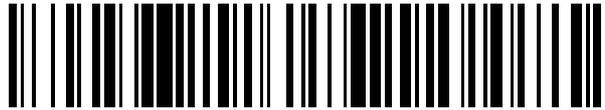


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 366**

51 Int. Cl.:

C07F 9/141 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010 E 10724389 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2435447**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de dialquil fosfitos**

30 Prioridad:

28.05.2009 EP 09161393

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

02.06.2014

73 Titular/es:

**STRAITMARK HOLDING AG (100.0%)
Bundesplatz 1
6300 Zug, CH**

72 Inventor/es:

**NOTTÉ, PATRICK y
DEVAUX, ALBERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 464 366 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 de fabricación de dialquil fosfitos

5 La invención se refiere a un procedimiento beneficioso de fabricación de dialquil fosfitos partiendo de componentes P-O que contienen de 1 a 6 enlaces P-O-P en la molécula que comprende las etapas de hacer reaccionar una mezcla de un alcohol y el P-O, en relaciones molares definidas específicamente, con trialquil fosfito (TAP) en el que el nivel de trialquil fosfito necesario para la conversión está relacionado con el número de enlaces P-O-P en el componente P-O. El P-O se añade, simultáneamente o por separado al TAP, a un medio de reacción que comprende el alcohol y se hace reaccionar, seguido por la recuperación del dialquil fosfito formado de una manera conocida *per se*. En una ejecución preferida, el P-O está representado por P_4O_6 líquido y compuestos que tienen entre 2 y 6 enlaces P-O-P.

15 Los dialquil fosfitos se conocen desde hace tiempo y su importancia como compuestos intermedios, entre otros, para la síntesis de compuestos deseables ha sido establecida en consecuencia. Se han investigado una gran variedad de enfoques para la fabricación de dialquil fosfitos. El documento CN 101250199 se refiere a un procedimiento para la fabricación de diisopropil fosfito a partir de PCl_3 e isopropanol. El documento DE 4121696 describe un procedimiento para la fabricación de dialquil fosfitos. El tratamiento de metil y dimetil fosfito con anhídrido acético y metanol en benceno ha dado lugar a un producto que contiene un nivel elevado de dimetil fosfito. Varias publicaciones, HU 207334, HU 199149 y HU 196817, desvelan un procedimiento para la fabricación de dialquil fosfitos partiendo de PCl_3 .

20 El documento DD 108755 describe la reacción de vapor de P_4O_6 y vapor de metanol para así producir una mezcla de monoéster líquido y diéster gaseoso.

25 El documento de Estados Unidos 4.342.709 describe un procedimiento de producción de dietil fosfitos mediante hacer reaccionar un exceso de trietil fosfito con ácido fosforoso. El reactivo de trietilo normalmente se añade en un exceso del 7-10 % por encima de las necesidades estequiométricas. El procedimiento comienza con un ácido fosforoso estrictamente anhidro. Para evitar los problemas relacionados con la absorción de agua, el ácido fosforoso se añade con purga de gas inerte. El documento DD 128755 describe un procedimiento continuo de fabricación de dialquil fosfitos partiendo de tricloruro de fósforo y alcoholes alifáticos en presencia de un disolvente inerte. El documento DOS 1. 668.031 se refiere a la fabricación, con un alto rendimiento y pureza, de dialquil fosfitos partiendo de alcoholes primarios o secundarios, lineales o ramificados, que tienen al menos 5 átomos de carbono, con ácido fosforoso en un exceso de al menos el 45 %.

30 El documento DD 116457 se refiere a un procedimiento continuo para la fabricación de mono y dialquil fosfitos mediante hacer reaccionar una mezcla de alcohol y alquil fosfito o una mezcla de mono y dialquil fosfitos a cuya mezcla se le añade óxido de P (III) de grado técnico que contiene fósforo elemental, al tiempo que se purga con nitrógeno técnico seguido de separación por destilación de los mono y dialquil fosfitos formados. El documento DD 108755 divulga un procedimiento para la fabricación continua de mezclas de mono y dialquil fosfitos haciendo reaccionar P_4O_6 con alcoholes en fase gaseosa con altos rendimientos. El documento DD 222596 se refiere a un procedimiento para la fabricación de alquil o aril diésteres puros de ácido fosforoso partiendo de una mezcla de mono y diéster fosfitos. Esta mezcla se disuelve en un disolvente orgánico inerte y las especies con el grupo mono se precipitan pasando amoníaco gaseoso a través de la mezcla.

