



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO 451.011	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 26.8.76	

P.- 63.891

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	23 FECHA	24 PAIS
21 NUMERO 608.051	27.8.75	EE.UU.

27 FECHA DE PUBLICIDAD	28 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO7F	29 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

34 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR TRIARILFOSFINAS"

31 SOLICITANTE (S) M&T CHEMICALS INC.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América

32 INVENTOR (ES) Vilas Madhavrav Chopdekar

33 TITULAR (ES)

34 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELIZABURU MARQUEZ
--

1 FUNDAMENTOS

5 Este invento se refiere a la preparación de triarilfosfinas. Este invento se refiere además a un nuevo catalizador para preparar triarilfosfinas por la reacción entre sodio, un haluro de arilo y un trihaluro de fósforo.

10 La preparación de trifenilfosfina a partir de sodio, tricloruro de fósforo y clorobenceno está recogida en la bibliografía de patentes desde 1930 (patente alemana 508.667). Esta patente enseña que pueden añadirse ciertos catalizadores con el fin de reducir la duración del período de inducción, que puede ser tan largo como de una hora. Después del período de inducción, la reacción puede hacerse violenta y va acompañada a menudo por un gran aumento
15 en la temperatura de la mezcla de reacción. El calor generado puede ser suficiente para descomponer una parte de los reactivos, con lo que disminuye el rendimiento y la pureza del producto.

20 La patente de EE.UU. 3.723.536 enseña que los haluros de arilo o una pequeña cantidad de una triarilfosfina previamente preparada pueden emplearse como catalizador para la preparación de triarilfosfinas, sin embargo se ha encontrado que éstos catalizadores pueden tener las mismas desventajas que los catalizadores descritos en la patente
25 alemana antes mencionada.

30 Por lo tanto es un objeto de este invento proporcionar un catalizador para la reacción de sodio, un hidrocarburo aromático monohalogenado y un trihaluro de fósforo que reducirá significativamente el período de inducción y la naturaleza exotérmica de esta reacción mientras que si-

1 multáneamente mejora el rendimiento y la pureza del produc-
to. Ahora se ha encontrado que este objeto puede alcanzarse
se empleando un dihaluro de triarilfosfina como catalizador
para la reacción.

5

RESUMEN DEL INVENTO

El presente invento proporciona un método mejora-
do para preparar triarilfosfinas de la fórmula general Ar_3P
10 en la que Ar representa un radical hidrocarbonado aromáti-
co seleccionado del grupo que consiste en radicales fenilo,
naftilo y antracenoilo, haciendo reaccionar una forma disper-
sada de sodio, un hidrocarburo aromático monohalogenado de
la fórmula ArX , en el que X representa cloro, bromo o yodo,
15 y un trihaluro de fósforo de la fórmula PX_3 , a una tempera-
tura entre la temperatura ambiente y $80^{\circ}C$ en presencia de
un diluyente hidrocarbonado líquido y una cantidad eficaz
de un catalizador. La mejora reside en seleccionar como ca-
talizador un dihaluro de triarilfosfina de la fórmula Ar_3PX_2 .

20

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

El presente método para preparar triarilfosfinas
emplea lo que ha sido conocido como un tipo de reacción de
25 Wurtz-Fittig entre sodio, los átomos de halógeno de un
trihaluro de fósforo y el átomo de halógeno de un hidrocar-
buro aromático monohalosustituido. Estas reacciones a me-
mudo son difíciles de iniciar, sin embargo una vez inicia-
das pueden transcurrir violentamente y pueden hacerse muy
30 exotérmicas, particularmente si están presentes grandes

1 volúmenes de hidrocarburo halogenado y trihaluro de fósforo
en la mezcla de reacción. Estos reactivos se añaden conven-
cionalmente de modo gradual al sodio dispersado durante un
largo período de tiempo. Sorprendentemente se ha encontrado
5 que si una cantidad catalítica de un dihaluro de triarilfos-
fina, tal como dicloruro de trifenilfosfina, está presente
en la dispersión de sodio, la reacción comienza a los pocos
minutos después de la adición de una pequeña porción de la
mezcla haluro de arilo-trihaluro de fósforo, como se demues-
10 tra por un aumento en la temperatura de la mezcla de reac-
ción a entre 60 y 70°C.

