

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 772 074**

(51) Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)
C07F 9/145 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2015 PCT/EP2015/059290**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15176929**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2015 E 15721626 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3145941**

(54) Título: **Procedimiento para la reducción del contenido en cloro de organomonofosfitos usando dimetilaminobutano, trietilamina o trietanolamina**

(30) Prioridad:

20.05.2014 DE 102014209534
20.05.2014 DE 102014209532
20.05.2014 DE 102014209533
20.05.2014 DE 102014209535
20.05.2014 DE 102014209536
16.02.2015 DE 102015202722

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2020

(73) Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

DYBALLA, KATRIN MARIE y
FRANKE, ROBERT

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 772 074 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

- Procedimiento para la reducción del contenido en cloro de organomonofosfitos usando dimetilaminobutano, trietilamina o trietanolamina
- 5 La invención se refiere a un procedimiento que pueda utilizarse de manera universal para la reducción del contenido en cloro de organomonofosfitos usando dimetilaminobutano o trietilamina.
- 10 Los compuestos de organofósforo han alcanzado debido a su amplio espectro de aplicación una importancia industrial considerable. Se utilizan directamente como plastificantes, agentes ignífugantes, estabilizadores UV o como antioxidantes. Además, representan productos intermedios importantes en la producción de fungicidas, herbicidas, insecticidas y productos farmacéuticos.
- 15 Un campo de aplicación especial de los compuestos de organofósforo es la catálisis:
- 20 Así, en particular se usan fosfinas, fosfitos y fosforamiditas como ligandos en complejos de catalizador, que se usan a su vez para la catálisis homogénea de procesos que se hacen funcionar a escala industrial. A este respecto, debe mencionarse en particular la hidroformilación de compuestos insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno, que por regla general tiene lugar en presencia de un sistema de catalizador homogéneo, que presenta un metal, así como al menos un compuesto de organofósforo como ligando.
- 25 Una introducción a la hidroformilación catalizada de manera homogénea la ofrecen: B. CORNILS, W. A. HERRMANN: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Vol. 1 y 2, VCH, Weinheim, Nueva York, 1996; R. Franke, D. Selent, A. Börner: Applied Hydroformylation. Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.
- 30 La síntesis de ligandos que contienen fósforo se describe múltiples veces en la bibliografía. Un buen resumen se encuentra en: "Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis" de Paul C.J. Kamer y Piet W.N.M. van Leeuwen; John Wiley and Sons, 2012.
- 35 En la síntesis de estos ligandos se usan con frecuencia reactivos que contienen cloro. Así, en la síntesis de ligandos de fosfato en la mayoría de los casos se utiliza tricloruro de fósforo (PCl_3).
- 40 Los compuestos de cloro utilizados en la producción de compuestos de organofósforo provocan durante el uso o el procesamiento adicional normales del compuesto de organofósforo muchas dificultades:
- 45 Así, el compuesto de organofósforo deseado nunca se obtiene inmediatamente de manera pura, sino siempre contaminado como producto de organofósforo, que además del compuesto de organofósforo deseado también contiene impurezas. En el caso de las impurezas se trata de reactivos sin reaccionar o que no han reaccionado completamente, de adyuvantes o de productos de reacciones secundarias. A este respecto, en particular las impurezas en forma de compuestos de cloro provocan dificultades:
- 50 Si las impurezas que contienen cloro junto con el compuesto de organofósforo usado como ligando llegan a un reactor a presión de acero, entonces este está expuesto debido al cloruro a una corrosión aumentada. Esto es válido muy especialmente para procesos que se hacen funcionar de manera continua, en los que el compuesto de organofósforo se dosifica adicionalmente en el transcurso de la reacción. Este es el caso, por ejemplo, en el caso de usar el compuesto de organofósforo como ligando en la hidroformilación a gran escala. Mediante la dosificación adicional se produce obligatoriamente también una acumulación de los componentes secundarios en el reactor. Esto es en particular crítico, cuando el cloruro representa uno de los componentes secundarios, dado que el cloruro ataca incluso aceros inoxidables (véase el folleto informativo 893 "Edelstahl rostfrei für die Wasserwirtschaft", 1^a edición 2007, ed. Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, Düsseldorf).
- 55 Una clase importante de los compuestos de organofósforo son los organomonofosfitos o abreviados como monofosfitos.
- 60 En la hidroformilación, estos representan un papel destacado (véase R. Franke, D. Selent, A. Börner: Applied Hydroformylation. Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803).
- 65 El contenido en cloruro puede determinarse analíticamente de manera sencilla; por ejemplo, mediante titulación acuosa. Mas extensa es la determinación del contenido en cloro total, que además de los cloruros también comprenden el cloro unido de otro modo. Tener en cuenta el contenido en cloro total también es pertinente en el sentido de que no puede descartarse que también el cloro unido de otro modo pueda dañar el reactor. Sin embargo, en el dimensionamiento del valor límite para el cloro total el porcentaje de cloruro sigue siendo decisivo.
- En la bibliografía de patentes se conocen diferentes métodos para la reducción del contenido en cloro total de ligandos de organofósforo a continuación de la verdadera síntesis.

El documento WO 2013/098368 A1 describe la purificación de organodifosfitos, comprendiendo las impurezas que deben eliminarse no solo iones cloruro, sino sobre todo dioles, impurezas básicas, mono- y dióxidos, así como organofosfitos secundarios. Debido a la construcción estructural diferente y a las propiedades químicas y físicas diferentes asociadas a ello, tales como las solubilidades de monofosfitos y difosfitos, el procedimiento de purificación descrito en este documento anterior no puede extrapolarse a la purificación de organomonofosfitos.

En el documento DE 10 2011 002 640 A1 se describe un procedimiento para la purificación de Biphephos, un bisfosfito, (6,6'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diil)bis(oxi)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina)). Con el procedimiento descrito en el mismo pretende reducirse el contenido en cloro del Biphephos. Esto tiene lugar porque el Biphephos se lava con un disolvente seleccionado de acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, 2-propanol y alcanos C₅-C₁₀ o se recristaliza en un disolvente de este tipo. Sin embargo, a este respecto es susceptible de mejora el largo tiempo que es necesario para la precipitación o cristalización del producto. La precipitación del ligando tiene lugar durante la noche, es decir se necesitan > 8 horas. Además, en los ejemplos se avisa que a continuación de la precipitación durante la noche tiene que añadirse de nuevo un disolvente, para complementar la precipitación (ejemplo 2 del documento DE 10 2011 002 640 A1). Estos largos tiempos de reacción son problemáticos en las síntesis a gran escala, dado que largos tiempos de permanencia y con ello en última instancia largos tiempos de producción para el ligando conducen a un encarecimiento del mismo.

El documento EP 0 285 136 reivindica un procedimiento para la purificación de organofosfitos terciarios de compuestos de organofósforo pentavalentes, que se generan como productos secundarios de la síntesis o también como productos de degradación o de hidrólisis de los organofosfitos terciarios. El procedimiento prevé un tratamiento del organofosfato contaminado disuelto con agua a temperatura elevada en presencia de una base de Lewis. Como bases de Lewis se utilizan sales inorgánicas (carbonatos, hidróxidos, óxidos), aminas terciarias y polímeros, que portan grupos amina. Una desventaja del procedimiento descrito en el documento EP 0 285 136 radica en el tratamiento con agua. No solo las impurezas que deben eliminarse, sino también los propios organofosfitos terciarios reaccionan en dichas condiciones, de modo que, según la estabilidad a la hidrólisis de los organofosfitos, se pierde una parte del producto de valor. A este respecto, esto es especialmente crítico, dado que se lava con agua, es decir se utiliza en altas concentraciones.

El documento DE 10 2004 049 339 describe un procedimiento para la purificación de quelatos que contienen fósforo por medio de extracción usando un agente de extracción polar. A este respecto, el ligando bruto se extrae seis veces con un disolvente polar y presenta a continuación un contenido en base de amina, hidrocloruro de amina o sus mezclas de menos de 100 ppm. Sin embargo, en este tipo de purificación se necesitan cantidades enormes de disolvente, lo que es susceptible de mejora desde el punto de vista económico y ecológico.

En el documento WO 01/21579 A1 se describe un procedimiento para la hidrocianación. A este respecto, se utilizan ligandos de fosfato multidentados.

En el documento WO 2013/098368 A1 se describe un procedimiento para la purificación de compuestos de difosfato orgánicos. A este respecto, el difosfato orgánico bruto se disuelve al menos parcialmente en un primer disolvente y se hace precipitar mediante el mezclado con un segundo disolvente.

El objetivo de la presente invención era ahora desarrollar un procedimiento de purificación para organomonofosfitos, en el que se reduzca el contenido en cloro, sin que este procedimiento presente las desventajas descritas anteriormente.

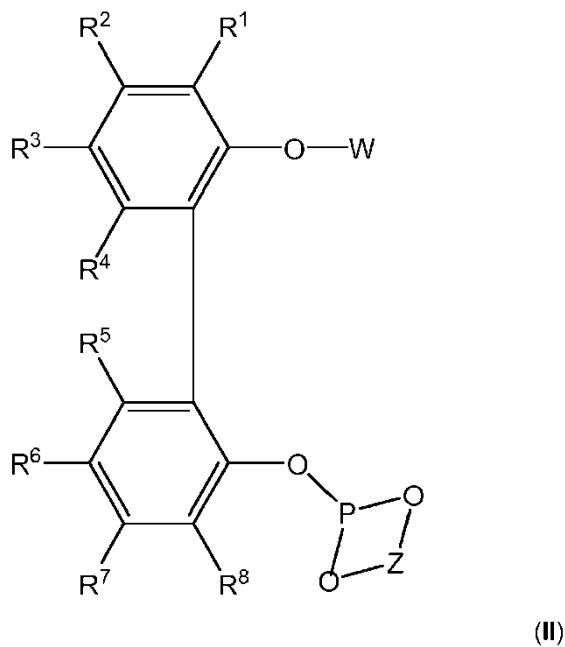
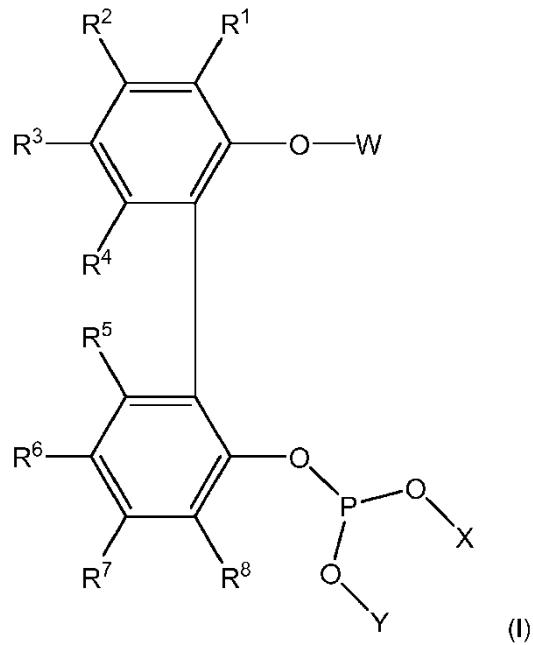
En particular, el objetivo consistía en purificar con el procedimiento organomonofosfitos con un contenido en cloro de más de desde 1.000 ppm hasta 100.000 ppm y en particular desde 5.000 ppm hasta 100.000 ppm en el organomonofosfato hasta un contenido en cloro de menos de 1.000 ppm en el organomonofosfato. Preferiblemente, el contenido en cloro debería reducirse hasta menos de 500 ppm en el organomonofosfato, y de manera especialmente preferible hasta menos de 200 ppm en el organomonofosfato. Los contenidos en cloro indicados se entienden como contenidos en cloro total.