40 El documento de Estados Unidos 5.334.951 describe un procedimiento para la fabricación de diésteres de ácido fosforoso en el que una solución de ácido fosforoso y un disolvente se hacen reaccionar con un exceso de alcohol monohídrico para así producir dihidrocarbilo fosfito. El documento WO 2004/024742 se refiere a un procedimiento para la fabricación conjunta de dietil fosfito y cloruro de etilo en el que se hace reaccionar etanol y tricloruro de fósforo en presencia de un aditivo del grupo de trietil fosfito, dietil fosfito y/o cloruro de etilo.

45 La técnica anterior muestra de manera inequívoca que la tecnología de fabricación de dialquil fosfitos, aunque merece mejoras tecnológicas y económicas considerables, ha permanecido esencialmente estancada durante mucho tiempo, o al menos no ha ofrecido ninguna solución viable para una mejora significativa. La tecnología de la técnica con frecuencia es engorrosa, lenta, poco rentable y no adaptada a las necesidades comerciales actuales y previsibles.

50 Es un objeto principal de esta invención proporcionar un procedimiento mejorado de forma significativa para la fabricación de dialquil fosfitos. Otro objeto adicional de esta invención está dirigido a proporcionar un procedimiento sin cloro mejorado para la fabricación de dialquil fosfitos. Es otro objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de dialquil fosfitos a partir de reactivos distintos a mezclas de mono y dialquil fosfitos, por ejemplo, monoalquil fosfitos puros. Otro objetivo adicional de esta invención es proporcionar una fabricación de dialquil fosfitos en una sola etapa partiendo de P_4O_6 líquido. Otro objeto más del presente documento contempla un procedimiento para la fabricación de dialquil fosfitos de una pureza y selectividad mejoradas acorde con las necesidades imperantes. Otro objeto adicional de la presente invención está dirigido a proporcionar dialquil fosfitos en condiciones económicamente favorables. Otro objeto más de esta invención está dirigido a proporcionar tecnología que pueda servir para la fabricación beneficiosa de ácido fosfonobutano tricarbóxico (PBTC).

El término "porcentaje" o "%" como se usa a lo largo de esta solicitud significa, a menos que se defina de forma diferente, "porcentaje en peso" o "% en peso". El término "ppm" significa "partes por millón". Los términos " P_2O_3 " y " P_4O_6 " se pueden usar indistintamente. El término " P_4O_6 líquido" engloba P_4O_6 puro en estado líquido, P_4O_6 sólido y P_4O_6 gaseoso, preferentemente P_4O_6 líquido. El término "ambiente" con respecto a la presión y la temperatura por lo general significa que normalmente prevalecen las condiciones terrestres a nivel del mar, por ejemplo, la temperatura es de 18 °C a 25 °C aproximadamente y la presión es de 131,6 – 139,6 kPa.

Los objetivos anteriores y otros objetivos ahora se pueden cumplir mediante una nueva disposición de fabricación para convertir óxidos de fósforo en dialquil fosfitos esencialmente puros. De forma más detallada, esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de dialquil fosfitos partiendo de componentes P-O que contienen entre 1 y 6 enlaces P-O-P en la molécula que comprende la etapa de:

a) hacer reaccionar una mezcla de R'OH y el componente P-O, expresada en relaciones molares de R'OH:P-O de al menos 1:1 a 6:1, en las que R' se selecciona entre grupos alquilo que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono en configuración lineal o ramificada; y

