

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 118**

51 Int. Cl.:

C07F 9/40

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2008 E 08717880 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2139904**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un derivado de ácido alquenilfosfónico**

30 Prioridad:

22.03.2007 EP 07104651

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

09.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BIEL, MARKUS CHRISTIAN;
KESSINGER, ROLAND;
SOMMER, JENS y
BLÜMEL, JANET**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 437 118 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 producción de un derivado de ácido alquenilfosfónico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un derivado de ácido alquenilfosfónico mediante reacción de un derivado de ácido fosfónico con un alquino en presencia de un sistema de catalizador complejo.

Los derivados de ácido vinilfosfónico, en particular ésteres dialquílicos de ácido vinilfosfónico, son importantes como productos previos para la producción de ácidos vinilfosfónicos así como como monómeros para la copolimerización para la producción de adhesivos y plásticos resistentes a la llama.

Para su producción se conocen diferentes procedimientos.

10 Un procedimiento para la producción de diésteres de ácido alquenilfosfónico es la adición de alquinos a diésteres de ácido fosfónico en presencia de un catalizador complejo de paladio. Una ventaja de esta ruta de síntesis es una reacción de adición pura sin formación de cantidades estequiométricas de productos secundarios o de acoplamiento. Una desventaja es el uso del caro catalizador de metal noble.

15 La patente estadounidense 3.673.285 describe la adición de alquinos a diésteres de ácido fosfónico con formación de diésteres de ácido alquenilfosfónico a temperaturas de 130 a 200 °C en presencia de catalizadores complejos de níquel de la serie dicarbonil-bis(trifenilfosfino)-níquel (0), cloruro de bis(tris(hidroximetil)fosfino)-níquel (II), bromuro de bis(tri-n-butilfosfino)-níquel (II) y tetracarbonil-níquel (0). En el caso de la adición de etino a ésteres dietílicos de ácido fosfónico (dietilfosfito), en presencia de bromuro de bis(tri-n-butilfosfino)-níquel (II) se consiguió un rendimiento en éster dietílico de ácido vinilfosfónico del 40 % (ejemplo 15). Desventajas de este procedimiento son un bajo rendimiento de claramente por debajo del 50 % y la elevada temperatura de reacción necesaria de hasta 200 °C, que lleva a una descomposición exotérmica del éster etílico de ácido fosfónico.

20 El documento EP-A1-1 203 773 (BASF *Aktiengesellschaft*) describe un procedimiento para la producción de derivados de ácido alquenilfosfónico mediante reacción de derivados de ácido fosfónico con alquinos en presencia de un sistema de catalizador complejo, usándose un sistema de catalizador complejo, que contiene (a) níquel y (b) una fosfina con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes.

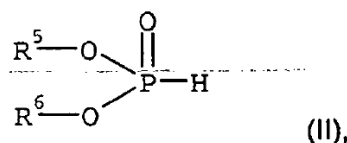
El documento EP-A-1 528 064 describe un procedimiento para la producción de un derivado de ácido alquenilfosfónico mediante reacción de un derivado de ácido fosfónico con un alquino en presencia de un sistema de catalizador complejo, que se caracteriza porque el sistema de catalizador complejo contiene (a) níquel, (b) una fosfina con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes y (c) una fosfina con un átomo de fósforo trivalente.

30 El documento EP-A-1 528 065 (BASF *Aktiengesellschaft*) describe un procedimiento correspondiente en el que la adición del alquino sólo tiene lugar después de que el derivado de ácido fosfónico se pusiera en contacto por lo menos durante un minuto con el sistema de catalizador complejo.

35 Estos procedimientos provocan una mejora del rendimiento y de la selectividad. Sin embargo una mejora adicional del rendimiento y de la selectividad es aún posible y deseada. Mejoras adicionales pueden conseguirse de manera opcional, cuando los derivados de ácido fosfónico técnicos usados en la reacción se purifican previamente, por ejemplo mediante destilación, y se separan productos secundarios, por ejemplo ácidos.

40 Existía el objetivo de hallar un procedimiento para la producción de derivados de ácido alquenilfosfónico, que superara las desventajas del estado de la técnica, que no formara ningún producto de acoplamiento, que permitiera una temperatura de reacción de claramente por debajo de 200 °C, que permita un alto rendimiento de claramente por encima del 50 %, en particular por encima del 75 %, que se arregle sin el uso de un caro catalizador de metal noble y también sin purificación o destilación previa de los derivados de ácido fosfónico.