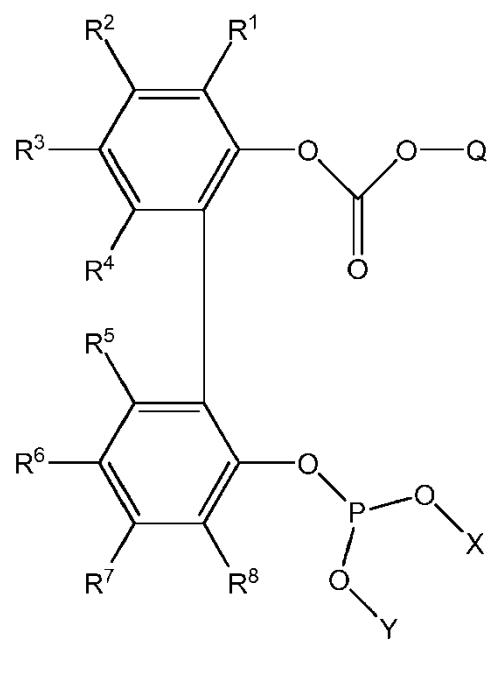
El contenido en cloro total se determina según Wickbold: preparación de muestras según la norma DIN 51408 y medición mediante cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

El organomonofosfato contaminado puede contener cloruros orgánicos y/o cloruros inorgánicos. Los cloruros orgánicos contienen al menos un átomo de carbono, mientras que los cloruros inorgánicos no presentan ningún carbono. Contaminaciones del producto de organofósforo mediante los siguientes cloruros son especialmente probables, dado que estos compuestos que contienen cloro o bien se necesitan en la síntesis de compuestos de organofósforo o bien se producen inevitablemente como productos secundarios: tricloruro de fósforo, fosfitos de cloro, fosfitos de dicloro, hidrocloruros de aminas, hidrocloruros de metales alcalinos, cloruros de metales alcalinotérreos, ácidos que contienen cloro que pueden obtenerse de la hidrólisis de tricloruro de fósforo. Por tanto, el organomonofosfato contaminado presenta por regla general al menos uno de los cloruros enumerados.

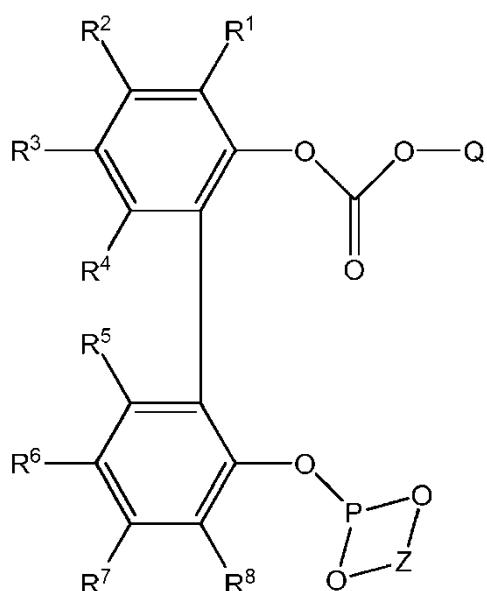
Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

Los procedimientos para la reducción del contenido en cloro en un organomonofosfato de una de las fórmulas generales **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**, **IX** o **X**:

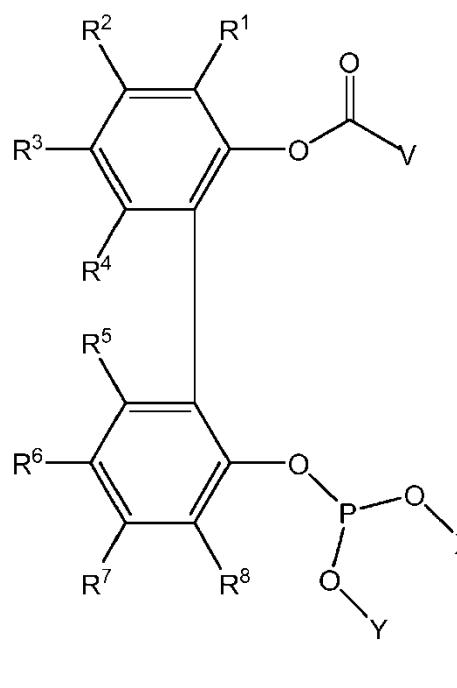




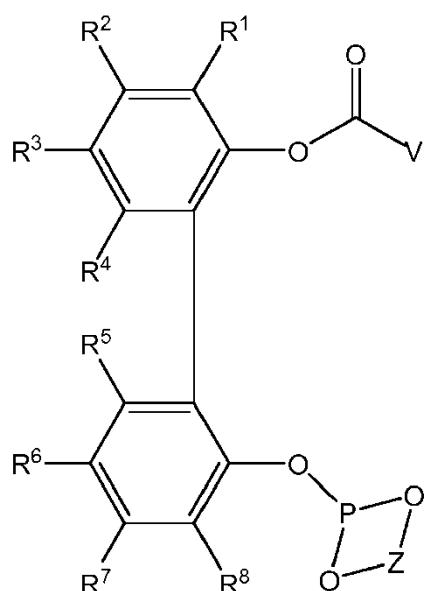
(III)



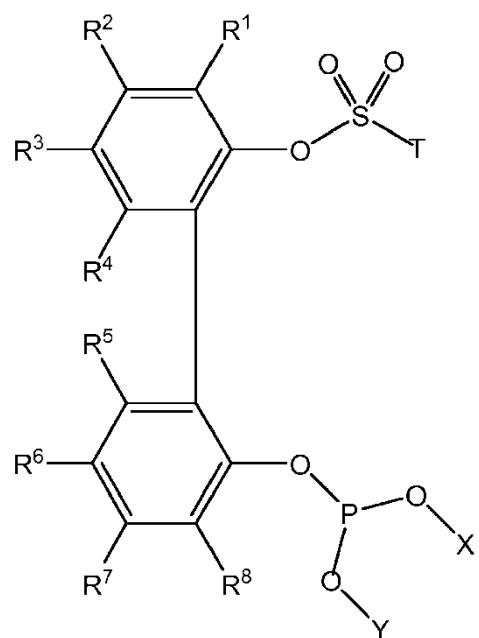
(IV)



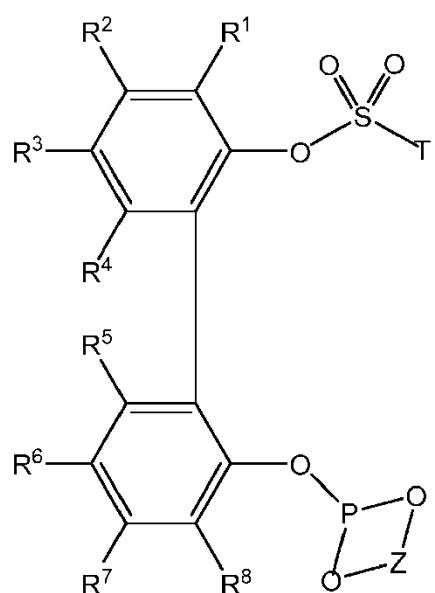
(V)



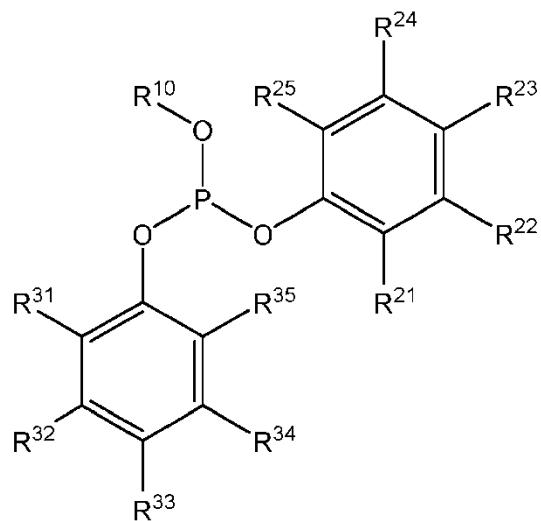
(VI)



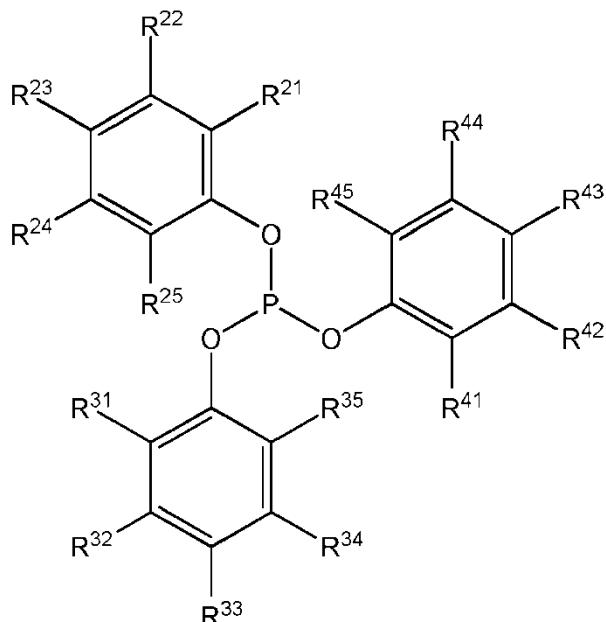
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

- 5 en las que los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R⁴¹, R⁴², R⁴³, R⁴⁴, R⁴⁵ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de:
- H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-arilo (C₆-C₂₀), -arilo (C₆-C₂₀);
- 10 y R¹⁰ representa -alquilo (C₁-C₁₂);
- y T se selecciona de:
- CH₃, -CF₃, -CH₂C₆H₅;
- 15 y Q se selecciona de:
- alquil (C₁-C₁₂)-, -C(CH₃)₃;
- 20 y V se selecciona de:
- CH₂CH₂COCH₃, -C(CH₃)₃, -C₆H₅;

y W se selecciona de:

-Me, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂-ciclo-C₃H₅, -CH(CH₃)₂, -ciclo-C₆H₁₁, -C(CH₃)₃, -CH₂C₆H₅, -CH₂C₆H₃-2,4-(CH₃)₂;

5 y X e Y se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de:

-alquilo (C₁-C₁₂), -arilo (C₆-C₂₀), - aril (C₆-C₂₀)-alquilo (C₁-C₁₂), -alquil (C₁-C₁₂)-arilo (C₆-C₂₀);

10 y Z se selecciona de:

-alquil (C₁-C₁₂)-, -aril (C₆-C₂₀)-, -aril (C₆-C₂₀)-aril (C₆-C₂₀)-;

15 y dichos alquil-, cicloalquil- y aril- pueden estar sustituidos;

15 comprenden las etapas de procedimiento:

a) disolver parcial o completamente el organomonofosfato en una primera disolución, que comprende un primer disolvente, que se selecciona de compuestos aromáticos, alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, éter, agua;

20 comprendiendo la primera disolución dimetilaminobutano o trietilamina o trietanolamina;

25 c) hacer precipitar el organomonofosfato purificado.

Mediante el dimetilaminobutano, la trietilamina o la trietanolamina se suprime reacciones secundarias no deseadas, tal como, por ejemplo, una alcoholisis o una transesterificación. Una ventaja adicional es que el cloro unido contenido originariamente en el monofosfato se disuelve mejor en la disolución mediante el dimetilaminobutano presente en la disolución.

30 El alquilo (C₁-C₁₂) y O-alquilo (C₁-C₁₂) pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos con uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan de cicloalquilo (C₃-C₁₂), heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxcarbonilo.

35 El cicloalquilo (C₃-C₁₂) y heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos con uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan de alquilo (C₁-C₁₂), alcoxi (C₁-C₁₂), cicloalquilo (C₃-C₁₂), heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxcarbonilo.

40 El arilo (C₆-C₂₀) pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos con uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan de alquilo (C₁-C₁₂), alcoxi (C₁-C₁₂), cicloalquilo (C₃-C₁₂), heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxcarbonilo.

