	2,0 moles-% de $\text{FeCl}_3$	120° C/5 horas	0 %
15 31	2,0 moles-% de $\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)_2$	130° C/5 horas	0 %
32	1,0 moles-% de $\text{Fe}(\text{Co})_5$	140° C/5 horas	0 %

Los ejemplos 26 y 25 demuestran la eficacia catalítica de octacarbonilo de dicobalto, así como de cloruro de cobalto-II (Ejemplo con cobalto Raney vease el ejemplo 33). Los ejemplos 27 a 32 demuestran que los elementos adyacentes al níquel y al cobalto en el sistema periódico químico, en forma de sus sales, o bien el carbonilo, no poseen ninguna actividad catalítica.

25 Ejemplo 33

166 partes de trietilfosfito se calientan con 2 partes de cobalto Raney altamente activo (Ra-Co-Iu) bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a 140°C. Después se gotea a 140°C una mezcla de 1 parte de fenotiazina y 80 partes de cloruro alílico. Después de iniciarse la reacción se puede

30)

bajar la temperatura a 120°C. Después de 5,5 horas se han se-  
parado por destilación 63 partes de cloruro etílico y la mez-  
cla está intensamente teñida de azul. Por destilación frac-  
cionada se obtienen 135 partes de dietiléter de ácido alilfos-  
fónico, correspondientes a un 76 % de la teoría.

Ejemplos 34 a 36

Obtención de éster de dipropilo de ácido alilfosfó-  
nico a partir de cloruro alílico y tripropilfosfito.

Ejem- plos	Tempera- tura °C	Catalizador	Proporción molecular Cloruro alí- lico/Tripro- pil fosfito	Rendimien- to %	Modo de tra- bajo
34	140	1,4 moles-% de níquel Ra- ney	1,2 : 1	86	análo- go al Ejem- plo 22
35	140	1,5 moles-% de Ni(CO) <sub>4</sub>	1,2 : 1	85	análo- go al Ejem- plo 5
36	140	3 moles-% de NiCl <sub>2</sub>	1,5 : 1	62	análo- go al Ejem- plo 16

Los rendimientos se refieren a preparados 5-mola-  
res.

Punto de ebullición: 120° C/14 mm  $n_D^{20}$  : 1,4352 - 1,4356  
103° C/ 4 mm

Pureza según GC: 94 - 96 %

También el ejemplo 36 demuestra nuevamente la supe-  
rioridad de NiCl<sub>2</sub> como catalizador en comparación con níquel  
Raney y tetracarbonilo de níquel, a pesar de la mayor concen-  
tración de catalizador.

Ejemplos 37 y 38

Obtención de éster de dietilo de ácido metalilfosfónico a partir de cloruro metálico y trietilfosfito.

Ejemplos	Temperatura °C	Catalizador	Proporción molar Cloruro metálico/Trietilfosfito	Rendimiento %	Modo de trabajo	
5	37	110-140	1,5 moles-% de níquel Raney	1,1 : 1	79	análogo al Ejemplo 22
10	38	130-140	2,0 moles-% de Ni(CO) <sub>4</sub>	1 : 1,5	65	análogo al Ejemplo 5

Los rendimientos se refieren a preparados 5 molares.

15 Punto de ebullición: 104 - 105° C/12 mm  $n_D^{20}$  : 1,4353-1,4363  
Pureza según GC: 96 - 98 %

Ejemplo 39

20 Obtención de éster de di-n-propilo de ácido metalilfosfónico a partir de cloruro metálico y tri-n-propilfosfito.

Análogo al modo de trabajo del ejemplo 22 se hacen reaccionar a 110 a 140°C:

208 partes de tri-n-propilfosfito

80 partes de cloruro metálico

25 90 g de níquel Raney altamente activo ( $\hat{=}$  1,5 moles-%)

1 parte de fenotiazina.

El rendimiento de un preparado 30-molar asciende a un 80 % de la teoría.