- trialquil fosfito, TAP, $(P(OA)_3)$;

en la que A significa grupos alquilo lineales o ramificados que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono; en la que el número mínimo de moles de TAP por átomo de P en la molécula P-O, necesario para el procedimiento (y para la conversión estequiométrica de un mol de dicho P-O a dialquil fosfitos), "z", está determinado por $z = 2n - m$, en la que n es el número de átomos de P en la molécula P-O y m es el número de enlaces P-O-P en la molécula P-O; mediante la adición de P-O, simultáneamente o por separado al TAP, a un medio de reacción que comprende el R'OH; y llevando la mezcla de reacción hasta una temperatura en el intervalo de 40 °C a 180 °C, preferentemente de 70 °C a 150 °C, en particular de 90 °C a 130 °C, durante un periodo de 10 minutos a 10 horas, preferentemente de 15 minutos a 6 horas.

En una ejecución preferida de esta invención, el dialquil fosfito se prepara añadiendo P_4O_6 al medio de reacción simultáneamente o por separado al TAP. El medio de reacción por lo general es el propio alcohol R'OH aunque opcionalmente también se puede usar un disolvente adecuado que sea inerte con respecto a P-O, R'OH y TAP. Los disolventes adecuados preferidos son los siguientes: anisol; fluorobenceno; hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, tetracloroetano, tetracloroetileno; disolventes polares tales como sulfolano, diglima, glima, óxido de difenilo, derivados de polialquilenglicol con grupos OH modificados en sus extremos tales como OR en la que R es un grupo alquilo inferior; hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, ciclohexano; éteres no cíclicos como dibutiléter, diisopropiléter, y dipentil éter; éteres cíclicos como tetrahidrofurano y dioxano; hidrocarburos aromáticos como tolueno, xileno; nitrilos orgánicos como acetonitrilo; fluidos de silicio como polimetilfenil siloxano o sus mezclas.

El P_4O_6 puede estar representado por un compuesto esencialmente puro que contiene al menos el 85 %, preferentemente más del 90 %, más preferentemente al menos el 95 % y en una ejecución particular al menos el 97 % del P_4O_6 . Aunque el hexaóxido de tetrafósforo adecuado para su uso dentro del contexto de esta invención se puede fabricar mediante cualquier tecnología conocida, en ejecuciones preferidas el hexaóxido se puede preparar de acuerdo con el procedimiento del documento WO 2009/068636 y/o PCT/EP2009/064988, titulado "Process for the manufacture of P_4O_6 with improved yield". De forma detallada, oxígeno, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, y fósforo líquido o gaseoso se hacen reaccionar en cantidades esencialmente estequiométricas en una unidad de reacción a una temperatura en el intervalo de 1600 a 2000 K, retirando el calor generado por la reacción exotérmica del fósforo y el oxígeno, mientras se mantiene un tiempo de residencia preferido de entre 0,5 y 60 segundos seguido por la inactivación del producto de reacción a una temperatura por debajo de 700 K y refinando el producto de reacción en bruto por destilación. El hexaóxido preparado de esta forma es un producto puro que normalmente contiene al menos el 97 % del óxido. El P_4O_6 producido de esta forma por lo general está representado por un material líquido de alta pureza que contiene niveles particularmente bajos de fósforo elemental, P_4 , preferentemente por debajo de 1000 ppm, expresado con respecto al P_4O_6 que es el 100 %. El tiempo de residencia preferido es de 5 a 30 segundos, más preferentemente de 8 a 30 segundos. El producto de reacción se puede inactivar, en una ejecución preferida, hasta una temperatura por debajo de 350 K.

El término " P_4O_6 líquido" engloba, como se ha señalado, cualquier estado del P_4O_6 . No obstante, se presume que el P_4O_6 que participa en la reacción a una temperatura de entre 40 °C y 180 °C necesariamente es líquido o gaseoso, aunque en la fabricación del medio de reacción se pueden usar, académicamente hablando, especies sólidas.