45 En el marco de la invención, la expresión -alquilo (C₁-C₁₂) comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. A este respecto, preferiblemente se trata de grupos -alquilo (C₁-C₆) y muy preferiblemente -alquilo (C₁-C₆) de cadena lineal o ramificados no sustituidos. Ejemplos de grupos -alquilo (C₁-C₁₂) son en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etylpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etylbutilo, 1-etyl-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etylpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etylhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

55 Las explicaciones con respecto a la expresión -alquilo (C₁-C₁₂) son válidas también para los grupos alquilo en -O-alquilo (C₁-C₁₂), es decir en -alcoxi (C₁-C₁₂). A este respecto, preferiblemente se trata de grupos -alcoxi (C₁-C₆) de cadena lineal o ramificados no sustituidos.

60 Los -grupos alquilo (C₁-C₁₂) sustituidos y grupos -alcoxi (C₁-C₁₂) sustituidos pueden presentar en función de su longitud de cadena uno o varios sustituyentes. Los sustituyentes se seleccionan de manera preferible independientemente entre sí de -cicloalquilo (C₃-C₁₂), -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), -arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxcarbonilo.

65 La expresión -cicloalquilo (C₃-C₁₂) comprende en el sentido de la presente invención restos hidrocarbonados mono-, bi- o tricíclicos con de 3 a 12, en particular de 5 a 12 átomos de carbono. A estos pertenecen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododeclo, ciclopentadecilo, norbonilo o adamantilo.

65 La expresión grupos -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) comprende en el sentido de la presente invención grupos cicloalifáticos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados con de 3 a 12, en particular de 5 a 12, átomos de

- carbono. Los grupos -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) presentan preferiblemente de 3 a 8, de manera especialmente preferible 5 o 6, átomos de anillo. En los grupos heterocicloalquilo, a diferencia de los grupos cicloalquilo, 1, 2, 3 o 4 de los átomos de carbono de anillo están sustituidos por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos que contienen heteroátomos se seleccionan preferiblemente de -O-, -S-, -N- (=O)-, -C(=O)- o -S(=O)-. Ejemplos de grupos -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) son tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurilo, tetrahidropiranilo y dioxanilo.
- Los grupos -cicloalquilo (C_3-C_{12}) sustituidos y grupos -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) sustituidos pueden presentar, en función de su tamaño de anillo, uno o varios (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes adicionales. Estos sustituyentes se seleccionan de manera preferible independientemente entre sí de -alquilo (C_1-C_{12}), -alcoxi (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxícarbonilo. Los grupos -cicloalquilo (C_3-C_{12}) sustituidos portan preferiblemente uno o varios grupos -alquilo (C_1-C_6). Los grupos -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) sustituidos portan preferiblemente uno o varios grupos -alquilo (C_1-C_6).
- La expresión -arilo (C_6-C_{20}) comprende en el sentido de la presente invención restos hidrocarbonados aromáticos mono- o policíclicos. Estos presentan de 6 a 20 átomos de anillo, de manera especialmente preferible de 6 a 14 átomos de anillo, en particular de 6 a 10 átomos de anillo. Arilo representa preferiblemente -arilo (C_6-C_{10}). Arilo representa en particular fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antracenilo, fenantrenilo, naftacenilo, crisenilo, pirenilo, coronenilo. En particular, arilo representa fenilo, naftilo y antracenilo.
- Los grupos -arilo (C_6-C_{20}) sustituidos pueden presentar, en función del tamaño de anillo, uno o varios (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes. Estos sustituyentes se seleccionan de manera preferible independientemente entre sí de -alquilo (C_1-C_{12}), -alcoxi (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxícarbonilo.
- Los grupos -arilo (C_6-C_{20}) sustituidos son preferiblemente grupos -arilo (C_6-C_{10}) sustituidos, en particular fenilo sustituido o naftilo sustituido o antracenilo sustituido. Los grupos -arilo (C_6-C_{20}) sustituidos portan preferiblemente uno o varios, por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, seleccionados de grupos -arilo (C_1-C_{12}), grupos -alcoxi (C_1-C_{12}).
- En una variante del procedimiento, este comprende la etapa de procedimiento adicional de:
- b) incorporar la primera disolución a una segunda disolución, que comprende un segundo disolvente, que se selecciona de compuestos aromáticos, alcanos C_5-C_{10} , alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, éter, agua.
- En una variante del procedimiento, la primera disolución comprende dimetilaminobutano.
- En una variante del procedimiento, el primer disolvente se selecciona de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo, agua.
- Preferiblemente, el primer disolvente se selecciona de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, agua.
- De manera especialmente preferible, el primer disolvente es tolueno.
- En una variante del procedimiento, el segundo disolvente se selecciona de:
- acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dietil éter, glicol, alcanos C_5-C_{10} , agua.
- Preferiblemente, el segundo disolvente se selecciona de: acetato de etilo, acetona, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo, alcanos C_5-C_{10} .
- De manera especialmente preferible, el segundo disolvente es acetonitrilo.
- En una variante del procedimiento, la segunda disolución comprende dimetilaminobutano o trietilamina.
- En una variante del procedimiento, la segunda disolución comprende dimetilaminobutano.
- En una variante del procedimiento, en la etapa de procedimiento a) el organomonofosfito se disuelve completamente en la primera disolución.
- En una variante del procedimiento, la incorporación en la etapa de procedimiento b) tiene lugar por medio de goteo.
- En otra variante del procedimiento, la incorporación en la etapa de procedimiento b) tiene lugar por medio de dosificación.

En una variante del procedimiento, el organomonofosfato presenta en el caso de la incorporación en la etapa de procedimiento b) un contenido en cloro de desde 1.500 ppm hasta 100.000 ppm.

Preferiblemente, el organomonofosfato presenta en el caso de la incorporación en la etapa de procedimiento b) un contenido en cloro de desde 5.000 ppm hasta 100.000 ppm.

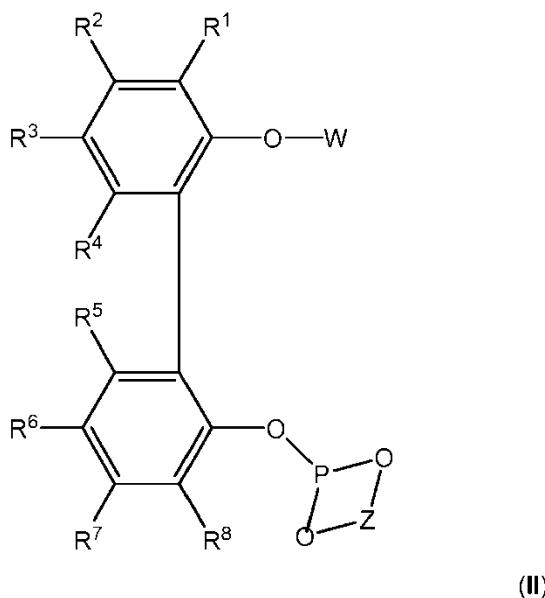
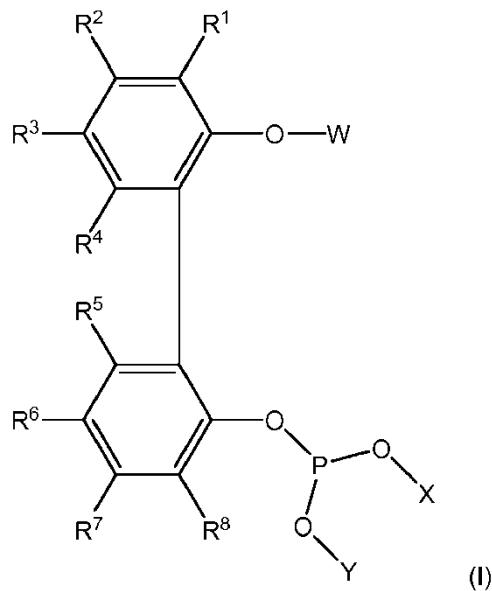
5 Los contenidos en cloro indicados se entienden como contenidos en cloro total.

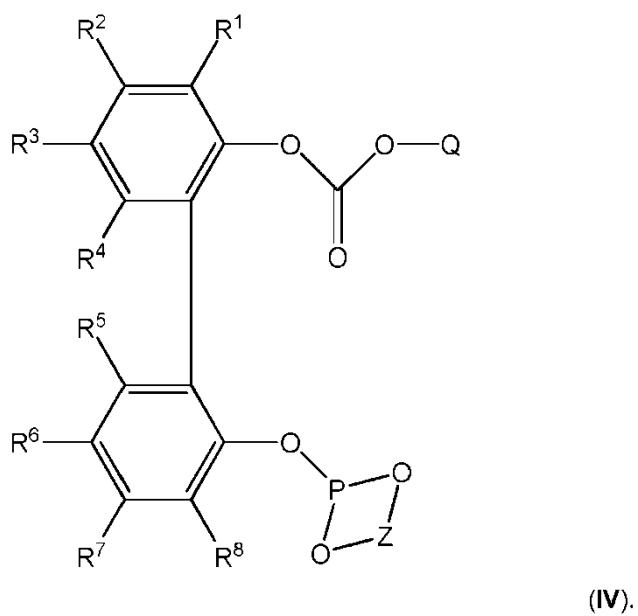
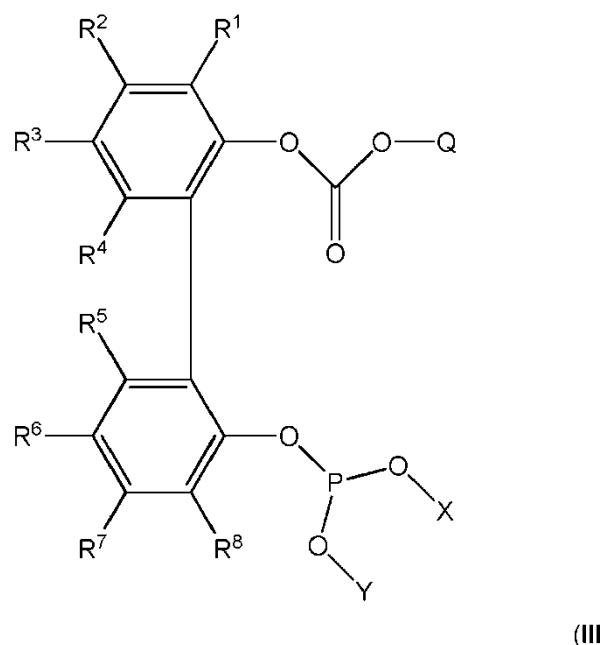
10 El contenido en cloro total se determina según Wickbold: preparación de muestras según la norma DIN 51408 y medición mediante cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

15 En una variante del procedimiento se lleva la segunda disolución hasta una temperatura en el intervalo de desde -20°C hasta 120°C, antes de que en la etapa de procedimiento b) se incorpore la primera disolución a la segunda disolución. A este respecto, la temperatura del disolvente debería seleccionarse de tal manera que este no experimente ebullición. Es decir, la temperatura depende de la elección del disolvente.

Preferiblemente, la segunda disolución se lleva hasta una temperatura en el intervalo de desde -10°C hasta 80°C, antes de que en la etapa de procedimiento b) se incorpore la primera disolución a la segunda disolución.

20 En una variante del procedimiento, el organomonofosfato presenta una de las fórmulas generales I, II, III o IV:



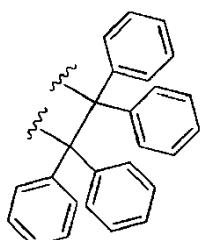


5 En una variante del procedimiento, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de: -H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-ariilo (C₆-C₂₀), -ariilo (C₆-C₂₀);

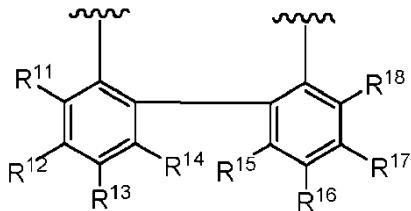
y W representa -CH₃;

10 y Q representa -C(CH₃)₃.

