



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 100 787**

⑫ Número de solicitud: 9302722

⑬ Int. Cl.⁶: C01B 21/098

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **30.12.93**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.97**

Fecha de concesión: **02.01.98**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.98**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.02.98

⑲ Titular/es: **Universidad de Oviedo, y en su representación D. Lorenzo Pueyo Casaus, Vicerrector de Investigación San Francisco, 3 33003 Asturias, ES**

⑳ Inventor/es: **Carriedo Ule, Gabino A.; García Alonso, Francisco J.; Gómez Elipe, Paloma y Fernández García, Lucía**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento de preparación de varios compuestos derivados del hexaclorociclotrifosfazeno.**

㉓ Resumen:

Procedimiento de preparación de varios compuestos derivados del hexaclorociclotrifosfazeno. Preparación de varios ciclofenoxifosfazenos $[N_3P_3(OC_6H_4R)_6]$ a partir del hexaclorociclotrifosfazeno o alguno de sus derivados por reacción directa con el correspondiente fenol en presencia de carbonato potásico, usando acetona como disolvente.

ES 2 100 787 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

DESCRIPCION

Procedimiento de preparación de varios compuestos derivados del hexaclorociclotrifosfazeno.

El hexaclorociclotrifosfazeno $[N_3P_3Cl_6]$, y sus derivados constituyen un área específica dentro de los anillos inorgánicos, con entrada propia en el Chemical Substance Index del Chemical Abstracts bajo el título 1, 3, 5, 2, 4, 6 - Triazatriphosphorine, y a menudo son precursores adecuados de polímeros fosfazénicos.

Antecedentes

Los compuestos fenoxi - derivados del hexaclorociclotrifosfazeno se obtienen siguiendo procedimientos muy diversos (S.S. Krishnainurthy, A. C. San. Inorg. Chem. Radiochem. 1978. 21, 41; S.R. Sandler, W. Karo. Polymer Synthesis. Academic Press. 1992. Londres. Vol. 1, Chp. 13, p.460; P.E. Austin, G.H. Riding, H.R. Allcock, Macromolecules, 1983, 16, 719; Y.W. Chen - Yang, S.J. Cheng, B.D. Tsai. Ind. Eng. Chem. Res. 1991. 30, 1314)

Sin embargo, los métodos disponibles rara vez reúnen simultáneamente los siguientes requisitos:

- Ser experimentalmente sencillos.
- Emplear reactivos baratos.
- Originar un único compuesto y con alto rendimiento.

- Completar la reacción en tiempos cortos.

Así, por ejemplo, la preparación de $[N_3P_3(p-OC_6H_4-Br)_6]$ requiere 168 horas (H.R. Allcock, T.L. Evans, T.J. Fuller. Inorg. Chem. 1980. 19, 1026) y la de $[N_3P_3(p-OC_6H_4-CN)_6]$ 100 horas (M. Zeldin, W.H. Jo, E.M. Pearce, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. 19, 917)

De otra parte, los mono - *spiro* y di - *spiro* fenoxi - derivados se suelen obtener generalmente como mezclas (V. Chandrasekhar, M.G.R. Muralidhara, I.I. Selvarej. Heterocycles, 1990. 31, 2231), y cuando se obtienen como productos únicos (R.A. Pelc, K. Brandt, Z. Jedliński. Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1990. 47, 375; Z. Jedliński, K. Brandt, R.A. Pelc. Patente Pol. PL 155,959. Chemical Abstracts. 1993. 119, 139552 a) el procedimiento es laborioso.

De otro lado, el empleo de carbonato potásico en acetona para formar enlaces carbono - oxígeno por reacción de un fenol con un haloderivado es conocido en química orgánica (L.C. Chien, C. Lin, D.S. Fredley, J.W. McCargar. Macromolecules. 1992. 25, 133; C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard. Macromolecules. 1992. 25, 1278).

Descripción de la invención

Se preparan diversos fenoxi - derivados del hexaclorociclo - trifosfazeno con buenos rendimientos, en tiempos cortos y como productos únicos por reacción del hexaclorociclotrifosfazeno $[N_3P_3Cl_6]$ o sus derivados con el correspondiente fenol en proporción estequiométrica, en presencia de exceso de K_2CO_3 en acetona, bien a temperatura ambiente, bien calentando a reflujo.