P.éb: 115 - 122°C/12 mm  $n_D^{20}$  : 1,4377

30 Pureza según Cromatografía de gas: 99 %

Análisis: Caloulado: C 54,5 % H 9,6 % P 14,1 %  
Hallado: 54,4 % 11,1 % 14,7 %

Ejemplo 40

5 Obtención de éster de diisopróbilo de ácido metalilfosfónico.

208 partes de triisopropilfosfito, 1,5 partes de fenotiazina y 3,4 partes de  $Ni(CO)_4$  (correspondientes a 2 moles-%, referido al fosfito) se calientan bajo atmósfera de nitrógeno a 120 - 130°C. Se gotean 99 partes (correspondientes a un 10 % de exceso) de cloruro metálico en el transcurso de 5 horas. A través de una columna se separan por destilación 68 partes de cloruro isopropílico (p.eb. 35 - 36°C). El producto se fracciona en vacío a través de una columna.

Punto de ebullición: 58 - 63° C/0,25 Torr

15 Rendimiento: 155 partes (70,5 % de la teoría)

$n_D^{20}$  : 1,4312

Pureza según GC: 97,3 %

Análisis: Calculado: C 54,5 % H 9,6 % P 14,1 %  
Hallado: 54,6 % 9,4 % 14,3 %

20 Ejemplo 41

Obtención de éster de dimetilo de ácido alilfosfónico.

124 partes de trimetilfosfito se calientan bajo una atmósfera de nitrógeno junto con 1 parte de níquel Raney durante 1 hora a 130 - 140°C. Después se gotean lentamente 80 partes de cloruro alílico de manera que la temperatura no baje por debajo de 80 - 90°C. El cloruro metálico, que se forma, sale a través del refrigerador de reflujo. El níquel Raney se separa por filtración y se fracciona en vacío.

30 P.eb. 83 - 84°C/12 Torr;  $n_D^{20}$  : 1.4371.

Rendimiento: 86 partes correspondientes a un 57 % de la teoría.

Ejemplo 42

5 Ester de bis-(2-cloroetilo) de ácido alilfosfónico.

270 partes de tris-(2-cloroetil)-fosfito y 2 partes de níquel Raney se calientan durante 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno a 110 - 120°C. A esta temperatura se gotean lentamente 120 partes de cloruro alílico de manera que la temperatura se mantenga siempre por debajo de 120°C. A través de una columna se separa por destilación, a una temperatura en cabeza de unos 60°C, una mezcla de cloruro alílico y cloruro etilénico.

15 El producto se separa por destilación en vacío a la trompa de agua a una temperatura en el pie de 125°C y se obtienen 280 partes de producto en bruto,  $n_D^{20}$  : 1,4854. El producto en bruto se estabiliza con 2 partes de fenetiazina y se fracciona en vacío. P.eb. 128 - 129°C/0,4 - 0,6 Torr;  $n_D^{20}$  : 1,4800.

20 Rendimiento: 94 partes, correspondientes a un 38 % de la teoría.

Ejemplo comparativo 43

Ineficacia catalítica de los compuestos de Ni-O ó bien Ni-I en la reacción según Arbusow de cloruro de vinilo.

25 a) Níquel Raney

10 partes de níquel Raney, recién lavado con etanol y benceno, se mezcla bajo atmósfera de N<sub>2</sub> con 500 partes de tri-n-propilfosfito y lentamente se calienta a 150°C.

Se disuelven así 5 partes de níquel Raney.

30 A esta mezcla se agregan 5 partes de hidroquinona y

225 partes de cloruro de vinilo y se calienta en un autoclave durante 3 horas a 180°C. Al destilar se obtiene el tri-n-propilfosfito sin variación alguna, no hubo transformación alguna a éster de di-n-propilo de ácido vinilfosfónico.

5

b) Cloruro  $\pi$ -alílico de níquel.

Una mezcla de 225 partes de cloruro de vinilo, 500 partes de tri-n-propilfosfito, 5 partes de hidroquinona y 7,0 partes (1,6 moles-%) de cloruro  $\pi$ -alílico de níquel se calienta en un autoclave durante 3 horas a 180°C. No se presenta ninguna transformación a éster de di-n-propilo de ácido vinilfosfónico.

10

c) Tetracarbonilo de níquel.

Una mezcla de 250 partes de tri-n-propilfosfito, 113 partes de cloruro de vinilo, 3 partes de hidroquinona y 3 partes de tetracarbonilo de níquel se calienta en el autoclave durante 3 horas a 180°C. Al destilar se obtiene el tri-n-propilfosfito sin variación alguna, no hubo transformación.

15

d) Con  $\text{NiCl}_2$  según la publicación alemana DOS 1 810 431.