En una variante del procedimiento Z representa:



En una variante del procedimiento Z representa:



5 en la que R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de:

-H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-ariilo (C₆-C₂₀), -ariilo (C₆-C₂₀), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I), -COO-alquilo (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo (C₁-C₁₂), -aril (C₆-C₂₀)-CON[alquilo (C₁-C₁₂)₂], -CO-alquilo (C₁-C₁₂), -COO-ariilo (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo (C₁-C₁₂)₂].

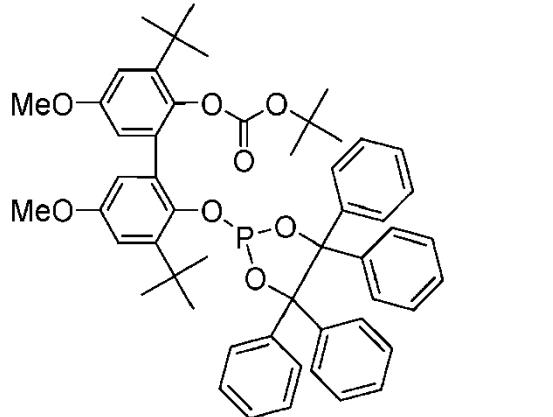
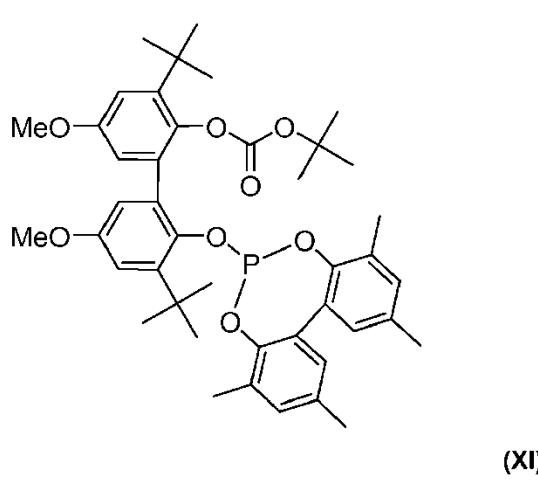
10 En una variante del procedimiento, los restos R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de:

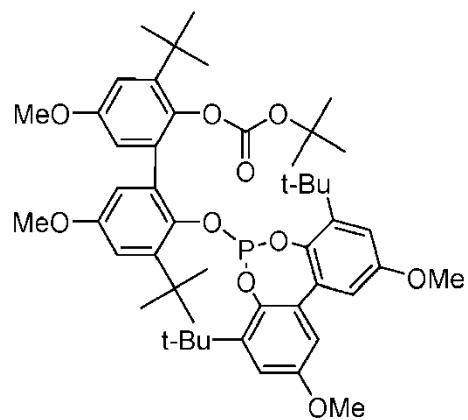
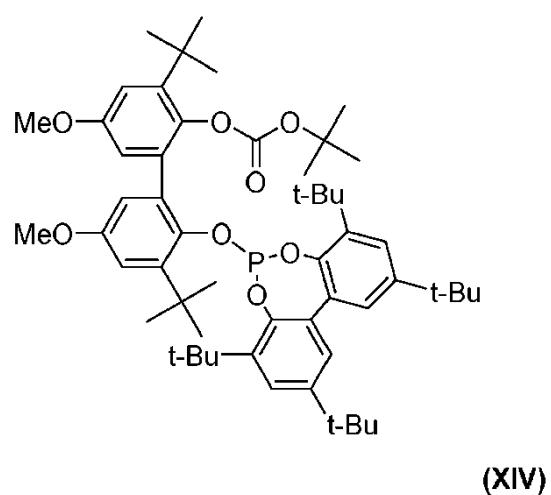
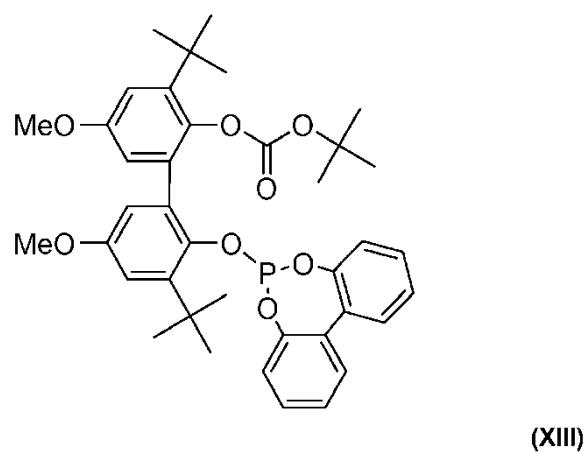
-H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-ariilo (C₆-C₂₀), -ariilo (C₆-C₂₀), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I).

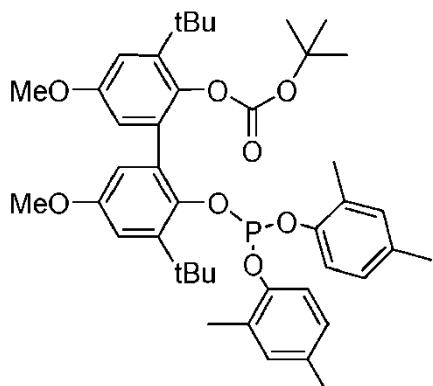
15 En una variante del procedimiento, los restos R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de:

-H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂).

20 De manera especialmente preferible, el procedimiento según la invención sirve para la purificación de monofosfitos de una de las fórmulas estructurales XI, XII, XIII, XIV, XV y XVI:







(XVI)

Antes del procedimiento reivindicado puede haber también etapas de procedimiento, tal como, por ejemplo, la síntesis de los ligandos. Estas etapas de procedimiento tienen lugar entonces antes de la etapa de procedimiento a).

- 5 En una síntesis del ligando anterior a la etapa de procedimiento a) puede aislar el organomonofosfato tras haber tenido lugar la cristalización. Esto tiene lugar normalmente mediante la separación por filtrado y, opcionalmente, el secado del organomonofosfato separado por filtrado. Resulta especialmente ventajoso que determinadas combinaciones de disolventes, que resultan de la síntesis de ligandos (acetonitrilo (ACN), N,N'-dimetilaminobutano (DMAB) o trietilamina (NEt₃)), puedan usarse tras una destilación única para la recristalización. De este modo, la mezcla usada de la síntesis puede utilizarse de nuevo, lo que resulta ventajoso desde el punto de vista ecológico y económico. Además, también puede prescindirse de la adición de un adyuvante de filtración.
- 10 Por consiguiente, se trata de un procedimiento especialmente sencillo y eficiente. A este respecto, resulta además especialmente ventajoso que este procedimiento pueda realizarse de manera muy rápida, es decir que el organomonofosfato purificado precipite o cristalice de nuevo tras un tiempo de reacción corto y que por consiguiente el procedimiento presente buenos rendimientos espacio-tiempo. Esto resulta ventajoso en particular para una síntesis a gran escala, dado que los tiempos de reacción prolongados tienen igualmente un efecto sobre el precio del compuesto. La buena posibilidad de una utilización a gran escala es un criterio importante, dado que el esfuerzo de producción y asociados con ello los costes producidos solo pueden ser tan altos que además se garantice la rentabilidad de todo el proceso.
- 15

A continuación, se explicará más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización.

25 Instrucciones de trabajo generales

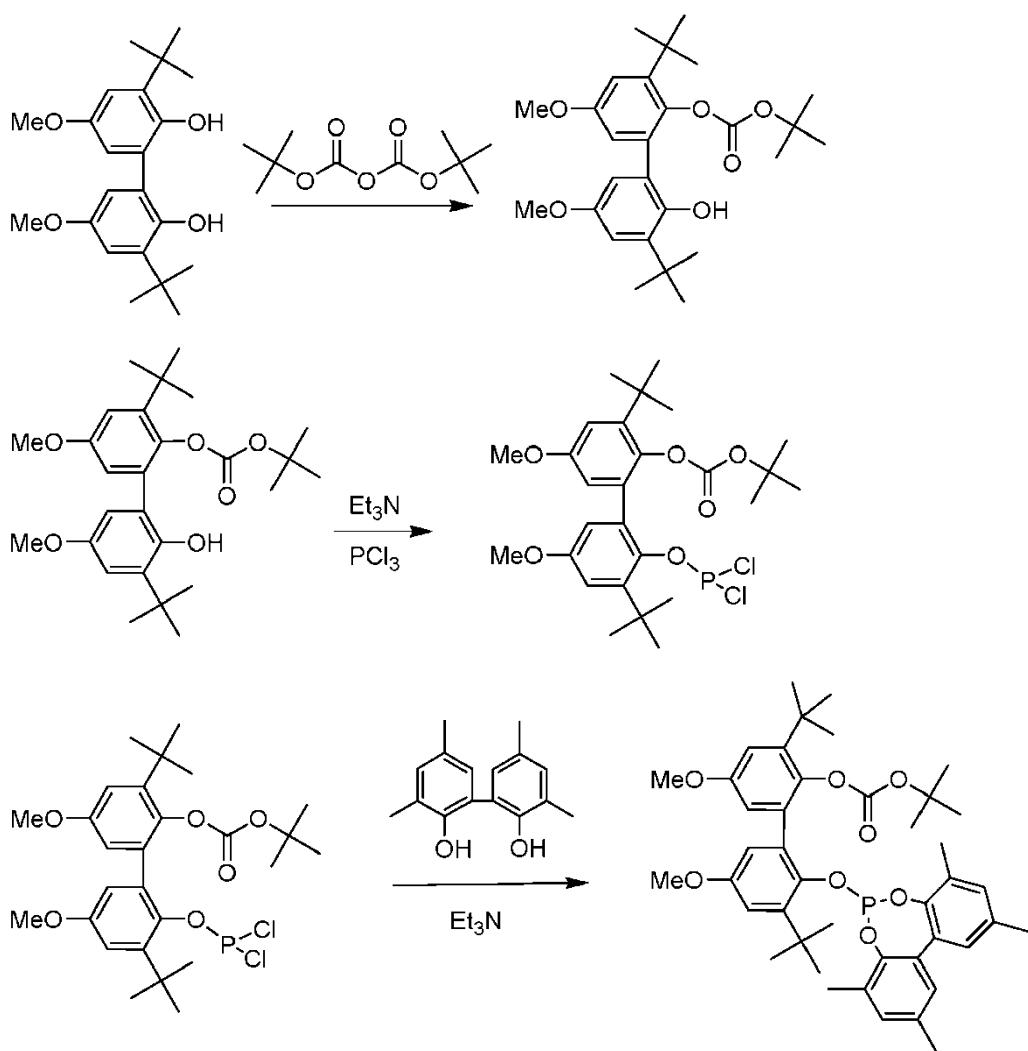
El contenido en cloro total indicado en relación con esta invención se determina según Wickbold: preparación de muestras según la norma DIN 51408 y medición mediante cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

- 30 Todas las preparaciones siguientes se realizaron con la técnica de recipiente Schlenk convencional bajo gas protector. Los disolventes se secaron antes de uso a través de medios de secado adecuados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6^a edición, Oxford 2009).
- 35 La caracterización de los productos tuvo lugar por medio de espectroscopía de RMN. Los desplazamientos químicos se indican en ppm.