Así, se preparan $[N_3P_3(OC_6H_4-C(O)-C_6H_5)_6]$, $[N_3P_3(OC_6H_4-C(O)-CH_3)_6]$, $[N_3P_3Cl_2(spiro-2,2'-O_6C_6H_4-C_6H_4O)_2]$ y $[N_3P_3Cl_4(spiro-2,2'-OC_6H_4-C_6H_4O)]$ a

partir de $[N_3P_3Cl_6]$ y los correspondientes fenoles $HOC_6H_4-C(O)-C_6H_5$, $HOC_6H_4-C(O)-CH_3$ y 2,2' - $HOC_6H_4-C_6H_4OH$, respectivamente.

De modo similar se obtiene $[N_3P_3(spiro-2,2'-OC_6H_4-C_6H_4O)_2\{O-C_6H_4P(C_6H_5)_2\}_2]$ a partir de $[N_3P_3Cl_2(spiro-2,2'-OC_6H_4-C_6H_4O)_2]$ y $HO-C_6H_4P(C_6H_5)_2$.

En todos los casos, el procedimiento general es el mismo:

Se mezclan en acetona el ciclofosfazeno de partida, el fenol apropiado (en proporción muy ligeramente superior a la estequiométrica) y el carbonato potásico finamente dividido en exceso. Después, se agita a temperatura ambiente o se calienta a reflujo con agitación durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 5 horas. A continuación, se evapora el disolvente, y del bruto de reacción se extrae el producto con diclorometano en estado prácticamente puro ($\geq 97\%$ pureza). Los rendimientos son altos (73 - 90%), excepto en el derivado con la fosfina que es sólo moderado (60%). Se puede recrystalizar de diclorometano/acetona.

Debe hacerse notar que tanto la acetona como el carbonato potásico son reactivos bastante baratos, el procedimiento es extraordinariamente sencillo y los productos son formados con un grado de pureza muy alto; finalmente, el tiempo de reacción es corto o muy corto.

Ejemplo de realización de la invención.

Preparación de $[N_3P_3(OC_6H_4-C(O)-C_6H_5)_6]$

Se calienta en acetona (40 mL) a reflujo durante 30 minutos una mezcla de 1.44 mmol de $[N_3P_3Cl_6]$ con 8.8 mmoles de $HOC_6H_4-C(O)-C_6H_5$ y 15 mmoles de K_2CO_3 finamente dividido. Se evapora el disolvente y se extrae el ciclofosfazeno $[N_3P_3(OC_6H_4-C(O)-C_6H_5)_6]$ con diclorometano (4x40 mL). Los extractos se filtran y se llevan a sequedad dando el producto analítica y espectrocópicamente puro con un rendimiento del 85%.

Los hexafenoxifosfazenos $[N_3P_3(OC_6H_4-C(O)-C_6H_5)_6]$ y $[N_3P_3(OC_6H_4-C(O)-CH_3)_6]$, son agentes sensibilizadores respecto a la radiación ultravioleta.

Los cloroderivados $[N_3P_3Cl_2(spiro-2,2'-OC_6H_4-C_6H_4O)_2]$ y $[N_3P_3Cl_4(spiro-2,2'-OC_6H_4-C_6H_4O)]$ son precursores muy adecuados de ciclofosfazenos que pueden ser empleados como agentes de envejecimiento de resinas (curing) y como aditivos a fibras por sus propiedades ignífugas; podrían formar compuestos de intercalación con grafito y también son precursores adecuados de polímeros con unidades fosfazénicas, entre cuyas propiedades cabría destacar temperaturas altas de descomposición y propiedades ignífugas.

El compuesto con dos fosfinas, además de potencial precursor de polímeros, ofrece la posibilidad de ser incorporado como difosfina a los catálogos de empresas suministradoras de reactivos básicos de investigación.