El componente P-O puede estar representado por P_4O_6 , o sus especies parcialmente hidratadas, que contienen entre 1 y 6 enlaces P-O-P en la molécula. Los ejemplos de especies adecuadas del componente P-O incluyen: ácido pirofosforoso, $H_4P_2O_5$, que contiene un enlace P-O-P; P_4O_6 que contiene seis enlaces P-O-P; y sus especies parcialmente hidratadas que contienen 2, 3, 4 y 5 enlaces P-O-P respectivamente. El P_4O_6 parcialmente hidratado puede dar lugar a productos de hidrólisis que contienen 2, 3, 4 y 5 enlaces P-O-P. Por razones de comodidad y experiencia operativa, el componente P-O preferentemente está representado por P_4O_6 de alta pureza que contiene

niveles muy bajos de impurezas, en particular fósforo elemental, P₄, a un nivel por debajo de 1000 ppm, normalmente por debajo de 500 ppm y preferentemente no superior a 200 ppm, expresado en relación con el P₄O₆ que es el 100 %. El componente P-O puede estar representado por principios uniformes que tienen, por ejemplo, un número uniforme de enlaces P-O-P o por mezclas que tienen una distribución de enlaces P-O-P como puede suceder en especies de P₄O₆ parcialmente hidratadas. Obviamente, en ese caso el número de P-O-P representa un número medio de enlaces P-O-P. También se puede preparar P-O adecuado partiendo de PCl₃ por hidrólisis parcial, o haciendo reaccionar PCl₃ y ácido fosforoso o mediante la reacción de P₄O₆ y ácido fosforoso o por hidrólisis parcial de P₄O₆. El P-O puede estar representado por mezclas/combinaciones de reactivos diferentes, por ejemplo, PCl₃, ácido fosforoso y agua sometidos a la presencia de al menos un enlace P-O-P en la molécula. El nivel de agua a emplear está limitado (en términos molares) a 4 H₂O o inferior por P₄O₆. En caso de que se usen materiales de partida que contienen cloro, por ejemplo, PCl₃ y sus combinaciones, el nivel de cloro se mantendrá por debajo de 1000 ppm, normalmente por debajo de 500 ppm, preferentemente por debajo de 200 ppm, expresado en relación con el material P-O que es el 100 %.

Los trialkil fosfitos, TAP, (P(OA)₃), son materiales muy conocidos, con un buen número de ellos que están disponibles en el mercado o que se pueden preparar de forma rutinaria según las necesidades. Ejemplos de una variedad de especies disponibles en el mercado son los siguientes: tri-metil fosfito; tri-etil fosfito; tri-n-propil fosfito; tri-isopropil fosfito; tri-n-butil fosfito; tri-isobutil fosfito; tri-n-pentil fosfito; tri-t-butil fosfito; tri-2-etilhexil fosfito; tri-octadecil fosfito; tri-n-decil fosfito; tri-n-octil fosfito; tri-n-dodecil fosfito; tri-n-hexil fosfito; tri-(propil-2,2-dimetil) fosfito; y tri-(8-metil nonil) fosfito.

El grupo alquilo, A, en el TAP para su uso en esta invención se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 12 átomos de carbono, en una ejecución particular entre 1 y 8 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes, preferentemente son idénticos. El número mínimo de moles de TAP, por átomo de P en el P-O, necesario para convertir un mol de P-O a dialquil fosfitos, y así, para el procedimiento de la invención, "z" se determina con ayuda de la ecuación:

$$z = 2n - m$$

en la que m es el número de enlaces P-O-P en la molécula P-O y n es el número de átomos de P en esa molécula.

El R'OH está representado por alcoholes que tienen un grupo alquilo R' de entre C₁ y C₂₀, en estructura lineal o ramificada, preferentemente un grupo alquilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono. El R'OH preferentemente se usa en relación al P-O en relaciones molares de R'OH:P-O de al menos 1:1 a 6:1. Las relaciones de R'OH:P-O de 1:1 a 6:1 están relacionadas con el número de enlaces P-O-P en el compuesto P-O. El término "al menos" significa que el nivel de R'OH se puede incrementar hasta, por ejemplo, 8:1 sin afectar de forma perjudicial al sistema. Cualquier exceso de R'OH se puede reciclar de forma rutinaria al sistema y de esta forma no afecta económicamente al procedimiento de la invención. Aunque los grupos alquilo del alcohol, R'OH, y el TAP se pueden modificar de forma independiente a lo largo de los intervalos de la invención, se prefiere usar grupos alquilo idénticos tanto en el R'OH como en el TAP, es decir, R' = A.