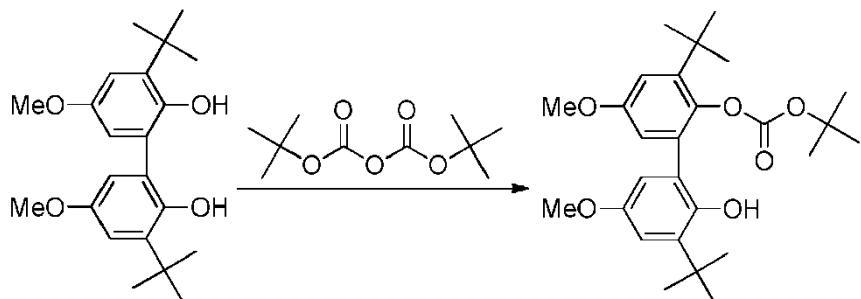
40 La referenciación de las señales de ³¹P-RMN tuvo lugar según: SR_{31P} = SR_{1H} * (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow y Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman y Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84). La determinación del cloro tuvo lugar como combustión según Wickbold; con preparación de muestras según la norma DIN 51408 y medición mediante cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

45 Ejemplo 1: Síntesis de (XI):

Esquema de reacción:



5

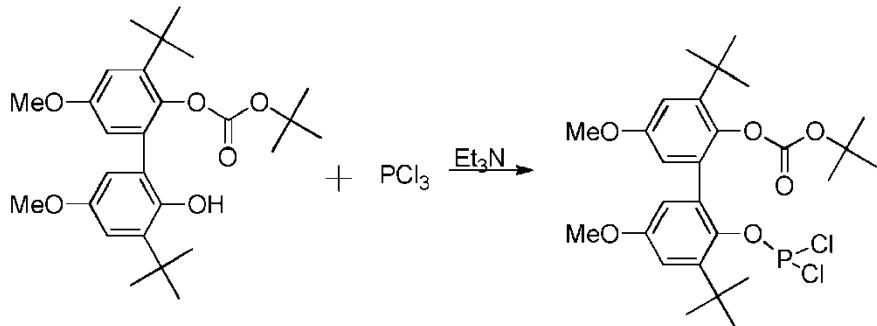
Introducción del grupo BOC:

10

En un matraz Schlenk de 2 l se disuelven 400 mmol (143,8 g) del 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol y 40 mmol (4,8 g) de *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) en 900 ml de CH₂Cl₂. A continuación se disolvieron a temperatura ambiente 400 mmol (88 g) de dicarbonato de di-terc-butilo en 280 ml de CH₂Cl₂, se pasaron a un embudo de goteo de 500 ml y en el plazo de una hora a 32°C se añadieron gota a gota a la disolución de bifenol/DMAP. La disolución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A la mañana siguiente se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo rojizo, ligeramente ceroso, se mezcló con 800 ml de n-heptano y se agitó durante la noche. A este respecto, se obtuvo un residuo blanco, que se separó por filtrado, se lavó adicionalmente dos veces con 50 ml de n-heptano y entonces se secó. El producto objetivo pudo obtenerse como sólido blanco (161,6 g, 84%). ¹H-RMN (tolueno-d₈): 95% e impurezas adicionales.

15

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con tricloruro de fósforo:

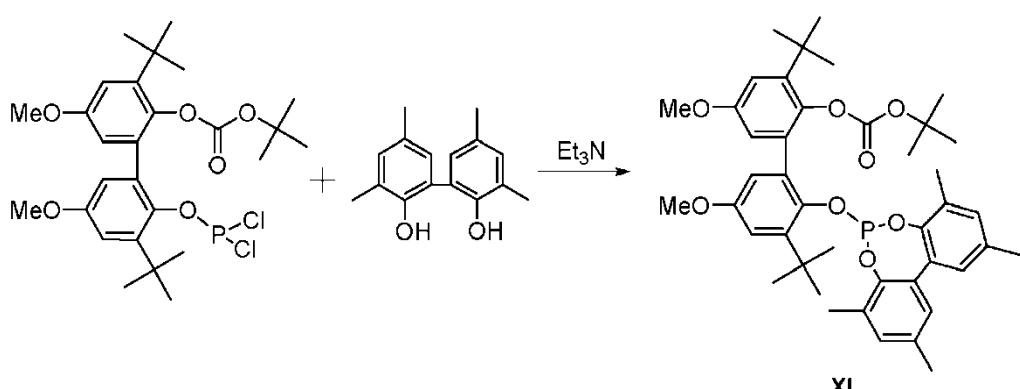


En un matraz Schlenk de 250 ml sin trazas de aire y de agua se disolvieron 12 g (0,026 mol) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con agitación en 120 ml de tolueno secado y 12,8 ml (0,091 mol) de trietilamina.

En un segundo matraz Schlenk de 500 ml se agitaron en primer lugar 100 ml de tolueno secado con 8,1 ml (0,091 mol) de tricloruro de fósforo. A continuación, se añadió gota a gota la disolución de tricloruro de fósforo-tolueno a la disolución de carbonato-amino-tolueno producida anteriormente en el plazo de 30 minutos a temperatura ambiente. Tras la adición completa se calentó durante 30 minutos hasta 80°C y se enfrió durante la noche hasta temperatura ambiente.

A la mañana siguiente se filtró la mezcla, se lavó adicionalmente con 50 ml de tolueno secado y se concentró el filtrado hasta sequedad. El producto objetivo pudo obtenerse como sólido (13,1 g, 89%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 203,2 y 203,3 ppm (100%).

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol

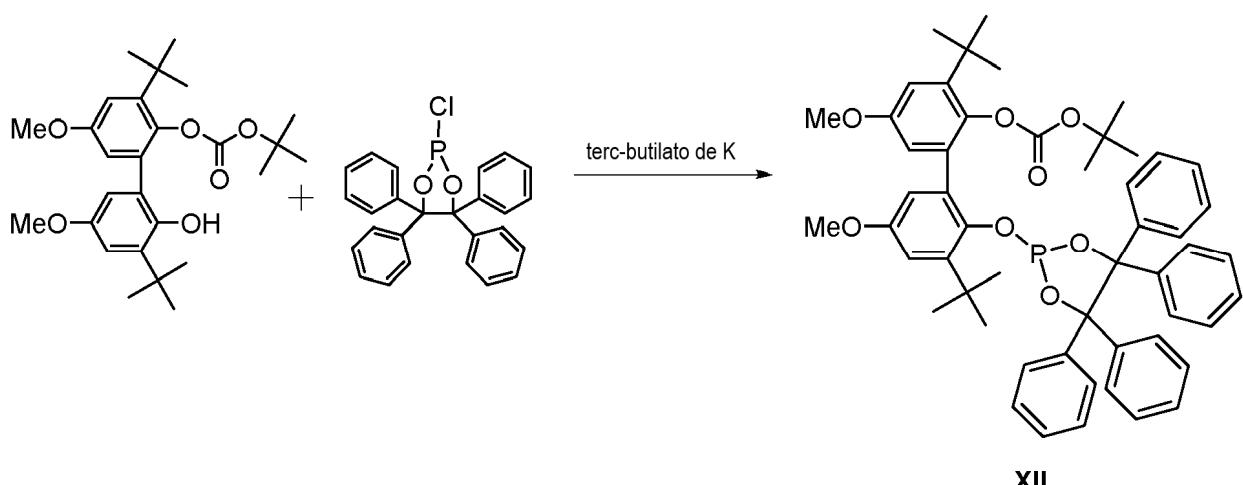


En un matraz Schlenk de 1 l sin trazas de aire y de agua se disolvieron 24,7 g (0,044 mol) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) en 400 ml de acetonitrilo. En un segundo matraz Schlenk sin trazas de aire y de agua (1 l) se disolvieron 10,8 g (0,044 mol) de 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol en 200 ml de acetonitrilo y 13,1 ml (0,011 mol) de trietilamina secada con agitación. A continuación, se añadió gota a gota a la disolución de bifenol-trietilamina lentamente la disolución de clorofosfito y se agitó durante la noche.

La mezcla básica se filtró después y el residuo se lavó dos veces con 15 ml de acetonitrilo. El filtrado se concentró a presión reducida hasta que precipitó un depósito. Este se filtró y se secó. El producto objetivo (XI) pudo obtenerse como sólido blanco (28,5 g, 87%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 139,4 ppm (98,5%).

Ejemplo 2: Síntesis de (XII):

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano



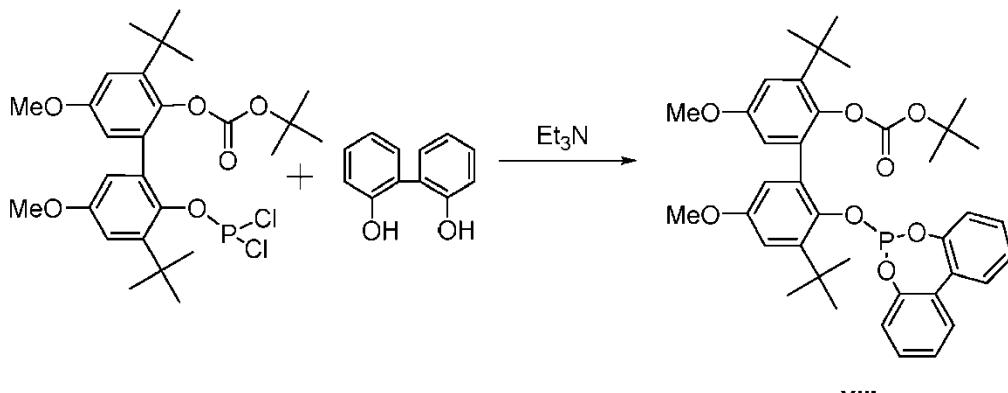
En un matraz Schlenk de 250 ml sin trazas de aire y de agua se disolvieron 9,1 g (0,021 mol) de 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano en 75 ml de tolueno secado.

- 5 En un segundo matraz de Schlenk (250 ml) se disolvieron 9,2 g (0,02 mol) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) y 2,3 g (0,02 mol) de terc-butilato de potasio con agitación en 75 ml de tolueno secado.
- 10 A continuación, se goteó a la disolución de clorofosfito lentamente a temperatura ambiente la mezcla de carbonato-terc-butilato de potasio-tolueno y se agitó durante la noche a temperatura ambiente.

A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se agitó 5 horas en 75 ml de acetonitrilo secado. El sólido se filtró, se lavó adicionalmente con acetonitrilo secado y se secó. El producto objetivo (XII) pudo obtenerse como sólido blanco (15,3 g, 90%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, t -tolueno- d_8): 147,0 ppm (99%).

Ejemplo 3: Síntesis de (XIII):

- 20 Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con 2,2'-bifenol



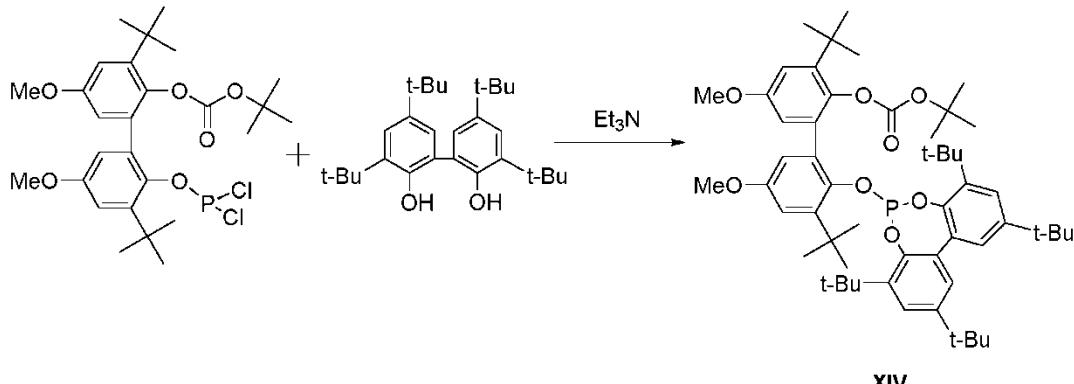
25 En un matraz Schlenk de 250 ml sin trazas de aire y de agua se disolvieron 10,5 g (0,019 mol) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con agitación en 50 ml de acetonitrilo desgasificado.