La figura 1 muestra uno de los compuestos preparados por este método.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de $[N_3P_3(OC_6H_4 - C(O) - C_6H_5)_6]$, $[N_3P_3(OC_6H_4 - C(O) - CH_3)_6]$, $[N_3P_3Cl_2(spiro - - 2,2' - O_6C_6H_4 - C_6H_4O)_2]$ y $[N_3P_3Cl_4(spiro - - 2,2' - OC_6H_4 - C_6H_4O)]$ a partir del hexaclorociclotrifosfazeno, **caracterizado** por el empleo directo de los co-

respondientes fenoles en presencia de carbonato potásico, usando acetona como disolvente.

2. $[N_3P_3(spiro - - 2,2' - OC_6H_4 - C_6H_4O)_2\{O - C_6H_4P(C_6H_5)_2\}_2]$ y su preparación a partir de $[N_3P_3Cl_2(spiro - - 2,2' - OC_6H_4 - C_6H_4O)]$ **caracterizada** por el empleo directo del fenol $HO - C_6H_4P(C_6H_5)_2$ en presencia de carbonato potásico, usando acetona como disolvente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

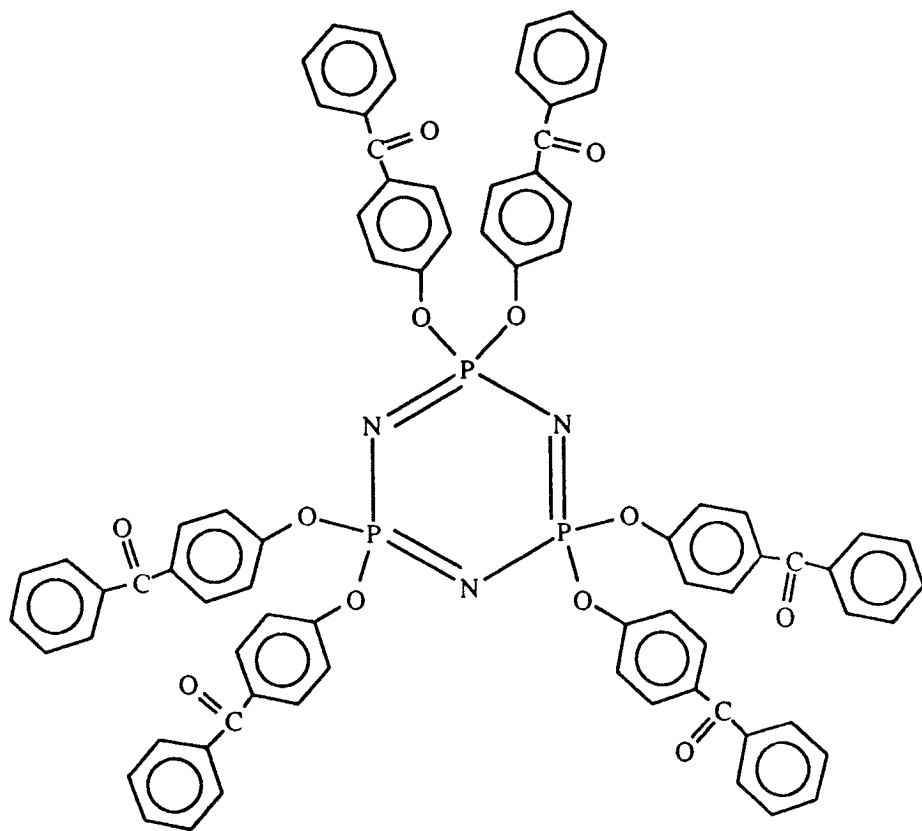


FIGURA 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 100 787
⑫ N.º solicitud: 9302722
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 31.08.95
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C01B 21/098

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GLERIA et al. Synthesis of cyclic phosphonitrilic compounds, La Chimica e L'industria, Vol. 64, n° 7-8, páginas 479-482, 1982 * Página 480, columna izquierda; página 481, tabla *	1,2
A	GLERIA et al. Photochemical behaviour of polyorganophosphazenes) -part VIII...; Eur. Polym. J. Vol. 26, n° 3, páginas 315-321, 1990	1,2
A	KENZO et al. Novel UV absorbers prepared from 2,4-Dihydroxybenzophenone and hexachlorocyclotriphosphazene; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50, páginas 1857-1862, 1993	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe
12.05.97

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/1