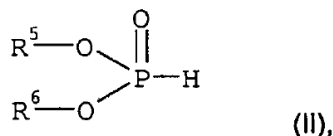
Por consiguiente, se halló el procedimiento para la producción de un derivado de ácido alquenilfosfónico mediante reacción de un derivado de ácido fosfónico, tratándose de un compuesto de fórmula II



45 en la que R⁵ y R⁶ significan en cada caso independientemente entre sí alquilo C₁ a C₁₂, arilo C₆ a C₁₀, aralquilo C₇ a C₁₀ o alcarilo C₇ a C₁₀, con un etino o propino en presencia de un sistema de catalizador complejo y del 0,05 al 5 % en moles, con respecto al derivado de ácido fosfónico, una base, cuyo ácido conjugado tiene un valor de pKa en dimetilsulfóxido (25 °C, 0,1 MPa) de 11,5 a 20.

Con respecto al derivado de ácido fosfónico.

Los derivados de ácido fosfónico que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención se conocen en general y tienen la fórmula (II)



5 Los restos R⁵ y R⁶ se seleccionan de

* alquilo C₁ a C₁₂, de manera especialmente preferente metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo, 2-metil-2-propilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-octilo, 2-etil-1-hexilo, 1-decilo y 1-dodecilo;

* arilo C₆ a C₁₀, de manera especialmente preferente fenilo;

* aralquilo C₇ a C₁₀, de manera especialmente preferente fenilmetilo; y

10 * alcarilo C₇ a C₁₀, de manera especialmente preferente 2-metilfenilo, 3-metilfenilo y 4-metilfenilo.

En particular en el caso del derivado de ácido fosfónico se trata de un éster dialquílico o diarílico.

De manera muy especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención como derivados de ácido fosfónico se usan los ésteres dimetilicos, los ésteres dietílicos, los ésteres dipropílicos, los ésteres dibutílicos, los ésteres di-(2-etilhexílicos) o los ésteres difenílicos del ácido fosfónico.

15 Con respecto al alquino

Como alquinos se usan etino o propino, de manera muy especialmente preferente etino (acetileno).

Con respecto al sistema de catalizador complejo

El procedimiento se realiza preferentemente en presencia de un complejo de Ni.

En particular en el caso del sistema de catalizador complejo se trata de un complejo de Ni orgánico de fósforo.

20 A este respecto, puede tratarse en particular de complejos orgánicos de fósforo, en los que el níquel es divalente, Ni (II), o se encuentra como átomo de níquel en el estado de oxidación cero [= Ni(0)]. Ni (0). Se prefieren muy especialmente complejos de Ni (0) orgánicos de fósforo.

Los complejos de Ni (0) orgánicos de fósforo de este tipo contienen preferentemente

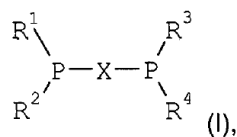
- 25 (a) níquel,
 (b) por lo menos una fosfina con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes y de manera opcional adicionalmente
 (c) por lo menos una fosfina con un átomo de fósforo trivalente

Fosfina (b)

30 En el uso del lenguaje general, las fosfinas con un átomo de fósforo trivalente se denominan monofosfinas, las fosfinas con dos átomos de fósforo trivalentes se denominan difosfinas, las fosfinas con tres átomos de fósforo trivalentes se denominan trifosfinas, etc.

Preferentemente los complejos contienen fosfinas con dos átomos de fósforo trivalentes.

En general, las fosfinas usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes presentan la fórmula general (I)



35 en la que R¹, R², R³ y R⁴ significan en cada caso independientemente entre sí un resto orgánico que contiene carbono y X representa un grupo de puente orgánico que contiene carbono.

Por un resto orgánico que contiene carbono ha de entenderse un resto alifático, aromático o aralifático no sustituido o sustituido con 1 a 30 átomos de carbono. Este resto puede contener uno o varios heteroátomos, tales como por

ejemplo oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo, por ejemplo -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -PR- y/o -PR² y/o estar sustituido con uno o varios grupos funcionales, que contienen por ejemplo oxígeno, nitrógeno, azufre y/o halógeno, tal como por ejemplo por flúor, cloro, bromo, yodo y/o un grupo ciano (en el caso del resto R se trata en este sentido así mismo de un resto orgánico que contiene carbono). Si el resto orgánico que contiene carbono contiene uno o varios heteroátomos, entonces éste puede estar unido también a través de un heteroátomo. Por lo tanto están incluidos por ejemplo también grupos éter, grupos tioéter y grupos amina terciaria. En el caso del resto orgánico que contiene carbono puede tratarse de un resto monovalente o también polivalente, por ejemplo divalente.