- En un segundo matraz Schlenk sin trazas de aire y de agua (250 ml) se disolvieron 3,6 g (0,019 mol) de 2,2'-bifenol en 40 ml de acetonitrilo desgasificado y 6,3 ml (0,045 mol) de trietilamina secada con agitación. A continuación, se añadió gota a gota a la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente la mezcla de clorofosfito y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtró y se secó. El producto objetivo (XIII) pudo obtenerse como sólido blanco (11,5 g, 90%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, tolueno- d_8): 146,2 ppm (100%).

Ejemplo 4: Síntesis de (XIV):

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con 3,3,5,5-tetra-terc-butil-bifenol

5



En un matraz Schlenk de 250 ml sin trazas de aire y de agua se disolvieron 7,0 g (0,0125 mol) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) en 100 ml de acetonitrilo secado.

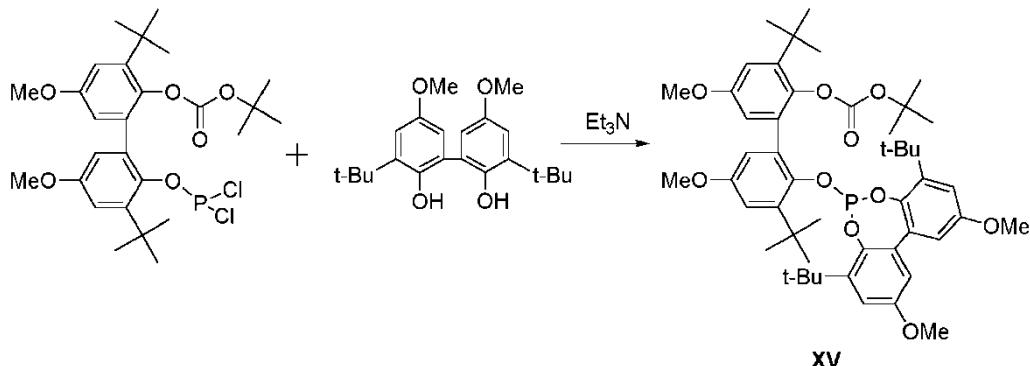
10

En un segundo matraz Schlenk sin trazas de aire y de agua (100 ml) se disolvieron 5,1 g (0,0125 mol) de 3,3',5,5'-tetra-terc-butil-bifenol en 60 ml de acetonitrilo secado y 4,2 ml (0,03 mol) de trietilamina secada con agitación. A continuación, se goteó la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente a la disolución de clorofosfito y se agitó durante la noche. Una parte del disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido precipitado se filtró y se secó. El producto objetivo (**XIV**) pudo obtenerse como sólido blanco (10,2 g, 91%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 142,7 ppm (100%).

Ejemplo 5: Síntesis de (XV):

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) con 3,3-di-terc-butil-5,5-dimetoxi-bifenol

20



25

En un matraz Schlenk de 250 ml sin trazas de aire y de agua se disolvieron 7 g (0,0125 mol) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo) en 100 ml de acetonitrilo secado.

30

En un segundo matraz Schlenk sin trazas de aire y de agua (100 ml) se disolvieron 4,5 g (0,0125 mol) de 3,3-di-terc-butil-5,5-dimetoxi-bifenol en 60 ml de acetonitrilo secado y 4,2 ml (0,03 mol) de trietilamina desgasificada. A continuación, se goteó la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a 40°C a la disolución de clorofosfito y se calentó la mezcla de reacción hasta 80°C y se agitó durante 6 h a esta temperatura. A continuación, se filtró en caliente.

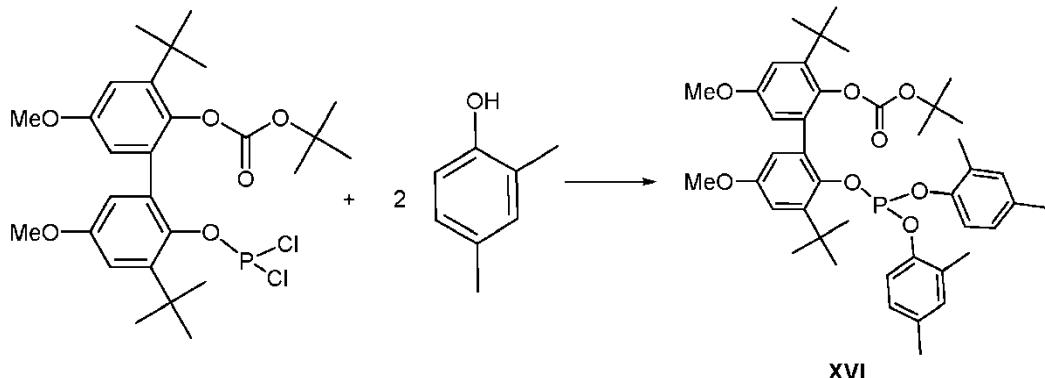
35

Una parte del disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido precipitado se filtró y se secó. El producto objetivo (**XV**) pudo obtenerse como sólido blanco (10,5 g, 96%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 140,9 ppm (95,2%) e impurezas adicionales (impurezas adicionales = compuestos de P-H, compuestos de óxido, clorofosfito que todavía no ha reaccionado completamente).

Ejemplo 6: Síntesis de (XVI):

Reacción de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo con 2,4-dimetilfenol

5



En un matraz Schlenk de 500 ml sin trazas de aire y de agua se disolvieron 6,8 g (0,012 mol) de carbonato de terc-butil-(3,3'-di-terc-butil-2'-(diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-ilo en 100 ml de acetonitrilo secado.

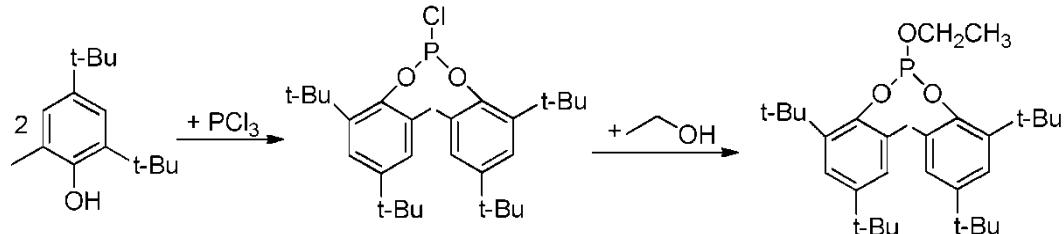
10

En un segundo matraz Schlenk sin trazas de aire y de agua (250 ml) se disolvieron 6 g (6 ml; 0,048 mol) de 2,4-dimetilfenol en 100 ml de acetonitrilo secado y 5 g (7 ml; 0,059 mol) de trietilamina desgasificada. A continuación, se goteó la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente a la disolución de clorofosfito y se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se enfrió a la mañana siguiente en baño de hielo.

15

Una parte del disolvente se eliminó a presión reducida. A este respecto, se produjo una disolución mucilaginosa, que tras un secado prolongado se convirtió en sólida. El producto objetivo (**XVI**) pudo obtenerse como sólido blanco (11,8 g, 62%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, tolueno- d_6): 139,1 ppm (92,8%) e impurezas adicionales (impurezas adicionales = compuestos de P-H, compuestos de óxido, clorofosfito que todavía no ha reaccionado completamente).

20

Ejemplo 7: Síntesis de etilfosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenilo)

25

En un matraz Schlenk de 250 ml con agitador magnético, pieza sobrepuerta, embudo de goteo y enfriador de refluxo se colocaron previamente 22,5 g (0,1 mol) de 2,4-di-terc-butil-6-metilfenol (4,6-di-terc-butil-ortho-cresol) y se calentó hasta 55°C para fundir el fenol. A la masa fundida se le añadieron 0,13 ml (0,0015 mol) de dimetilformamida desgasificada, secada. A continuación, se añadieron gota a gota en el plazo de 2 horas 5,7 ml (0,065 mol) de tricloruro de fósforo. Tras terminar la adición se calentó la mezcla de reacción en el plazo de 3 horas hasta 140°C y se agitó 1 hora a esta temperatura. Entonces se agitó a vacío 1 hora a 130°C. Despues se enfrió la masa fundida amarilla-naranja transparente obtenida (= bis(2,4-di-terc-butyl-6-methyl)-fosforocloridita) durante la noche hasta 80°C y se diluyó con 75 ml de bencina desgasificada (80-110°C). Tras el enfriamiento de la disolución hasta -5°C se añadieron en el plazo de 15 minutos 9,1 ml (0,0665 mol) de trietilamina desgasificada. A continuación, se añadieron gota a gota en el plazo de 2 horas 4,4 ml (0,075 mol) de etanol secado y desgasificado, no aumentando la temperatura por encima de 5°C. Esta mezcla se calentó con agitación lenta durante la noche hasta temperatura ambiente.

30

A la mañana siguiente se separó por filtrado el hidrocloruro de trietilamina precipitado y se concentró el filtrado a presión reducida. Se produjo un residuo blanco, que se recristalizó en 60 ml de etanol desgasificado. El producto pudo obtenerse así con un rendimiento del 73,9% (19,03 g) como sólido blanco con una pureza del 98% según CL-EM.

Reducción del cloro**Ejemplo 8: Reducción del cloro de (XI)**

- 5 a) Tolueno-DMAB/acetonitrilo-DMAB
- 10 En un matraz Schlenk de 500 ml sin trazas de aire y de agua se calentaron 10 g de ligando bruto (**XI**) con un índice de cloro de partida del 5,7% en peso en 40 ml de tolueno desgasificado y 10 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano con agitación hasta 105°C.
- 15 En un segundo matraz Schlenk de 500 ml sin trazas de aire y de agua se colocaron previamente con agitación 90 ml de acetonitrilo desgasificado y 10 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano. A continuación, se goteó en el plazo de un par de minutos con agitación la disolución de ligando/tolueno/amina a temperatura ambiente a la disolución de acetonitrilo-amina. Para frenar el porcentaje de sólidos insolubles se goteó a través de una frita.
- 20 Tras agitar la disolución transparente durante 12 horas se eliminó el disolvente a presión reducida. A continuación, se mezcló el sólido obtenido con 40 ml de acetonitrilo desgasificado y se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Entonces se filtró la mezcla y se secó. El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 67% (5,9 g).
- 25 Resultado de RMN: 100% P 139,3 ppm (tolueno-d8).
- 30 Resultado de la determinación doble de cloro según Wickbold: 65/65 mg/kg (ppm)
- 35 Para la precisión se analizaron los índices de cloro en una determinación doble.
- 40 b) Tolueno-DMAB/acetonitrilo
- 45 En un matraz Schlenk de 2 l sin trazas de aire y de agua se calentaron 115,6 g de ligando bruto (**XI**) con un índice de cloro de partida del 5,7% en peso en 460 ml de tolueno desgasificado y 100 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano con agitación hasta 105°C y se agitó aproximadamente 10 min a esta temperatura.
- 50 Para el procesamiento adicional se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró a través de una frita.
- 55 Entonces se concentró el filtrado obtenido por medio de presión reducida hasta sequedad. A continuación, se mezcló el sólido obtenido con 290 ml de acetonitrilo desgasificado, se agitó 15 min a 78°C, se enfrió de nuevo hasta temperatura ambiente y se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Por la mañana se separó por filtrado el sólido, se lavó adicionalmente con 50 ml de acetonitrilo desgasificado, se secó. El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 61,8%.
- 60 Resultado de RMN: 100% P 139,3 ppm (tolueno-d8).
- 65 Resultado de la determinación doble de cloro según Wickbold: 75/80 mg/kg (ppm)
- 70 c) Tolueno-DMAB/acetonitrilo
- 75 En un matraz Schlenk de 2 l sin trazas de aire y de agua se calentaron 189,6 g de ligando bruto (**XI**) con un índice de cloro de partida del 1,1% en peso en 760 ml de tolueno desgasificado y 165 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano con agitación hasta 105°C y se agitó aproximadamente durante 10 min a esta temperatura.
- 80 Para el procesamiento adicional se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró a través de una frita.
- 85 Entonces se concentró el filtrado obtenido por medio de presión reducida hasta sequedad, se mezcló con 475 ml de acetonitrilo desgasificado, se agitó durante 15 min a 75°C y entonces se enfrió durante la noche con agitación de nuevo hasta temperatura ambiente. Por la mañana se separó por filtrado el sólido, se lavó adicionalmente con 50 ml de acetonitrilo desgasificado, se secó.
- 90 El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 86% (160 g).
- 95 Resultado de RMN: 100% P 139,3 ppm (tolueno-d8).
- 100 Resultado de cloro según Wickbold: <10 mg/kg (ppm)
- d) Procesamiento por medio de tolueno/metanol/trietanolamina (ejemplo comparativo)

En un matraz Schlenk de 100 ml sin trazas de aire y de agua se pesaron 10,06 g (**XI**) con un índice de cloro de partida del 1,1% en peso y se mezclaron con 45 ml de tolueno desgasificado. Esta suspensión se calentó hasta 102°C y se dejó agitar durante 20 minutos. A este respecto, la mayor parte se disolvió. Solo pocas partículas eran insolubles. Después se filtró en caliente la disolución ligeramente enturbia y se concentró el filtrado transparente a presión reducida a temperatura ambiente hasta sequedad.

