



20 DIC. 1978

ES

11	NUMERO	47140	10	A1
21				
22	FECHA DE PRESENTACION	04. JUL. 1978		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	68 FECHA	63 PAIS
812.761	5.7.77	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO MEJORADO PARA CONVERTIR UN OXIDO DE FOSFINA TERCIARIA EN LA CORRESPONDIENTE FOSFINA TERCIARIA"		
71 SOLICITANTE (ES)		
M&T CHEMICALS INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22 Gate House Road, Stamford, Connecticut 06902, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
William Robert Davis y Michael David Gordon		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 69.327)

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un método de preparación de fosfinas terciarias a partir del óxido de fosfina correspondiente. Más específicamente, esta invención se refiere a la reducción de óxidos de fosfinas terciarias usando halosilanos bajo condiciones consideradas indeseables por la técnica anterior.

La técnica anterior enseña la reducción de óxidos de fosfinas terciarias mediante halosilanos en presencia de aminas terciarias. Específicamente, la Patente de Estados Unidos 3.261.871 describe que puede reducirse un óxido de fosfina terciaria haciendo reaccionar de 0,7 a 1,5 moles de un halosilano que contiene el resto $\text{Si} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$ y de 0,7 a 1,5 moles de una amina terciaria por cada mol del óxido de fosfina terciario. Esta Patente enseña que la amina se emplea para reaccionar con el haluro de hidrógeno formado como subproducto durante la reacción. Se sabe que aminas primarias y secundarias desplazan átomos de halógeno unidos directamente a silicio formando aminosilanos. Según esta enseñanza de la Patente antes citada No. 3.261.871, las aminas primarias y secundarias podrían ser aceptadores de ácido insatisfactorios ya que uno o los dos átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno de la amina son suficientemente reactivos para desplazar halógeno al estado de haluro de hidrógeno del reactivo de silano y formar un aminosilano que puede no ser capaz de reducir el óxido de fosfina.

Un objetivo de esta invención es proporcionar un método para aumentar el rendimiento y la pureza de fosfinas terciarias formadas haciendo reaccionar el correspon-

diente óxido de fosfina con un halosilano. Se ha encontrado ahora que este objetivo puede ser conseguido si la reacción se lleva a cabo en presencia de por lo menos una cantidad estequiométrica de una amina primaria o secundaria, lo que es contrario a la enseñanza de la técnica anterior.

SUMARIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona un método mejorado para preparar fosfinas terciarias haciendo reaccionar el correspondiente óxido de fosfina con un halosilano que contiene el resto $\text{Si} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$, en donde X es halógeno, en presencia de una amina. La mejora reside en emplear una amina primaria o secundaria en una cantidad estequiométrica, basada en el número de moles de óxido de fosfina terciaria. Al contrario de lo que podría esperarse de la técnica anterior, el rendimiento de fosfina en realidad aumenta en vez de disminuir como resultado de una reacción entre el silano y la amina.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los compuestos de silicio inorgánicos y orgánicos que pueden hacerse reaccionar con un óxido de fosfina terciaria según el presente método, se describen en la Patente de Estados Unidos 3.261.871 antes citada, cuyas secciones pertinentes se incorporan a esta Memoria como anterioridad. Compuestos de silicio útiles incluyen silanos que contienen un hidrógeno y por lo menos un átomo de halógeno unido a silicio. El halógeno es preferiblemente cloro o bromo. Los otros dos grupos unidos al átomo de silicio no son críticos para la capacidad de operación del presente método. Los dos grupos restantes

pueden ser monómero o polímeros. Grupos monómeros adecuados son grupos hidrocarbilo aromáticos o alifáticos que pueden contener uno o más heteroátomos tales como oxígeno, azufre o nitrógeno, alcoxi, hidrógeno o halógeno. Clases representativas de silanos útiles incluyen los hidrocarbilsilanos tales como fenildiclorosilano, hidrocarbiloaloxihalosilanos tales como etoxidiclorosilano, y halosilanos sin substituir tales como clorosilano y diclorosilano. Un silano especialmente preferido es triclorosilano.