Por un grupo de puente orgánico que contiene carbono ha de entenderse un grupo alifático, aromático o aralifático divalente no sustituido o sustituido con 1 a 20 átomos de carbono y de 1 a 10 átomos en la cadena. El grupo de puente orgánico puede contener uno o varios heteroátomos, tales como por ejemplo oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo por ejemplo -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -PR- y/o -PR² y/o estar sustituido con uno o varios grupos funcionales, que contienen por ejemplo oxígeno, nitrógeno, azufre y/o halógeno, tal como por ejemplo por flúor, cloro, bromo, yodo y/o un grupo ciano (en el caso del resto R se trata en este sentido así mismo de un resto orgánico que contiene carbono). Si el grupo de puente orgánico contiene uno o varios heteroátomos, entonces éste puede estar unido también en cada caso a través de un heteroátomo. Por lo tanto están incluidos por ejemplo también grupos éter, grupos tioéter y grupos amina terciaria.

Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una fosfina (I), en la que los restos R¹, R², R³ y R⁴ representan independientemente entre sí

* un resto alquilo no ramificado o ramificado, acíclico o cíclico, no sustituido o sustituido con 1 a 20 átomos de carbono alifáticos, en el que uno o varios de los grupos CH₂ también pueden estar sustituidos con heteroátomos, tales como -O-, o por grupos que contienen heteroátomo, tales como -CO- o -NR-, y en el que uno o varios de los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con sustituyentes, tales como por ejemplo grupos arilo;

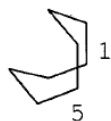
* un resto aromático no sustituido o sustituido con un anillo o dos o tres anillos condensados, en el que uno o varios átomos de anillo pueden estar sustituidos con heteroátomos, tales como a modo de ejemplo nitrógeno, y en el que uno o varios de los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con sustituyentes, tales como por ejemplo grupos alquilo o grupos arilo;

o en el que los restos R¹ junto con R² y/o R³ junto con R⁴ representan

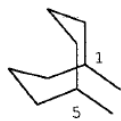
* un grupo alifático, aromático o aralifático sustituido o no sustituido con 3 a 10 átomos en la cadena.

Como ejemplos de los restos monovalentes preferidos R¹, R², R³ y R⁴ se mencionan metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo (sec-propilo), 1-butilo, 2-butilo (sec-butilo), 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-2-butilo (terc-amilo), 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2-metoxi-2-propilo, metoxilo, etoxilo, 1-propoxilo, 2-propoxilo (sec-propoxilo), 1-butoxilo, 2-butoxilo (sec-butoxilo), 2-metil-1-propoxilo (iso-butoxilo), 2-metil-2-propoxilo (terc-butoxilo), 1-pentoxilo, 2-pentoxilo, 3-pentoxilo, 2-metil-2-butoxilo (terc-amoxilo), 1-hexoxilo, 2-hexoxilo, 3-hexoxilo, 2-metil-2-pentoxilo, 3-metil-3-pentoxilo, fenilo, 2-etilfenilo (o-tolilo), 3-metilfenilo (m-tolilo), 4-metilfenilo (p-tolilo), 2,6-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 5-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 2-(1,3,5-triazin)ilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-quinolilo, 8-quinolilo, 1-isoquinolilo y 8-isoquinolilo.

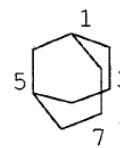
Como ejemplos de los restos divalentes preferidos R¹ junto con R² y/o R³ junto con R⁴ se mencionan 1,4-butileno, 1,4-dimetil-1,4-butileno, 1,1,4,4-tetrametil-1,4-butileno, 1,4-dimetoxi-1,4-butileno, 1,4-dimetil-1,4-dimetoxi-1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,5-dimetil-1,5-pentileno, 1,5-dimetoxi-1,5-pentileno, 1,1,5,5-tetrametil-1,5-pentileno, 1,5-dimetil-1,5-dimetoxi-1,5-pentileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 3-oxa-1,5-dimetil-1,5-pentileno, 3-oxa-1,5-dimetoxi-1,5-pentileno, 3-oxa-1,1,5,5-tetrametil-1,5-pentileno, 3-oxa-1,5-dimetil-1,5-dimetoxi-1,5-pentileno,



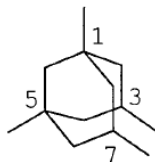
1,5-ciclooctileno,



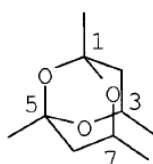
1,5-dimetil-1,5-ciclooctileno,



3,7-biciclo[3.3.1]nonileno,



1,3,5,7-tetrametil-3,7-biciclo[3.3.1]nonileno,



4,8,9-trioxa-1,3,5,7-tetrametil-3,7-biciclo[3.3.1]nonileno.

De manera especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una fosfina (I), en la que R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 significan independientemente entre sí un resto alquilo C_3 a C_{12} no sustituido o sustituido, en el que al átomo de carbono α está unido como máximo un átomo de la serie hidrógeno, flúor, cloro, bromo y yodo; y/o en el que R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 significan independientemente entre sí un resto aromático no sustituido o sustituido con 6 átomos de anillo, en el que uno, dos o tres átomos de anillo pueden estar sustituidos con nitrógeno; y/o en el que R^1 junto con R^2 y/o R^3 junto con R^4 significan un grupo alifático, aromático o aralifático sustituido o no sustituido con 4 a 7 átomos en la cadena y en total no más de 30 átomos de carbono.