A la mañana siguiente se añadieron 150 ml de metanol desgasificado y 15 ml de trietanolamina desgasificada al sólido del filtrado concentrado y se agitó 3 h. Se produjo una suspensión blanca. A continuación, se separó por filtrado y se secó el sólido.

El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 98% (9,8 g).

Resultado de RMN: 100% P 139,3 ppm (tolueno-d8).

Resultado de cloro según Wickbold: 120 mg/kg (ppm)

Ejemplo 9: Reducción del cloro de (**XV**)

a) Procesamiento por medio de etanol desgasificado + 1% de agua desgasificada + 5% de DMAB desgasificado a 0°C

Para el procesamiento se añadieron al ligando bruto (**XV**) con un índice de cloro de partida del 1,3% en peso con agitación en primer lugar 300 ml de etanol desgasificado y 15 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano desgasificado y se agitó durante 2 h. Después se añadieron 3 ml de agua desmineralizada desgasificada, se enfrió hasta 0°C y se agitó la mezcla durante 2 h. Entonces se separó por filtrado el sólido, se lavó adicionalmente dos veces con 40 ml de etanol desgasificado, frío, y se secó.

Resultado de la determinación doble de cloro según Wickbold: 20/20 mg/kg (ppm)

Rendimiento: 68,01 g corresponden al 68,9%

b) Procesamiento por medio de agua/acetonitrilo/*N,N'*-dimetilaminobutano (10:10:1)

Para el procesamiento adicional se disolvió el ligando bruto (**XV**) con un índice de cloro de partida del 1,3% en peso con agitación en 40 ml de ACN desgasificado y 4 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano desgasificado (5%). A continuación se agitó durante la noche a TA. Tras aproximadamente 1 h pudieron observarse las primeras precipitaciones. Por la mañana se añadieron a la mezcla 40 ml de agua desmineralizada desgasificada. La mezcla se agitó durante 30 min. A continuación se separó por filtrado el sólido, se lavó adicionalmente con poca agua desgasificada y se secó.

Resultado de la determinación doble de cloro según Wickbold: 50/55 mg/kg (ppm)

Rendimiento 16,6 g corresponden al 64,02%

Tabla 1: Índices de cloro

	1 ^{er} disolvente	1 ^a base	2 ^o disolvente	2 ^a base	Índice de cloro, valor medio [ppm]
8a)	tolueno	DMAB	acetonitrilo	DMAB	65
8b)	tolueno	DMAB	acetonitrilo		77,5
8c)	tolueno	DMAB	acetonitrilo		< 10
8d)*	tolueno		metanol	trietanolamina	120
9a)	etanol	DMAB	H ₂ O		20
9b)	acetonitrilo	DMAB	H ₂ O		52,5

* ejemplo comparativo

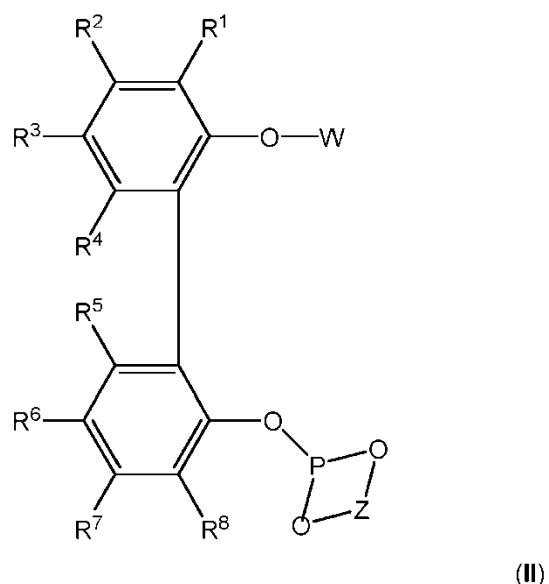
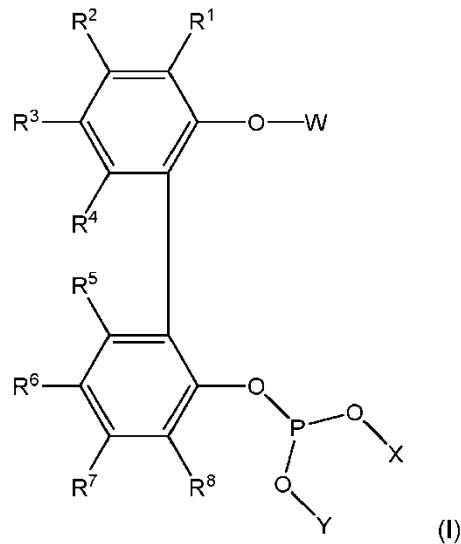
DMAB: dimetilaminobutano

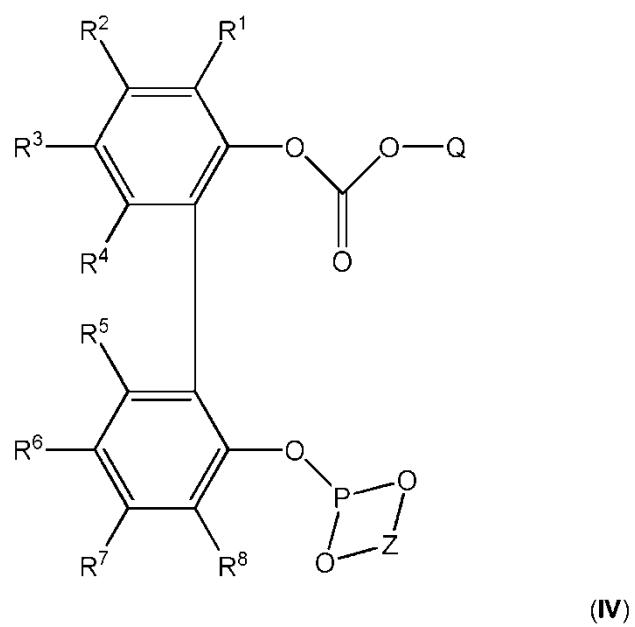
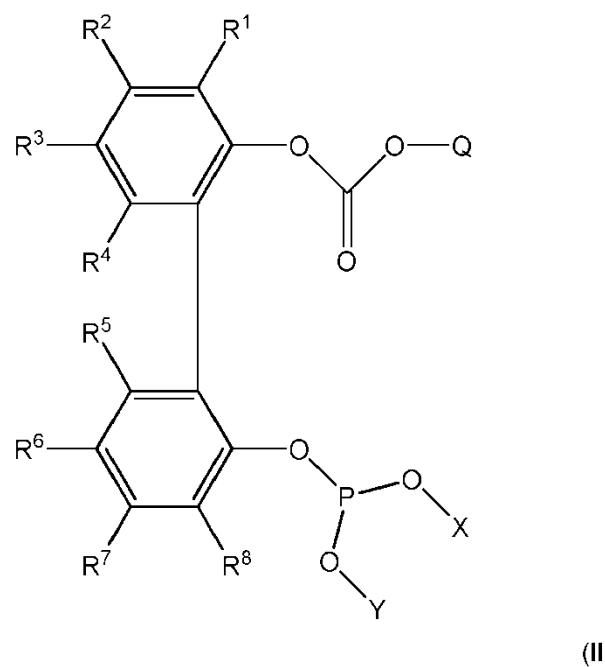
Los ejemplos anteriores muestran que mediante la utilización de dimetilaminobutano pudo reducirse el calor de cloro hasta un valor de menos de 100 ppm.

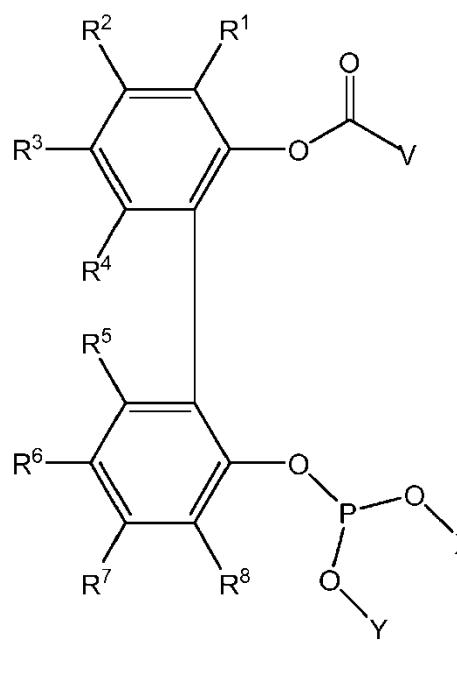
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la reducción del contenido en cloro en un organomonofosfato de una de las fórmulas generales I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX o X:

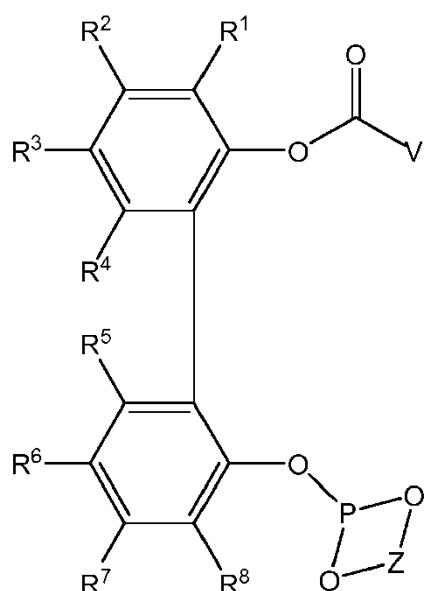
5



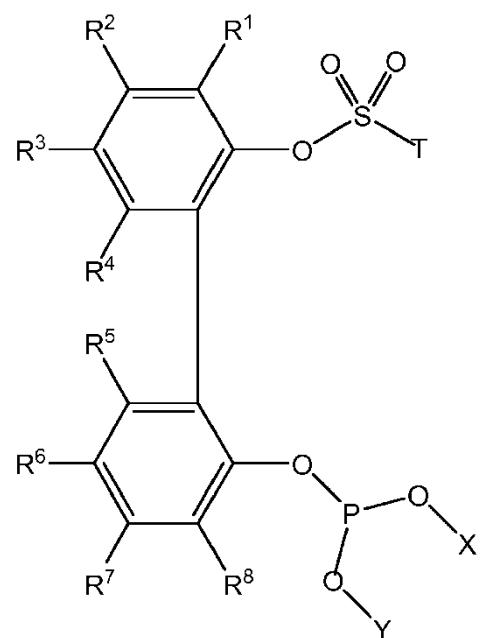




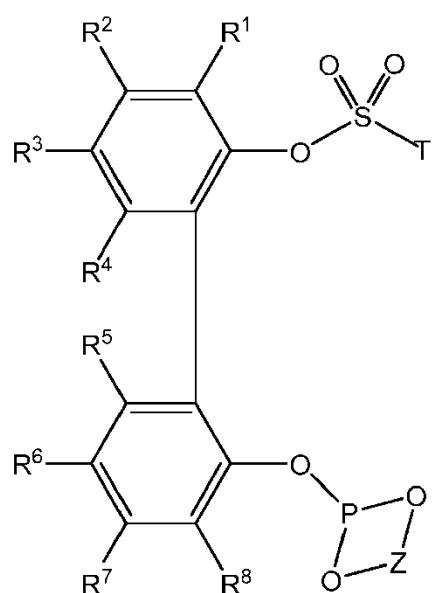
(V)