Una mezcla de 500 partes de tri-n-propilfosfito, 9 partes de  $\text{NiCl}_2$  (2,9 moles-%), 2,4 partes de pirocatequina, así como 300 partes de cloruro de vinilo se calienta en un autoclave durante 3 horas a 180°C. Al fraccionar a través de una columna se obtienen 325 partes (71 %) de éster de di-n-propilo de ácido vinilfosfónico.

20

25

Este ejemplo demuestra que los catalizadores níquel Raney y cloruro  $\pi$ -alílico de níquel y tetracarbonilo de níquel, excelentemente adecuados para la reacción de cloruro (met)alílico con fosfitos, fallan en la reacción correspon-

30

diente con cloruro de vinilo.

De los ejemplos 2 a 11, 22 a 24, 34, 35 y 37 a 42 se desprende que los catalizadores empleados según la presente invención no tienen influencia catalítica sobre la reacción según Michaelis-Arbusow de los cloruros alquílicos, tales como cloruro de metilo, de etilo, de propilo y de isopropilo. El ejemplo 44 demuestra que estos catalizadores, también al ser empleados haluros alquílicos con sustituyentes activadores en la posición  $\beta$ , no presentan actividad alguna.

Ejemplo 44

a) A una mezcla de 166 partes de trietilfosfito y 2,5 partes de tetracarbonilo de níquel se gotean a 130 a 150°C lentamente 270 partes de éster de 2-cloroetilo de ácido acético.

No se presenta reacción alguna.

b) Se repite el ejemplo 44 a); pero sin embargo se emplean 111 partes de epiclorohidrina en lugar del éster de 2-cloroetilo de ácido acético.

No se presenta reacción alguna.

Tampoco el  $\text{NiCl}_2$  cataliza esta reacción.

c) Se repite el ejemplo 44 a); pero sin embargo se emplean 197 partes de  $\beta$ -cloropropionitrilo en lugar del éster de 2-cloroetilo de ácido acético. Después de un periodo de reacción de 10 horas a 150°C se obtiene un 16 % del correspondiente éster de fosfono. Esta cantidad se forma también si se trabaja sin catalizador alguno.

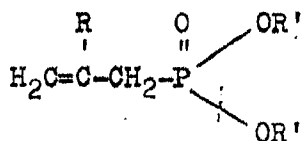
Empleando  $\text{NiCl}_2$  en lugar de tetracarbonilo de níquel se observa el mismo resultado.

- N O T A -

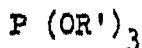
Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente 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 Alemania, con fecha 5 de septiembre de 1974, bajo el número P 24 42 428.0, acogiéndose por 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 OBTENCION DE ESTERES DE DIALQUILO DE ACIDO ALIL- Y METALILFOSFONICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres de dialquilo de ácido alil- y metalilfosfónico, de fórmula general:



donde R significa hidrógeno o metilo y R' significa un resto alquilo de cadena recta o ramificada, en caso dado sustituido por halógeno, con hasta 4 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar cloruro alílico o cloruro metálico con ésteres de trialquilo de ácido fosforoso (trialquilfosfitos), de fórmula:



donde R' tiene el significado arriba indicado, bajo presión atmosférica en la zona de temperaturas entre 80 y 160°C en presencia de níquel elemental o cobalto, o de un compuesto de níquel cero- y/o monovalente o del cobalto cero-, mono- o

divalente.

5           2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en la zona de temperaturas entre 90 y 150°C en presencia de 0,1 a 7 moles-%, referido al fosfito, de catalizador.

10           3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el trialquilfosfito y el catalizador se presentan total o parcialmente a presión atmosférica y se agrega el resto de trialquilfosfito, así como el cloruro alílico o metálico, y el cloruro alílico formado se retira de la mezcla de reacción por destilación.

15           4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizador se emplea níquel Raney.

            5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizador se emplea tetracarbonilo de níquel.

20           6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizador se emplea cloruro  $\Pi$ -alílico de níquel.

            7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizador se emplea un fango de destilación, conteniendo níquel, de los preparados según las reivindicaciones 4 a 6.

25           8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizador se emplea cobalto Raney.

30           9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizador se emplea octacarbonato de dicobalto.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizador se emplea cloruro o bromuro de cobalto-II.

5 11<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de ésteres de dialquilo de ácido alil- y metalilfosfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 24 NOV. 1975

10 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MORA  
Dr. D. Fernando L. Gasta Fernández