En el caso del resto alquilo C_3 a C_{12} no sustituido o sustituido, en el que al átomo de carbono α está unido como máximo un átomo de la serie hidrógeno, flúor, cloro, bromo y yodo, se trata de un denominado resto alquilo ramificado en el átomo de carbono α . Preferentemente, al átomo de carbono α están unidos por lo menos dos átomos de carbono adicionales. En el caso del tercer átomo unido al átomo de carbono α se trata preferentemente de hidrógeno, carbono o de un heteroátomo, tal como por ejemplo oxígeno, nitrógeno o azufre. Como ejemplos preferidos se mencionan 2-propilo (sec-propilo), 2-butilo (sec-butilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 2-metil-2-butilo (terc-amilo) y 2-metoxi-2-propilo.

Como ejemplos preferidos para un resto aromático no sustituido o sustituido con 6 átomos de anillo, en el que uno, dos o tres átomos de anillo pueden estar sustituidos con nitrógeno, se mencionan fenilo, 2-metilfenilo (o-tolilo), 3-metilfenilo (m-tolilo), 4-metilfenilo (p-tolilo), 2,6-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo y 2-piridilo.

Como ejemplos preferidos de los restos divalentes R^1 junto con R^2 y/o R^3 junto con R^4 se mencionan 1,1,4,4-tetrametil-1,4-butileno, 1,4-dimetil-1,4-dimetoxi-1,4-butileno, 1,1,5,5-tetrametil-1,5-pentileno, 1,5-dimetil-1,5-dimetoxi-1,5-pentileno, 1,5-dimetil-1,5-ciclooctileno, 1,3,5,7-tetrametil-3,7-biciclo[3.3.1]nonileno y 4,8,9-trioxa-1,3,5,7-tetrametil-3,7-biciclo[3.3.1]nonileno.

De manera muy especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una fosfina (I), en la que los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan en cada caso un grupo 2-metil-2-propilo (terc-butilo) o un grupo fenilo.

Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una fosfina (I), en la que X representa un grupo alifático, aromático o aralifático sustituido o no sustituido con 1 a 8 átomos, preferentemente de 2 a 4 átomos, en la cadena y en total no más de 20 átomos de carbono. En el caso del grupo mencionado uno o varios de los grupos CH_2 pueden estar sustituidos con heteroátomos, tales como por ejemplo -O-, o por grupos que contienen heteroátomo, tales como por ejemplo -CO- o -NR-, y/o uno o varios de los átomos de anillo aromático pueden estar sustituidos con heteroátomos, tales como por ejemplo nitrógeno.

Como ejemplos del grupo de puente preferido X se mencionan 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno, -O- CH_2CH_2 -O-, -O- $CH_2CH_2CH_2$ -O-, o-fenileno, o-xilileno (= orto- $CH_2-C_6H_4-CH_2$ -) o 2,2'-bifenileno.

De manera especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una fosfina (I), en la que el grupo de puente X representa un grupo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno u o-xilileno.

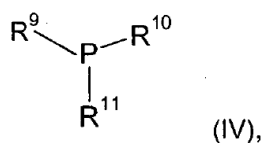
De manera muy especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una fosfina (I), en la que los restos R^1 a R^4 significan en cada caso un grupo 2-metil-2-propilo (terc-butilo) o un grupo fenilo y X representa un grupo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno u o-xilileno. Como ejemplos muy especialmente preferidos se mencionan 1,2-bis(di-terc-butil-fosfino)-etano, 1,2-bis(difenilfosfino)-etano, 1,3-bis(di-terc-butil-fosfino)-propano, 1,3-bis(difenilfosfino)-propano, 1,4-bis(di-terc-butil-fosfino)-butano, 1,4-bis(difenilfosfino)-butano, bis(di-terc-butil-fosfino)-o-xileno y bis(difenilfosfino)-o-xileno, en particular 1,3-bis(di-terc-butil-fosfino)-propano y 1,3-bis(difenilfosfino)-propano.

La síntesis de difosfinas se conoce en general y se describe por ejemplo en L. Brandsma y col., "Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlín 1997, páginas 6 a 9.

Fosfina (c)

Junto a la fosfina (b) anterior con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes, el complejo puede contener de manera opcional adicionalmente por lo menos una fosfina con un átomo de fósforo trivalente (c). En una forma de realización particular el complejo contiene tanto fosfina (b) como fosfina (a).

En general en el caso de la fosfina adicional con un átomo de fósforo trivalente (c) en el sistema de catalizador complejo de Ni se trata de una fosfina de fórmula general (IV)



en la que R^9 , R^{10} , R^{11} significan en cada caso independientemente entre sí un resto orgánico que contiene carbono.