la reacción de acuerdo con esta invención se lleva a cabo de una manera conocida de forma rutinaria en el dominio de la tecnología. Como se ilustra en la parte experimental, el procedimiento se puede llevar a cabo combinando los pares de reacción esenciales y calentando la mezcla de reacción hasta una temperatura por lo general dentro del intervalo de 45 °C a 180 °C, más preferentemente de 70 °C a 150 °C, en particular de 90 a 130 °C. La temperatura superior está dirigida a prevenir cualquier descomposición sustancial indebida de los reactivos o de los intermediarios formados en estas reacciones. Se entiende y es bien conocido que la temperatura de descomposición de los pares de reacción y de los intermedios puede variar dependiendo de parámetros físicos, tales como la presión y parámetros cualitativos y cuantitativos de los principios en la mezcla de reacción.

La reacción de la invención se puede llevar a cabo a presión ambiente y, dependiendo de la temperatura de reacción, bajo destilación eliminando así también al vacío el posible exceso de alcohol. La duración de la reacción puede variar desde prácticamente instantánea, por ejemplo, 10 minutos, hasta un periodo prolongado de, por ejemplo, 10 horas. En una configuración del procedimiento, el P-O, el alcohol y el TAP se añaden al reactor seguido por el calentamiento gradual de esta mezcla hasta una temperatura de entre 70 °C y 150 °C. Esta reacción se puede llevar a cabo a presión ambiente, posiblemente a presión reducida, con o sin destilación.

En otra disposición operativa, la reacción se puede llevar a cabo en un recipiente cerrado con acumulación de presión autógena. En este procedimiento, los pares de reacción, como un todo o en partes, se añaden al comienzo al recipiente de reacción. En caso de mezcla parcial, el par de reacción adicional se puede añadir gradualmente, tan pronto como se haya alcanzado la temperatura de reacción eficaz.

En otra secuencia operativa adicional, la reacción se puede llevar a cabo en una disposición combinada de destilación y a presión. Específicamente, el recipiente de reacción que contiene la mezcla reactiva se mantiene a presión ambiente o presión reducida a la temperatura de reacción seleccionada. A continuación la mezcla se puede hacer circular de forma continua a través de un reactor que trabaja en acumulación de presión autógena (principio de autoclave) añadiendo así gradualmente los pares de reacción adicionales según las necesidades. La reacción

esencialmente se completa a presión y la mezcla de reacción abandona el recipiente cerrado y se recircula hacia el reactor donde se puede producir la destilación del alcohol en exceso dependiendo de las variables de reacción, en particular de la temperatura y la presión.

5 Las anteriores variables del procedimiento muestran así que la reacción se puede llevar a cabo mediante una variedad de disposiciones esencialmente complementarias. De esta forma la reacción se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo calentando los reactivos iniciales en un (1) recipiente cerrado con acumulación de presión autógena, o (2) en condiciones de reflujo, o (3) con destilación de los principios no reactivos, a una temperatura preferentemente en el intervalo de entre 70 °C y 150 °C. En una realización particularmente preferida, la reacción se lleva a cabo en un recipiente cerrado a una temperatura en el intervalo de entre 100 °C y 150 °C que coincide en particular con la adición gradual de los principios residuales.

En otro enfoque, la reacción se lleva a cabo como procedimiento continuo, posiblemente con presión autógena, en el que los reactivos se inyectan de manera continua en una mezcla de reacción a una temperatura preferentemente en el intervalo de entre 70 °C y 150 °C.

15 En otra disposición más, el procedimiento puede estar representado por una configuración semi-continua en la que la reacción se lleva a cabo de forma continua mientras que las reacciones preliminares, por ejemplo, entre el P_4O_6 y el alcohol, se pueden realizar en modo discontinuo.

Los productos de reacción dialquil fosfito se pueden recuperar, si fuera necesario, del producto de reacción por medios convencionales que incluyen, en particular, destilación al vacío.