La dispersión de sodio se prepara convenientemen-
te calentando una mezcla de sodio metálico y un hidrocarburo
aromático líquido tal como tolueno o xileno a una tempe-
15 ratura al menos igual al punto de fusión del sodio (97,5°C)
con agitación rápida para asegurar un tamaño de partícula
uniformemente pequeño para el sodio. La mezcla se enfría
luego para solidificar las gotitas de sodio dispersadas. Uno
de los catalizadores presentes se añade a esta dispersión
20 de sodio en una cantidad equivalente a entre 0,001 y 10%,
basado en el peso total de los tres reactivos. Después de
la adición del catalizador, la reacción se inicia añadien-
do una pequeña porción, generalmente entre 1 y 5%, de la
mezcla trihaluro de fósforo-hidrocarburo de monohaloarilo
25 a la dispersión de sodio. La mezcla contiene preferible-
mente el trihaluro de fósforo y el hidrocarburo en canti-
dades aproximadamente estequiométricas, basadas en la can-
tidad molar del sodio presente en la dispersión. Puede ser
deseable emplear un ligero exceso de la cantidad estequi-
30 métrica de ambos componentes de esta mezcla. En un pro-

1 cedimiento alternativo, el catalizador está presente en esta mezcla en vez de añadirse a la dispersión de sodio como se ha descrito anteriormente.

5 Puede ser necesario calentar la dispersión de sodio a una temperatura entre 40 y 80°C para iniciar la reacción. Una vez ha comenzado la reacción, como se demuestra por un aumento brusco de la temperatura, el resto de la mezcla trihaluro de fósforo-hidrocarburo de arilo halogenado se añade gradualmente. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene preferiblemente entre la temperatura ambiente y 80°C durante la adición de la mezcla reactiva antes mencionada. La temperatura de la mezcla de reacción puede controlarse enfriando el recipiente de reacción o variando la velocidad a la que se añade la mezcla reactiva.

10 El tiempo necesitado para la adición está usualmente entre 1 y 4 horas. Esto puede variar algo dependiendo del tamaño del recipiente de reacción, el volumen del medio de reacción y la eficacia con que puede transferirse el calor fuera de la mezcla de reacción.

20 El hidrocarburo aromático monohalogenado empleado como uno de los reactivos en el método presente exhibe la fórmula general ArX en la que Ar representa un radical fenilo, naftilo o antraceno y X es cloro, bromo o yodo. El radical Ar puede contener sustituyentes inertes, por ejemplo radicales alcoxi y alcoholilo. Preferiblemente Ar es un radical fenilo y X es cloro. El hidrocarburo aromático monohalogenado se añade a la dispersión de sodio junto con un trihaluro de fósforo, PX_3 . La porción de halógeno representada por X , es usualmente idéntica a la que está

25 presente en el hidrocarburo aromático monohalogenado, y

30

1 es preferiblemente cloro. También está presente preferible-
mente el mismo halógeno en el catalizador, un dihaluro de
triarilfosfina. Así, en una realización preferida del méto-
do, reaccionan clorobenceno y tricloruro de fósforo con una
5 forma dispersada de sodio en presencia de dicloruro de tri-
fenilfosfina como catalizador.

La concentración del catalizador está entre 0,001
y 10% basado en el peso combinado de todos los reactivos.
Será evidente para los expertos en la técnica que deben em-
10 plearse concentraciones inferiores cuando aumenta el peso
total de los reactivos.

El hidrocarburo aromático halogenado y el trihalu-
ro de fósforo pueden suministrarse al recipiente de reacción
desde fuentes separadas o pueden combinarse antes de ser
15 añadidos al recipiente de reacción. Se prefiere esta última
alternativa, puesto que asegura que los dos reactivos se añ-
dirán en la relación estequiométrica apropiada de tres mo-
les de hidrocarburo aromático halogenado por cada mol de
trihaluro de fósforo.

20 Las triarilfosfinas preparadas de acuerdo con el
presente método son materiales sólidos que son solubles en
la mezcla de reacción. El subproducto, un haluro de sodio,
se aísla por lo tanto fácilmente de la mezcla de reacción
por filtración o decantación. El haluro de sodio se lava
25 con un disolvente orgánico adecuado tal como tolueno para
recuperar la triarilfosfina que pueda adherirse a él. Si es
tá presente algo de sodio sin reaccionar, se elimina conve-
nientemente añadiendo una cantidad estequiométrica del mis-
mo dihaluro de triarilfosfina empleado anteriormente como
30 catalizador para preparar la triarilfosfina. Este método tie

1 ne la ventaja adicional de no introducir impurezas adicionales, puesto que el sodio reacciona con el dihaluro de triarilfosfina proporcionando la triarilfosfina correspondiente.