Por un resto orgánico que contiene carbono ha de entenderse un resto alifático, aromático o aralifático no sustituido o sustituido con 1 a 30 átomos de carbono. Este resto puede contener uno o varios heteroátomos, tales como por ejemplo oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo, por ejemplo -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -PR- y/o -PR² y/o estar sustituido con uno o varios grupos funcionales, que contienen por ejemplo oxígeno, nitrógeno, azufre y/o halógeno, tal como por ejemplo por flúor, cloro, bromo, yodo y/o un grupo ciano (en el caso del resto R se trata en este sentido así mismo de un resto orgánico que contiene carbono). Si el resto orgánico que contiene carbono contiene uno o varios heteroátomos, entonces éste puede estar unido también a través de un heteroátomo. Por lo tanto están incluidos por ejemplo también grupos éter, grupos tioéter y grupos amina terciaria. En el caso del resto orgánico que contiene carbono puede tratarse de un resto monovalente o también polivalente, por ejemplo divalente.

Preferentemente R^9 , R^{10} , R^{11} (independientemente de R^{1-4}) representan restos y grupos tal como se definió también anteriormente para R^{1-4} .

De manera muy especialmente preferente R^9 , R^{10} , R^{11} representan un resto cicloalifático y/o aromático C_{3-6} tal como ciclohexilo o fenilo.

En el caso de la fosfina con un átomo de fósforo trivalente (c) en el sistema de catalizador complejo de Ni con fórmula general (IV) se trata, en una forma de realización preferida de trifenilfosfina y/o triciclohexilfosfina.

Producción del complejo

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el sistema de catalizador complejo se produce en general mediante unión de un complejo de Ni (0) y las fosfinas deseadas (b, o b y c), o mediante unión de un compuesto de Ni (II), un agente de reducción y las fosfinas deseadas (b, o b y c).

Dado que también el derivado de ácido fosfónico respectivo puede actuar como agente de reducción, el sistema de catalizador complejo puede obtenerse también mediante unión de un compuesto de Ni (II) y las fosfinas sin agente de reducción adicional.

Como complejos de Ni (0) son adecuados en la realización de la variante mencionada en primer lugar en principio todos los complejos de Ni, que reaccionan en las condiciones de reacción con la fosfina con formación del sistema de catalizador complejo. Como ejemplos de complejos de Ni adecuados se mencionan tetracarbonil-níquel, bis(cicloocta-1,5-dieno)níquel y (ciclododeca-1,5,9-trien)níquel.

Los compuestos de Ni (II) necesarios para la variante mencionada en segundo lugar pueden ser de naturaleza inorgánica, orgánica o mixta. Como ejemplos se mencionan halogenuros de níquel (II) (por ejemplo $NiCl_2$), sulfato de níquel (II), acetilacetato de níquel (II), cloruro de 1,3-bis(difenil-fosfino)-propano-níquel (II), cloruro de hexamin-