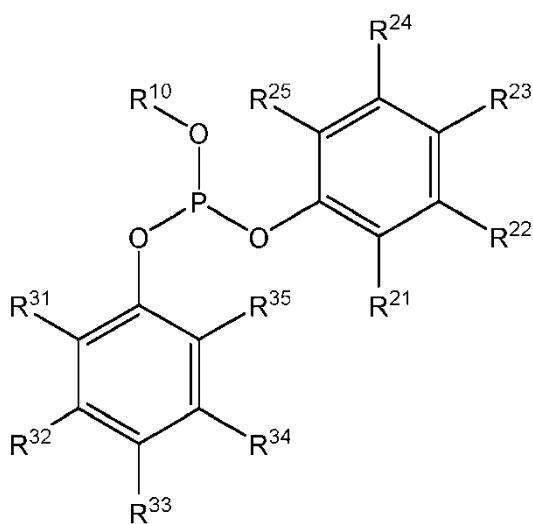
(VI)



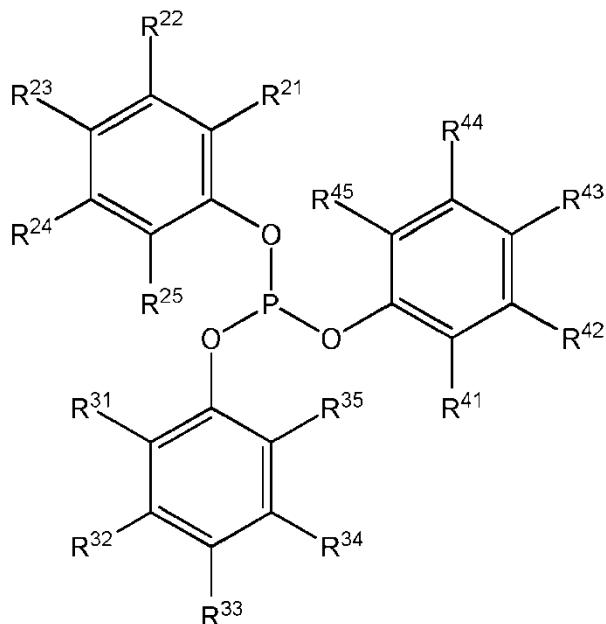
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

5 en las que los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R³¹, R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R⁴¹, R⁴², R⁴³, R⁴⁴, R⁴⁵ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de:

-H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-ariilo (C₆-C₂₀), -ariilo (C₆-C₂₀);

10 y R¹⁰ representa -alquilo (C₁-C₁₂);

y T se selecciona de:

-CH₃, -CF₃, -CH₂C₆H₅;

15 y Q se selecciona de:

-alquil (C₁-C₁₂)-, -C(CH₃)₃;

20 y V se selecciona de:

-CH₂CH₂COCH₃, -C(CH₃)₃, -C₆H₅;

5 y W se selecciona de:

-Me, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂-ciclo-C₃H₅, -CH(CH₃)₂, -ciclo-C₆H₁₁, -C(CH₃)₃, -CH₂C₆H₅, -CH₂C₆H₃-2,4-(CH₃)₂;

10 y X e Y se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de:

-alquilo (C₁-C₁₂), -arilo (C₆-C₂₀), -aril (C₆-C₂₀)-alquilo (C₁-C₁₂), -alquil (C₁-C₁₂)-arilo (C₆-C₂₀);

15 y Z se selecciona de:

-alquil (C₁-C₁₂)-, -aril (C₆-C₂₀)-, -aril (C₆-C₂₀)-aril (C₆-C₂₀)-;

20 y dichos alquil-, cicloalquil- y aril- pueden estar sustituidos;

25 que comprende las etapas de procedimiento:

a) disolver parcial o completamente el organomonofosfato en una primera disolución, que comprende un primer disolvente, que se selecciona de compuestos aromáticos, alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, éter, agua;

comprendiendo la primera disolución dimetilaminobutano o trietilamina o trietanolamina;

c) hacer precipitar el organomonofosfato purificado.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la etapa de procedimiento adicional de:

b) incorporar la primera disolución a una segunda disolución, que comprende un segundo disolvente, que se selecciona de compuestos aromáticos, alcanos C₅-C₁₀, alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, éter, agua.

30 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo la primera disolución dimetilaminobutano.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionándose el primer disolvente de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo, agua.

35 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo el primer disolvente tolueno.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, seleccionándose el segundo disolvente de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dietil éter, glicol, alcanos C₅-C₁₀, agua.

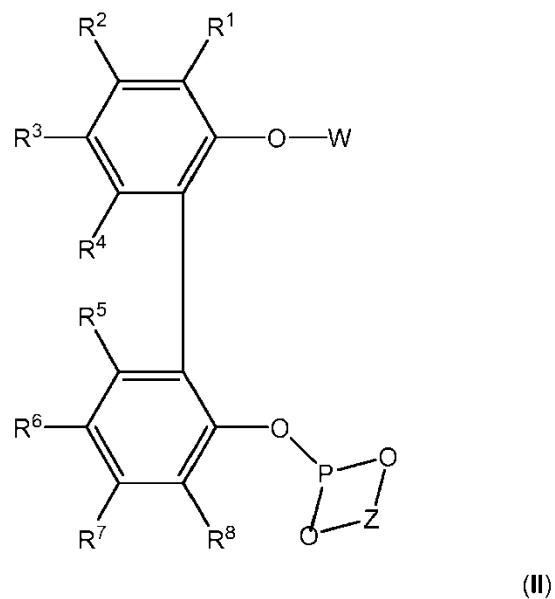
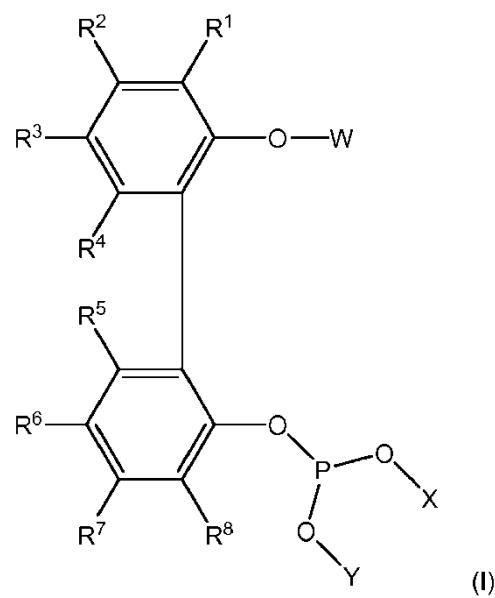
7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, siendo el segundo disolvente acetonitrilo.

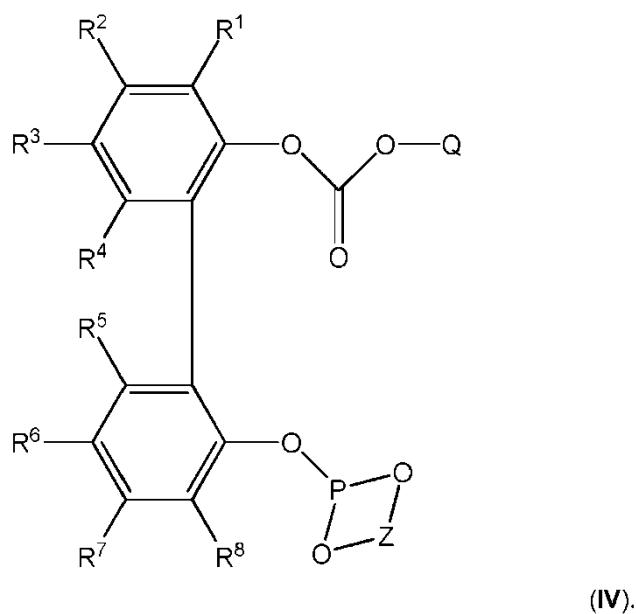
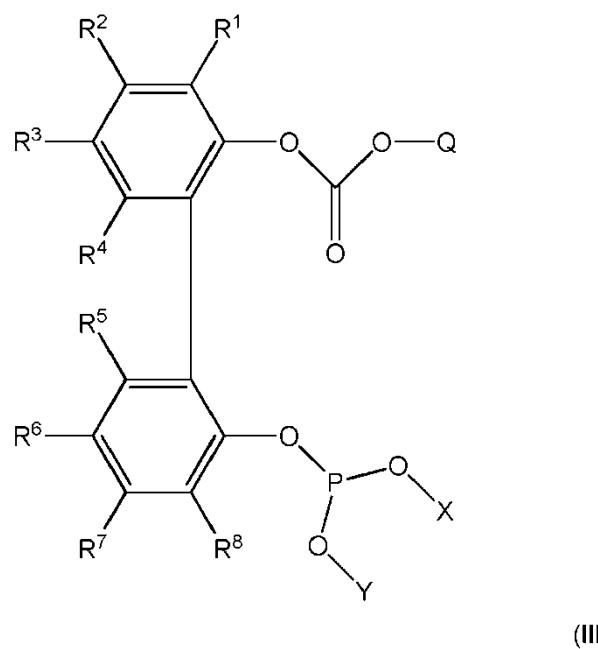
45 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, comprendiendo la segunda disolución dimetilaminobutano o trietilamina.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, disolviéndose en la etapa de procedimiento a) el organomonofosfato completamente en la primera disolución.

50 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, llevándose la segunda disolución hasta una temperatura en el intervalo de desde -10°C hasta 80°C, antes de que en la etapa de procedimiento b) se incorpore la primera disolución a la segunda disolución.

55 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, presentando el organomonofosfato una de las fórmulas generales I, II, III o IV:





5 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11,

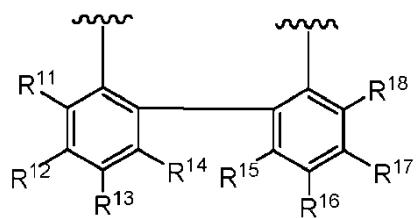
seleccionándose R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ en cada caso independientemente entre sí de: -H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-ariilo (C₆-C₂₀), -ariilo (C₆-C₂₀);

10 y representando W -CH₃;

y representando Q -C(CH₃)₃.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12,

15 representando Z:



y

- 5 seleccionándose R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ en cada caso independientemente entre sí de:

-H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-ariilo (C₆-C₂₀), -ariilo (C₆-C₂₀), -halógeno, -COO-alquilo (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo (C₁-C₁₂), -aril (C₆-C₂₀)-CON[alquilo (C₁-C₁₂)]₂, -CO-alquilo (C₁-C₁₂), -CO-ariilo (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo (C₁-C₁₂)]₂.

10