Las aminas empleadas en el presente método están representadas mediante la fórmula general $R_n NH_{3-n}$ en donde n es 1 ó 2, y R es alcoholo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholo, arilo, alcarilo, o aralcoholo. Preferiblemente R es alcoholo y contiene de 4 a 12 átomos de carbono. Cuando se encuentran presentes dos grupos R éstos pueden ser iguales o diferentes. Los grupos R pueden contener substituyentes que no interfieran con la reacción del óxido de fosfina. Substituyentes representativos incluyen amido, alcoxi, alcoholitio, ceto $\begin{pmatrix} O \\ || \\ -CR' \end{pmatrix}$, éster $\begin{pmatrix} O \\ || \\ OCR' \end{pmatrix}$, ciano (C≡N), nitro (-NO₂) y grupos halógeno. R' se selecciona del mismo grupo que R.

Alternativamente la amina puede contener 2 ó más átomos de nitrógeno básico, tales como trietilendiamina, o puede ser un polímero en donde las unidades que se repiten contienen grupos amino, tales como poli(p-aminoestireno).

El número de moles de grupos amino presentes es, por lo menos, estequiométricamente igual al número de moles de silano presente en la mezcla de reacción. Aun cuando no se desea unirse a ninguna teoría, parece

como si la amina reaccionara con el silano formando un silano substituido con grupos amino que seguidamente reacciona con el óxido de fosfina terciaria. La amina se recupera cuando el producto de reacción es hidrolizado usando una solución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino-térreo.

Los óxidos de fosfinas que pueden ser reducidos según el presente método contienen tres grupos hidrocarbonados unidos al átomo de fósforo por medio de enlaces carbono-fósforo. Cada uno de los grupos hidrocarbonados, que pueden ser idénticos o no, contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Alternativamente, uno de los grupos hidrocarbonados puede ser parte de una cadena polímera, tal como un grupo fenilo o una molécula de poliestireno. Estos grupos pueden ser alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo o alcarilo. El presente método es particularmente útil para reducir óxidos de triaril-fosfinas tales como el óxido de trifenilfosfina. Según se ha descrito anteriormente para la amina, los grupos hidrocarbonados pueden contener substituyentes que no interfieran con la reducción del óxido de fosfina. Substituyentes representativos incluyen amido, alcoxi, alcoholitio, ceto $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}'' \end{array} \right)$, éster $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OCR}'' \end{array} \right)$, ciano ($-\text{C}\equiv\text{N}$), nitro ($-\text{NO}_2$) y grupos halógeno. R'' se selecciona del mismo grupo que R y R'.

La reacción entre el óxido de fosfina, silano y amina se lleva a cabo, preferiblemente, a temperaturas elevadas. Si el silano es triclorosilano el intervalo de temperatura preferido está comprendido habitualmente entre 50 y aproximadamente 130°C y la reacción es substancialmente completa en un tiempo comprendido entre 30 minutos y

5 horas. Preferiblemente la totalidad de la amina se encuentra presente a lo largo de toda la reacción, aun cuando esto puede no ser necesario. La amina puede añadirse gradualmente a medida que la reacción progresa.

5 No es preceptivo un disolvente, pero la inclusión de disolventes orgánicos inertes tales como éteres, puede ser deseable bajo ciertas circunstancias e incluso producir un rendimiento mayor de fosfina y reducir al mínimo la descomposición del óxido de fosfina en otros productos. Por ejemplo, se obtienen resultados excelentes con materiales tales como benceno, tolueno, éter dimetílico del dietilenglicol, éter dietílico del dietilenglicol y óxido de difenilo. Aun cuando la cantidad de disolvente no es crítica en modo alguno, es adecuada entre aproximadamente 0,5 y 4 partes en peso por cada parte en peso de óxido de fosfina, prefiriéndose habitualmente partes en peso iguales.

15 Al término del proceso de reacción y antes del aislamiento de la fosfina deseada, la masa de reacción se trata habitualmente con álcali, tal como solución de sosa cáustica, hidróxido de calcio o carbonato de sodio. Convenientemente, la mezcla de reacción puede ser añadida a un exceso de 10 a 20% de álcali acuoso y separarse las fases orgánica y acuosa resultantes. El producto de fosfina puede ser obtenido a partir de la fase orgánica separada mediante cualquier método conveniente, tal como destilación, cristalización, formación de aducto y precipitación y semejante. Si se desea, el reactivo de amina puede ser recuperado para volver a usarle. La destilación o extracción con solución acuosa ácida de la fase orgánica

nica citada antes del aislamiento de la fosfina, retira la amina.