- níquel (II), bromuro de níquel (II). Complejos de dietilenglicoldimetil éter, complejos de dimetil-níquel (II) $(\text{CH}_3)_2\text{NiL}_2$ (L = por ejemplo trifenilfosfina, trietilfosfina, tributilfosfina) y complejos de dimetil-níquel (II)- $(\text{CH}_3)_2\text{NiL}$ (L = por ejemplo tetrametiletilendiamina (TMEDA), bis(difenilfosfino)propano, bis(difenilfosfino)butano). Agentes de reducción adecuados son por ejemplo zinc elemental, compuestos de trialkilboro, compuestos de trialkilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio y derivados de ácido fosfónico.
- 5 El sistema de catalizador complejo puede producirse en una etapa separada antes de la verdadera alquienilación del derivado de ácido fosfónico como también *in situ* mediante unión de los mencionados componentes.
- La temperatura durante la producción del sistema de catalizador complejo asciende en general a de 30 a 20 °C, preferentemente de 60 a 110 °C.
- 10 Como disolvente puede usarse en general el derivado de ácido fosfónico, siempre que éste no sea líquido en las condiciones de reacción. Pero también es posible y de manera opcional ventajoso, producir el sistema de catalizador complejo en presencia de un disolvente inerte, adicional. Preferentemente se usan entonces los mismos disolventes que pueden usarse también como disolventes para la reacción de alquienilación y que se describen más adelante.
- 15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa en general una relación molar entre las fosfinas (en el caso de varias fosfinas en suma molar) y el níquel del sistema de catalizador complejo de 0,5 a 6, preferentemente de 1 a 4 y de manera especialmente preferente de 1,5 a 2,5.
- En el caso de complejos tanto con fosfinas (b) como fosfinas (c), la relación en peso de níquel : (fosfina con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes) : (fosfina con un átomo de fósforo trivalente) asciende preferentemente a 1 : (0,5-2) : (1-4), en particular 1 : (1-1,3) : (1,5-2).
- 20 La relación molar entre el níquel del sistema de catalizador complejo y el fósforo del derivado de ácido fosfónico y los productos que se generan de ello asciende en el procedimiento de acuerdo con la invención en general a del 0,01 al 10 %, preferentemente del 0,05 al 5 % y de manera especialmente preferente del 0,05 al 3 %.
- Con respecto a la base
- El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de una base, cuyo ácido conjugado presenta un valor de pKa de 11,5 a 20. El valor pKa indica la acidez y es el logaritmo decimal negativo de constante de acidez.
- 25 El valor de pka indica la acidez y se mide en dimetilsulfóxido a 25 °C, 0,1 MPa.
- En una forma de realización muy particular el valor de pka es de 11,5 a 12,5.
- Preferentemente en el caso de la base se trata de un compuesto de nitrógeno orgánico.
- 30 En el caso de la base se trata en general de un compuesto de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 1000 g/mol, en particular inferior a 500 g/mol.
- De manera especialmente preferente es 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) .
- La base se usa preferentemente en cantidades del 0,1 al 5 % en moles, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,2 al 3 % en moles y de manera muy especialmente preferente en cantidades del 0,5 al 2 % en moles, con respecto al derivado de ácido fosfónico.
- 35 Con respecto a la reacción
- El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse en particular a una temperatura de 0 a 200 °C, preferentemente de 20 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 50 a 120 °C, en particular de 50 a 100 °C.
- 40 Tiene lugar en general a una presión de 0,01 a 5 MPa abs., preferentemente de 0,05 a 2,5 MPa abs., de manera especialmente preferente de 0,05 a 0,14 MPa abs., en particular a presión atmosférica.
- El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse en ausencia de un disolvente adicional ("libre de disolvente") o en presencia de un disolvente inerte. Como disolventes inertes se entienden disolventes que en las condiciones de reacción ajustadas no reaccionan químicamente con los compuestos usados. Disolventes inertes adecuados son por ejemplo tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, N-metil-pirrolidona, N-metil-piperidona, dimetilsulfóxido, tolueno, xileno, glicol éter (tal como por ejemplo 1,2-dimetoxietano (etilenglicoldimetil éter), bis(2-metoxietil)-éter (dietilenglicoldimetil éter), trietilenglicoldimetil éter o tetraetilenglicoldimetil éter), dimetilformamida, dimetilformanilida, clorobenceno y sus mezclas. La adición de un disolvente inerte puede ser ventajosa en el caso de usar derivados de ácido fosfónico de alto peso molecular, viscosos o sólidos en condiciones de reacción.
- 45

De manera opcional es ventajoso realizar el procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de un denominado inhibidor de radicales como aditivo. Como inhibidores de radicales son adecuados en principio los inhibidores técnicamente habituales en general, tales como por ejemplo N,N'-bis(1-metilpropil)-1,4-fenilendiamina, 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol o 1,2-dihidroxibenceno (brenzcatequina). Si se usa un inhibidor de radicales, entonces se ajusta por regla general una relación molar entre el inhibidor de radicales y el fósforo del derivado de ácido fosfónico y los productos que se generan a partir de ello del 0,01 al 10 %, preferentemente del 0,05 al 5 % y de manera especialmente preferente del 0,5 al 3 %.

Se prefiere manera muy especialmente en el procedimiento de acuerdo con la invención la producción de éter dimetilico de ácido etenilfosfónico, éster dietílico de ácido etenilfosfónico, éster di-n-propílico de ácido etenilfosfónico y éster di-n-butílico del ácido etenilfosfónico.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera discontinua, semicontinua o continua.

En una forma de realización a modo de ejemplo para la realización discontinua se añaden conjuntamente las fosfinas, (por ejemplo las dos fosfinas (b, c), en particular las dos fosfinas de acuerdo con las fórmulas I y IV), el complejo de Ni (0) (o el compuesto de Ni (II) y el agente de reducción), el derivado de ácido fosfónico, la base, de manera opcional un disolvente y de manera opcional un inhibidor de radicales, se mezclan y se llevan a las condiciones de reacción. Después de un corto tiempo, en general después de 1 a 60 min, preferentemente de 5 a 30 min, se añade el alquino a la mezcla de reacción llevada a las condiciones de reacción. Después de finalizar la reacción se transfiere la mezcla de reacción al procesamiento preferentemente destilativo y se aísla el derivado de ácido alquenilfosfónico deseado.