5 Además de reducir el tiempo requerido para iniciar la reacción entre el sodio, el hidrocarburo aromático halogenado y el trihaluro de fósforo, los catalizadores presentes aumentan el rendimiento y la pureza del producto sin emplear cantidades excesivas de sodio como se enseña
10 en la técnica anterior. Una ventaja adicional de los catalizadores presentes es que pueden hacer posible detener la reacción antes de que se hayan añadido todos los reactivos. La reacción puede volverse a iniciar algo más tarde simplemente añadiendo más catalizador. Esto no ha sido factible hasta ahora empleando los catalizadores de la técnica
15 anterior. Este aspecto es particularmente deseable cuando por una razón u otra, se hace necesario interrumpir durante un período sustancial de tiempo la adición de trihaluro de fósforo e hidrocarburo aromático halogenado al recipiente de reacción.
20

Los ejemplos siguientes demuestran realizaciones preferidas del método presente y comparan este método con productos obtenidos empleando catalizadores de la técnica anterior.
25

EJEMPLO 1

Un recipiente de reacción que había sido barrido previamente con nitrógeno anhidro se cargó con 125 cc de tolueno y 20 g (0,834 átomo-gramo) de sodio metálico en.
30

1 forma de pequeñas bolas. La mezcla se calentó a 105°C con
agitación rápida para fundir y dispersar el sodio. El ca-
lentamiento del recipiente de reacción se interrumpió y la
temperatura del contenido disminuyó gradualmente hasta 55°C,
5 en cuyo momento se añadió 1 g de dicloruro de trifenilfos-
fina, seguido por una porción de 3 cc de una mezcla que
contenía 48,9 g (0,432 moles) de clorobenceno y 19,8 g
(0,144 moles) de tricloruro de fósforo. La iniciación de la
reacción ocurrió en tres minutos, como se demuestra por un
10 aumentó brusco de la temperatura de la mezcla de reacción
de 55 a 66°C. El recipiente de reacción se enfrió luego em-
pleando nieve carbónica (dióxido de carbono sólido) y la
parte restante de la mezcla clorobenceno-tricloruro de fós-
foro se añadió a una velocidad uniforme durante un período
15 de 92 minutos. Durante este intervalo la temperatura de la
mezcla de reacción permaneció entre 45 y 60°C. Después de
completar la adición de la mezcla de reacción se calentó a
60°C durante dos horas, en cuyo momento se añadió una por-
ción de 50 cc de tolueno. La mezcla resultante se agitó en
20 tonces y se dejó enfriar durante 10 minutos. El material
sólido, cloruro de sodio, en el recipiente de reacción se
separó por filtración. El cloruro de sodio se lavó luego
empleando dos porciones de 35 cc de tolueno. Se añadió una
porción pequeña de metanol al cloruro de sodio para des-
25 componer el sodio metálico sin reaccionar. No se observó
desprendimiento de hidrógeno, indicando que no había presen-
te sodio sin reaccionar.

La fase líquida de la mezcla de reacción junto
con las dos porciones antes mencionadas de tolueno se eva-
30 poraron a presión reducida. El peso del sólido recuperado

1 después de secarse a 40°C a presión reducida era 36,4 g
(equivalente a un rendimiento de 93,5%, cuando se corrigió
para reflejar la cantidad de catalizador empleada). En el
análisis del sólido se encontró que contenía 98,7% en pe-
5 so de trifenilfosfina, 1,2% de óxido de trifenilfosfina y
0,1% de bifenilo. Cuando se repitió el procedimiento ante-
rior empleando la mitad de la cantidad de catalizador (0,5
g), la reacción se inició en cuatro minutos. En este momen-
to no se empleó exceso de sodio y no se encontró ninguna
10 cantidad después de completarse la reacción. El producto
se obtuvo con un rendimiento de 96,2% y al analizarlo, se
encontró que contenía 99,1% en peso de trifenilfosfina,
0,2% de bifenilo, 0,2% de óxido de trifenilfosfina y 0,5%
de subproductos no identificados.