20 Los dialquil fosfitos se pueden usar como intermedios, por ejemplo, para la síntesis beneficiosa de compuestos que se sabe que son difíciles de preparar. A modo de ejemplo, el ácido 2-fosfonobutil-1,2,4-tricarboxílico se puede preparar partiendo de dialquil fosfitos de la forma siguiente:

- 1: hacer reaccionar dimetil fosfito con maleato de metilo; seguido de
- 2: hacer reaccionar el sistema resultante de 1: con metil acrilato en presencia de metóxido sódico; seguido por
- 3: la hidrólisis de los grupos éster formados en 2: con agua en presencia de ácido clorhídrico.

25 Por consiguiente, en un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de ácido 2-fosfonobutil-1,2,4-tricarboxílico preparando dimetil fosfito de acuerdo con el procedimiento de la invención y la conversión posterior del ácido 2-fosfonobutil-1,2,4-tricarboxílico como se ha descrito anteriormente.

La invención se ilustra con los ejemplos siguientes sin limitar la misma por dichos ejemplos.

Ejemplos:

30 Ejemplo 1

Se hizo reaccionar P_4O_6 y metanol para dar una mezcla 1:1 de dimetil fosfito y monometil fosfito. La mezcla, que contiene 7,54 g de dimetil fosfito y 6,59 g de monometil fosfato, y 2,2 g de metanol (0,0685 mol de cada material) se mezcló con 8,47 g (0,0685 mol) de trimetil fosfito y se calentó con agitación en nitrógeno a una temperatura de 95 °C durante 3 horas. El análisis de RMN ^{31}P de la mezcla de reacción en bruto mostraba la presencia del 1,2 % en peso/peso (1,6 % molar) de H_3PO_3 ; el 25,1 % en peso/peso (25,1 % molar de monometil fosfito y el 72,6 % en peso/peso (69,7 % molar) de dimetil fosfito.

Ejemplo 2

40 22 g (0,1 mol) de P_4O_6 calentados a 40 °C se añadieron gota a gota durante 20 minutos a 55,3 g (1,2 mol) de etanol puro con agitación. A continuación, se añadieron 33,23 g (0,2 mol) de trietil fosfito a la mezcla de reacción y la temperatura se incrementó gradualmente con agitación y nitrógeno hasta entre 80 y 85 °C mientras se destilaba el etanol en exceso. Después de 3 horas de calentamiento adicional a 95 °C, el análisis por RMN ^{31}P mostraba el 18,8 % en peso/peso (22,4 % molar) de monoetil fosfito; el 80,2 % en peso/peso (76,3 % molar) de dietil fosfito y el 0,5 % en peso/peso (0,8 % molar) de ácido fosforoso.

Ejemplo 3

45 22 g (0,1 mol) de P_4O_6 calentados a 40 °C se añadieron gota a gota durante 20 minutos a 55,3 g (1,2 mol) de etanol puro con agitación. A continuación, se añadieron 36,6 g (0,22 mol) de trietil fosfito a la mezcla de reacción. Se aplicó calentamiento a la mezcla de reacción con agitación y nitrógeno con incremento gradual de la temperatura de reacción hasta 97 °C durante 6 horas con destilación del etanol en exceso. El análisis por RMN ^{31}P de la mezcla de reacción en bruto mostraba el 18,2 % en peso/peso (21,7 % molar) de monoetil fosfito; el 80,8 % en peso/peso (77 % molar) de dietil fosfito y el 0,5 % en peso/peso (0,8 % molar) de ácido fosforoso.

Ejemplo 4

5 22 g (0,1 mol) de P_4O_6 calentados a 40 °C se añadieron gota a gota durante 20 minutos a 62,7 g (1,34 mol) de etanol puro con agitación. El etanol sin reaccionar se destiló por calentamiento a 95 °C. A 84 °C, se añadieron gota a gota 36,6 g (0,22 mol) de trietil fosfito a la mezcla de reacción que se calentaron adicionalmente a 92-100 °C durante 4 horas. El análisis por RMN ^{31}P y 1H de la mezcla de reacción en bruto mostraba el 6,8 % en peso/peso (8,4 % molar) de monoetil fosfito; el 93,2 % en peso/peso (91,6 % molar) de dietil fosfito.