En una forma de realización a modo de ejemplo para la realización semicontinua se añaden conjuntamente las fosfinas, (por ejemplo las dos fosfinas (b, c), en particular las dos fosfinas de acuerdo con las fórmulas I y IV), el complejo de Ni (0) (o el compuesto de Ni (II) y el agente de reducción), el derivado de ácido fosfónico, la base, de manera opcional un disolvente y de manera opcional un inhibidor de radicales, se mezclan y se llevan hasta la temperatura de reacción. El alquino se añade ahora de manera continua, preferentemente después de que la mezcla de reacción se ha mantenido durante un corto tiempo, en general de 1 a 60 min, preferentemente de 5 a 30 min, a temperatura de reacción, hasta alcanzarse la cantidad deseada. Es ventajosa la adición del alquino, después de que se añadieran conjuntamente las dos fosfinas (b, c), el complejo de Ni (o el compuesto de Ni (II) y el agente de reducción) y el derivado de ácido fosfónico, se mezclaran y se llevaran a las condiciones de reacción. La alimentación puede tener lugar en forma gaseosa o líquida. En el caso de la adición en forma líquida puede usarse alquilo líquido, puro, o también una disolución en un disolvente. Después de finalizar la alimentación de alquino puede dejarse la mezcla de reacción aún un tiempo adicional en las condiciones de reacción. Después de finalizar la reacción se transfiere la mezcla de reacción al procesamiento preferentemente destilativo y se aísla el derivado de ácido alquenilfosfónico deseado.

En una forma de realización a modo de ejemplo para la realización continua se añaden conjuntamente las fosfinas (por ejemplo las dos fosfinas (b, c), en particular las dos fosfinas de acuerdo con las fórmulas I y IV), el complejo de Ni (o el compuesto de Ni (II) y el agente de reducción), la base, de manera opcional un disolvente y de manera opcional un inhibidor de radicales, se mezclan y se llevan hasta la temperatura de reacción. El derivado de ácido fosfónico y el alquino se añaden ahora de manera continua en la relación deseada. En general, el derivado de ácido fosfónico se añade en forma líquida, de manera opcional disuelto en un disolvente. La alimentación puede tener lugar en forma gaseosa o líquida. En el caso de la adición en forma líquida puede usarse alquilo puro, líquido, o también una disolución en un disolvente. La mezcla de reacción líquida se elimina de manera continua y el derivado de ácido alquenilfosfónico formado se aísla en una etapa posterior, por ejemplo de manera destilativa o extractiva. De manera opcional se separan también productos secundarios de alto punto de ebullición. La mezcla restante, que contiene principalmente derivado de ácido fosfónico sin reaccionar y de manera opcional el disolvente usado, puede recircularse de nuevo de manera opcional.

El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita la producción de derivados de ácido alquenilfosfónico a una temperatura de reacción de preferentemente por debajo de 150 °C sin el uso de un caro catalizador de metal noble en sólo una etapa de síntesis, partiendo de compuestos de partida fácilmente accesibles. Dado que se trata de una reacción de adición muy selectiva, no se forma producto de acoplamiento alguno y sólo una pequeña cantidad de productos secundarios. El procedimiento de acuerdo con la invención permite en el caso de una buena economía de procedimiento, un alto rendimiento de claramente por encima del 50 %, en particular por encima del 75 %, con costes de catalizador reducidos con respecto al documento EP-A1-1 203 773. Rendimientos y selectividades muy altos se consiguen también sin purificación o destilación de los compuestos de partida, en particular del derivado de ácido fosfónico.

A partir de los derivados de ácido alquenilfosfónico obtenidos puede producirse mediante hidrólisis fácilmente el ácido vinilfosfónico.

Los derivados de ácido alquenilfosfónico obtenidos o el ácido vinilfosfónico que se produce a partir de los mismos son adecuados como monómeros para la producción de polímeros que son adecuados por sí mismos para los más diversos usos. Los polímeros de este tipo son especialmente adecuados aglutinantes para pinturas, lacas u otros

recubrimientos protectores, que provocan en particular una protección frente a la corrosión.

Ejemplo

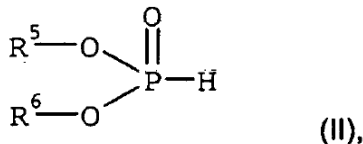
5 En un matraz de tres bocas, dotado de termómetro interior, refrigerador y tubo de introducción de gas se mezclaron 50 g de dimetilfosfito técnico (DMP) con un 0,3 % en moles (con respecto a DMP) de acetato de níquel tetrahidratado, un 0,6 % en moles de dppp (dppp = 1,3-bis-(difenilfosfino)-propano) y un 1 % en moles de DBU, se calentó la disolución de reacción hasta 95 °C y se agitó durante 10 minutos a esta temperatura. Después se introdujo durante 1,5 horas, 8 l/h de acetileno a 100 °C y presión atmosférica en la disolución de reacción. Después del procesamiento destilativo se aisló éster dimetilíco de ácido vinilfosfónico (VPSDME) en un rendimiento del 87 %.