15 Con fines de comparación, se repitió el procedi-
miento anterior empleando: 1) una cantidad estequiométrica
de sodio y 2) trifenilfosfina como catalizador. Este cata-
lizador está descrito en el Ejemplo 1 de la patente de
EE.UU. 3.723.536, que se incorpora en la presente memoria
20 como anterioridad. Las cantidades de reactivos empleados
fueron cinco veces las descritas en el procedimiento ante-
rior. No se observó iniciación durante un período de 30 mi-
nutos después de adición de una pequeña cantidad de mezcla
clorobenceno-tricloruro de fósforo (aproximadamente 5% de
25 la mezcla total). Durante este período la mezcla de reac-
ción se calentó a 50°C. Se añadió luego una cantidad adi-
cional de esta mezcla, igual a aproximadamente 20% del to-
tal. El contenido del recipiente de reacción se agitó y
calentó a 50°C durante aproximadamente 30 minutos, en cu-
30 yo momento, ocurrió una reacción violenta y exotérmica. El

1 calor generado fue suficiente para forzar una parte de la
mezcla de reacción a través del condensador de reflujo que
estaba unido al recipiente de reacción. La mezcla caliente
se inflamó al ponerse en contacto con la humedad atmosféri
5 ca.

EJEMPLO 2

10 Este ejemplo demuestra que los catalizadores de
la técnica anterior son menos eficaces en reducir el pe-
ríodo de inducción que los catalizadores presentes.

Se preparó trifenilfosfina empleando el mismo
procedimiento que se ha descrito en la primera sección del
Ejemplo anterior con la excepción de que se añadió 1,1 g
15 de trifenilfosfina a la mezcla de tolueno (125 cc) y so-
dio metálico (20 g) antes del momento en que se calentó es-
ta mezcla para formar la dispersión. Se empleó la canti-
dad estequiométrica de sodio. Se añadió una porción de 3
cc de la mezcla clorobenceno-tricloruro de fósforo cuando
20 la temperatura de la dispersión se había enfriado a 60°C.
La mezcla resultante se agitó durante 14 minutos, en cuyo
momento ocurrió la iniciación de la reacción, como se in-
dicó por un aumento brusco de la temperatura. La mezcla
clorobenceno-tricloruro de fósforo restante se añadió du-
25 rante un período de dos horas mientras que el recipiente
de reacción se enfrió para mantener la temperatura del con-
tenido entre 50 y 60°C. La mezcla se calentó a 55°C duran-
te 1 hora más y la trifenilfosfina se aisló como se ha des-
crito en el Ejemplo anterior. El producto se obtuvo con un
30 rendimiento de 91,2% y contenía algo de sodio sin reaccio-

nar, que se omitió del cálculo del rendimiento. El análisis del material sólido reveló los constituyentes siguientes:

Trifenilfosfina-99,3%

Oxido de trifenilfosfina-0,7%

Los rendimientos y análisis de los productos obtenidos empleando los procedimientos descritos en los Ejemplos anteriores se resumen en la Tabla siguiente

Catalizador (%)	Sodio en exceso añadido	Sodio en exceso recuperado	Periodo de iniciación (min.)	% de $(\phi)_3P$ en el producto bruto	% de rendimiento (Corregido para el catalizador)
ϕ_3PCl_2 (1,1)	si (3,5%)	no	3	98,7	93,5
ϕ_3PCl_2 (0,55)	no	no	4	99,1	96,2
ϕ_3P (0,2)	no	— [#]	60	— [#]	— [#]
ϕ_3P (1,2)	no	si	14	99,6	90,1

[#] Ocurrió una reacción violenta y exotérmica, la mezcla de reacción fue expulsada fuera del recipiente y se inflamó espontáneamente.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método mejorado para preparar triarilfosfinas de la fórmula Ar_3P , en la que Ar representa fenilo, naftilo o antracenoilo, haciendo reaccionar sodio finamente dividido, un hidrocarburo aromático monohalogenado de la fórmula ArX , en la que X es cloro, bromo o yodo y un trihaluro de fósforo PX_3 a una temperatura entre la temperatura ambiente y $80^{\circ}C$, en presencia de un diluyente hidrocarbonado líquido y una cantidad eficaz de un catalizador, en el que la mejora reside en seleccionar como dicho catalizador un dihaluro de triarilfosfina de la fórmula Ar_3PX_2 .

2ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que Ar es fenilo y X es cloro.

3ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la concentración del catalizador está entre 0,001 y 10%, basado en el peso combinado del sodio, hidrocarburo aromático monohalogenado y trihaluro de fósforo.

4ª.- Un método mejorado de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el hidrocarburo aromático monohalogenado y el trihaluro de fósforo se añaden gradualmente al sodio finamente dividido que está dispersado en el diluyen

1 te hidrocarbonado líquido mientras que se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción entre la temperatura ambiente y 70°C.

5 5ª.- Un método mejorado para preparar triarilfos finas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

10

Madrid, 24. SET. 1976

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder. 

15

20

25

30

EBL.