Los siguientes ejemplos específicos de la invención servirán para ilustrar más claramente la aplicación del presente método sin limitar la extensión de las reivindicaciones que se acompañan.

EJEMPLO

Un reactor equipado con un agitador, embudo de adición, condensador de reflujo, medios de calentamiento y capa de nitrógeno, se cargó con 208,7 g (0,75 moles) de óxido de trifenilfosfina, 146,4 g (0,79 moles) de di-n-hexilamina, y 680 g de tolueno.

A la mezcla de reacción agitada se añadió gota a gota 107,0 g (0,79 moles) de triclorosilano a lo largo de 30 minutos a medida que la temperatura de la mezcla aumentaba desde la temperatura ambiente hasta un máximo de 45°C. La mezcla se calentó después hasta el punto de ebullición (105½ 3°C) y se mantuvo así durante 2,5 horas. La mezcla de reacción blanca, se enfrió a temperatura ambiente y se hidrolizó transfiriéndola gradualmente a un matraz de 5 litros que contenía una solución preparada usando 139 g de hidróxido de sodio y 425 g de agua. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos, al cabo de cuyo tiempo se separó la capa acuosa de silicato. El material sólido que quedaba en el fondo de la fase orgánica se retiró por lavado con una solución que contenía 50 g de hidróxido de sodio y 150 g de agua. La capa orgánica se secó mediante destilación azeotrópica y después se filtró. Se separó el tolueno mediante destilación a presión atmosférica, a cuyo tiempo la presión se redu-

jo a 10 mm de Hg. Después de una pequeña fracción previa, destilaron a 109-111°C 125,6 g (83% de recuperación) de di-n-hexilamina. El residuo en el reactor estaba constituido por trifenilfosfina cruda y pesaba 185,5 g (94,3% de rendimiento).

5

Un análisis por dos métodos separados (cromatografía gaseosa y titulación potenciométrica) mostró que el residuo estaba constituido por 95,7% de trifenilfosfina. El 4,3% restante era amina y óxido de trifenilfosfina sin reaccionar.

10

El rendimiento de trifenilfosfina pura fue de 90,2% basado en óxido de trifenilfosfina.

El procedimiento anterior fue repetido usando n-butilamina en lugar de la di-n-hexilamina. El rendimiento y pureza del producto final eran 96,4% y 95,8%, respectivamente.

15

20

25

30

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 convertir un óxido de fosfina terciaria en la correspondiente fosfina terciaria, por reacción del óxido de fosfina con un compuesto de silicio que contiene la estructura $\text{Si} \begin{matrix} \text{H} \\ / \\ \text{X} \end{matrix}$, en la que X es halógeno, en presencia de una cantidad estequiométrica de una amina, en el que la mejora que consiste en seleccionar la amina del grupo que consta de aminas primarias y secundarias monofuncionales y polifuncionales.

2a.- Un método mejorado según la reivindicación 1a, en el que el óxido de fosfina terciaria es un óxido de triarilfosfina.

3a.- Un método mejorado según la reivindicación 2a, en el que el óxido de triarilfosfina es óxido de trifenilfosfina.

4a.- Un método mejorado según la reivindicación 1a, en el que el compuesto de silicio es trihalosilano.

5a.- Un método mejorado según la reivindicación 4a, en el que el trihalosilano es triclorosilano.

6a.- Un método mejorado según la reivindicación 1a, en el que la amina es una amina primaria monofuncional.

7a.- Un método mejorado según la reivindicación 1a, en el que la amina es una amina secundaria monofun-

cional.

5 8ª.- Un método mejorado según la reivindicación
la, en el que la totalidad de dicha amina está presente
a lo largo de toda la reacción de dicho óxido de fosfi-
na con dicho compuesto de silicio.

9ª.- Un método mejorado para convertir un óxido
de fosfina terciaria en la correspondiente fosfina ter-
ciaria.

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

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

Madrid, 04 JUL 1978

P.A.

15

Alberto de Elzabun
Per Esp.



20

25

30