10 El rendimiento en el caso de la hidrofosfonilación de acetileno con dimetilfosfito técnico se determinó con la adición de distintas bases. La evaluación y determinación de las partes en peso en la mezcla de reacción tuvo lugar por medio de cromatografía de gases con el uso de NMP como patrón interno. Todas las bases se usaron en una cantidad del 1 % en moles con respecto a dimetilfosfito.

Nº	Rendimiento	Base	Valor de pKa del ácido conjugado
1	87	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU)	12
2 *	78	metilimidazol	7,2
3 *	55	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano	8,93
4 *	49	imidazol	6,95
5 *	47	piridin-2-carboxialdehído	6,5
6 *	39	bencilamina	9,36
7 *	35	piperidina	11,12
8 *	22	sin aditivos	-
9 *	21	anilina	3,6
10 *	14	pirazol	2,5
11 *	9	pirrol	-9
12 *	6	tetrazol como disolución en acetonitrilo	4,9
13 *	1	piridina	5,06
* Ejemplos de comparación			

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un derivado de ácido alquenilfosfónico mediante reacción de un derivado de ácido fosfónico, tratándose de un compuesto de fórmula II



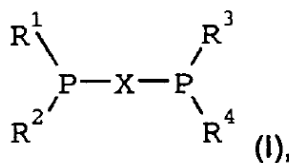
5 en la que R⁵ y R⁶ significan en cada caso independientemente entre sí alquilo C₁ a C₁₂, arilo C₆ a C₁₀, aralquilo C₇ a C₁₀ o alcarilo C₇ a C₁₀, con un etino o propino en presencia de un sistema de catalizador complejo y del 0,05 al 5 % en moles, con respecto al derivado de ácido fosfónico, una base, cuyo ácido conjugado tiene un valor de pKa en dimetilsulfóxido (25 °C, 0,1 MPa) de 11,5 a 20.

10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del derivado de ácido fosfónico se trata de los ésteres dimetílicos, los ésteres dietílicos, los ésteres dipropílicos, los ésteres dibutílicos, los ésteres di-(2-etilhexílicos) o los ésteres difenílicos del ácido fosfónico.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el sistema de catalizador complejo contiene

15 (a) níquel,
(b) por lo menos una fosfina con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes y dado el caso adicionalmente
(c) por lo menos una fosfina con un átomo de fósforo trivalente.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** en el caso de la fosfina con por lo menos dos átomos de fósforo trivalentes (b) se trata de una fosfina de fórmula general (I)

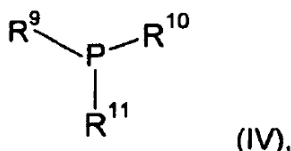


20 en la que R¹, R², R³ y R⁴ significan en cada caso independientemente entre sí un resto orgánico que contiene carbono y X representa un grupo de puente orgánico que contiene carbono.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** en el caso de la fosfina (I) X representa un grupo alifático, aromático o aralifático sustituido o no sustituido con 1 a 8 átomos en la cadena y en total no más de 20 átomos de carbono.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizado porque** en el caso de la fosfina (I) R¹ a R⁴ significan en cada caso un grupo 2-metil-2-propilo o en cada caso un grupo fenilo y X representa un grupo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno u o-xilileno.

30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** en el caso de la fosfina con un átomo de fósforo trivalente (c) se trata de una fosfina de fórmula general (IV)



en la que R⁹, R¹⁰ y R¹¹ significan en cada caso independientemente entre sí un resto orgánico que contiene carbono.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** en el caso de la fosfina (IV) R⁹, R¹⁰ y/o R¹¹ significan independientemente entre sí un resto alquilo C₃ a C₁₂ no sustituido o sustituido, en el que al átomo de carbono α está unido como máximo un átomo de la serie de hidrógeno, flúor, cloro, bromo y yodo;
y/o R⁹, R¹⁰ y/o R¹¹ significan independientemente entre sí un resto aromático no sustituido o sustituido con 6 átomos de anillo, en el que uno, dos o tres átomos de anillo pueden estar sustituidos con nitrógeno;
y/o R⁹ junto con R¹⁰ significan un grupo alifático, aromático o aralifático sustituido o no sustituido con 4 a 7 átomos en la cadena y en total no más de 30 átomos de carbono.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se usa del 0,01 al 10 % en moles de níquel del sistema de catalizador complejo, con respecto al derivado de ácido fosfónico que ha de hacerse reaccionar.
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en el caso de la base se trata de un compuesto de nitrógeno orgánico.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** en el caso de la base se trata de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de un éster dialquílico de ácido vinilfosfónico mediante reacción de un éster dialquílico de ácido fosfónico correspondiente con acetileno.