Ejemplo 5

10 22 g (0,1 mol) de P_4O_6 calentados a 40 °C se añadieron gota a gota durante 20 minutos a 52,9 g (1,65 mol) de metanol seco con agitación. El metanol en exceso se destiló y se añadieron gota a gota 27,5 g (0,22 mol) de trietil fosfito a 80 °C. A continuación la mezcla resultante se calentó a 95 °C durante 3 horas y 30 minutos. El análisis por RMN ^{31}P de la mezcla de reacción en bruto mostraba el 19,4 % en peso/peso (21,7 % molar) de monometil fosfito y el 78,6 % en peso/peso (76,6 % molar) de dimetil fosfito.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de dialquil fosfitos partiendo de un componente P-O que contiene entre 1 y 6 enlaces P-O-P en la molécula que comprende la etapa de:
- 5 a) hacer reaccionar una mezcla de R'OH y el componente P-O, expresada en relaciones molares de R'OH:P-O de al menos 1:1 a 6:1,
- en las que R' se selecciona entre grupos alquilo que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono en configuración lineal o ramificada; y
(P(OA)₃) [trialquil fosfito, TAP],
en la que A significa grupos alquilo lineales o ramificados que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono;
- 10 en la que el número mínimo de moles de TAP por átomo de P en la molécula P-O, necesario para el procedimiento, "z", está determinado por $z = 2n - m$,
en la que
n es el número de átomos de P en P-O y
m es el número de enlaces P-O-P en P-O;
- 15 mediante la adición de P-O, simultáneamente o por separado al TAP, a un medio de reacción que comprende el R'OH; y llevando la mezcla de reacción hasta una temperatura en el intervalo de 40 °C a 180 °C durante un periodo de 10 minutos a 10 horas.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que P-O tiene entre 2 y 6 enlaces P-O-P.
3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el P-O está representado por P₄O₆ líquido.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el P-O se añade al medio de reacción que contiene el R'OH y el TAP.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el P-O contiene menos de 1000 ppm de fósforo elemental, P₄, expresado en relación con P-O que es el 100 %.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los grupos alquilo en el alcohol, R'OH, y el TAP son idénticos.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar de R'OH:P-O está en el intervalo de entre 1:1 y 8:1.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el trialquil fosfito se selecciona del grupo de: tri-metil fosfito; tri-etil fosfito; tri-n-propil fosfito; tri-isopropil fosfito; tri-n-butil fosfito; tri-isobutil fosfito; tri-n-pentil fosfito; tri-t-butil fosfito; tri-2-etilhexil fosfito; tri-n-decil fosfito; tri-n-octil fosfito; tri-n-dodecil fosfito; tri-n-hexil fosfito; tri-(propil-2,2-dimetil) fosfito; y tri-(8-metil nonil) fosfito.
- 30 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el P-O se añade al medio de reacción que contiene agua a un nivel molar de 4 H₂O o inferior por P-O.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los grupos alquilo en el alcohol y el TAP se seleccionan del grupo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.
- 35 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el grupo alquilo en el alcohol tiene entre 1 y 8 átomos de carbono.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la reacción se lleva a cabo durante un periodo de 15 minutos a 6 horas a una temperatura entre 70 °C y 150 °C.
- 40 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el compuesto P-O preparado a partir de PCl₃ contiene menos de 400 ppm de cloro, expresadas en relación del compuesto P-O (100 %).
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el alcohol es metanol y el TAP es P(OCH₃)₃, que además comprende las etapas de:
- 45 b) hacer reaccionar el dimetil fosfito obtenido en la etapa a) con maleato de metilo; seguido por
c) hacer reaccionar el sistema resultante de la etapa b) con metilacrilato en presencia de metóxido sódico; seguido por
d) la hidrólisis de los grupos éster formados en la etapa c) con agua en presencia de ácido clorhídrico,
- para obtener ácido 2-fosfonobutil-1,2,3-tricarboxílico.