

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 461**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2012 PCT/EP2012/077022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098371**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2012 E 12810314 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2797938**

54 Título: **Procedimiento para producir 6-clorodibenzo [d,f][1,3,2]dioxafosfepina**

30 Prioridad:

30.12.2011 EP 11196186

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

14.11.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (20.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE;
BERENS, ULRICH (20.0%);
GANZ, HOLGER (20.0%);
WINDLIN, FRANZ NIKLAUS (20.0%) y
TISHKOV, ALEXANDER (20.0%)**

72 Inventor/es:

**BERENS, ULRICH;
GANZ, HOLGER;
WINDLIN, FRANZ NIKLAUS y
TISHKOV, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 589 461 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 producir 6-clorodibenzo [d,f][1,3,2]dioxafosfepina

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a procedimiento para producir 6-cloro-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (2,2'-bifenilfosforomonocloridito).

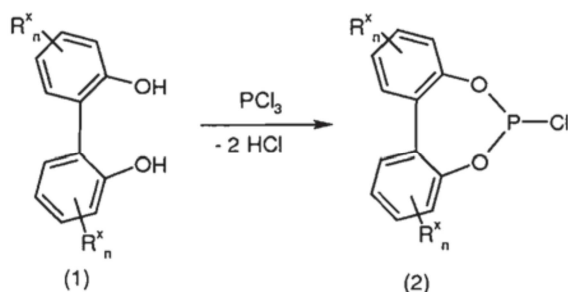
Estado de la técnica

10 Los compuestos orgánicos de difosfito han encontrado una difusión extremadamente amplia, por ejemplo en calidad de ligandos quelantes en la catálisis homogénea, pero también como agentes ignífugos, estabilizantes frente a radiación ultravioleta, etcétera. Determinados complejos de rodio con compuestos quelantes de difosfito han dado buenos resultados como catalizadores para la hidroformilación de olefinas, ya que por una parte presentan alta actividad catalítica y por otra parte conducen de manera preponderante a aldehídos lineales que se prefieren para muchas aplicaciones. Los compuestos orgánicos de difosfito son adecuados además como ligandos para catalizadores que son complejos de metal de transición para la hidrocianación, hidrogenación, carbonilación, hidroacilación, hidroamidación, hidroesterificación, hidrosililación, hidroboración, alcoholólisis, isomerización, 15 alquilación alílica o hidroalquilación.

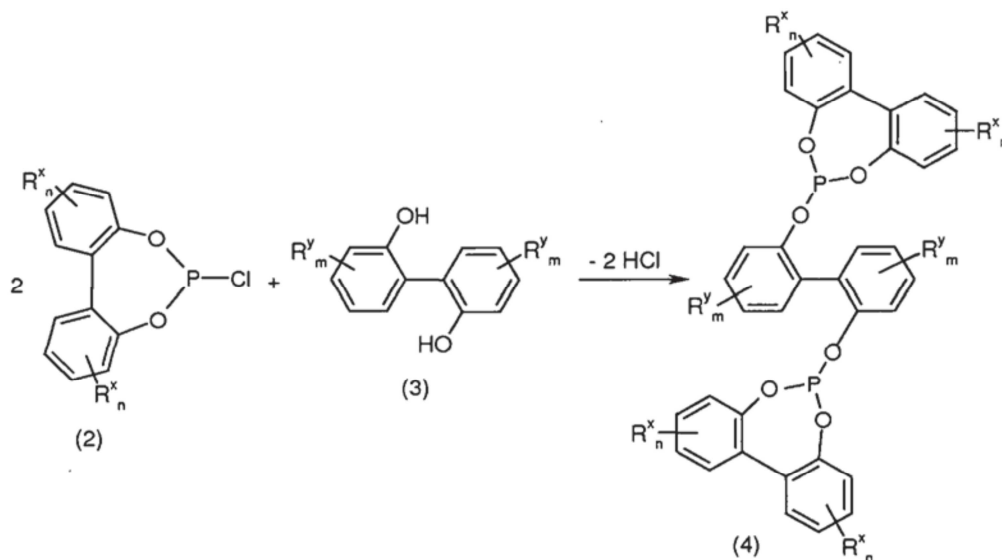
Compuestos de difosfito de este tipo, su preparación y su utilización como ligandos en un procedimiento de hidroformilación se encuentran descritos, por ejemplo, en los documentos EP 0 214 622 A2, EP 0 285 136 A2, US 4,668,651, US 4,748,261, US 4,769,498, US 4,885,401, US 5,235,113, US 5,391,801, US 5,663,403, US 5,728,861, US 6,172,267 y DE 103 60 771 A1.

20 La preparación de difosfitos orgánicos de la fórmula general (4) se efectúa habitualmente mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a) reacción de un compuesto de la fórmula (1) (= primer diol aromático) con tricloruro de fósforo para obtener el fosforocloridito (2)



25 b) reacción del fosforocloridito (2) con un compuesto de la fórmula (3) (= segundo diol aromático) para obtener el difosfito quelante (4)



Los grupos de los difosfitos orgánicos, derivados del primer diol aromático (1) se denominan en lo sucesivo "alas laterales".

5 Los fosforocloriditos de la fórmula (2) y especialmente 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina son, por lo tanto, productos intermedios importantes en la preparación de ligandos para muchos catalizadores homogéneos de metales de transición. Por lo tanto, existe una permanente demanda de procedimientos que hagan posible una preparación de estos compuestos aprovechando los reactivos de modo tan efectivo como sea posible, en rendimientos tan altos como sean posibles y con buena pureza. Debido a la toxicidad y la corrosividad de PCl_3 , existe una demanda de procedimientos que permitan un exceso tan bajo como sea posible del PCl_3 utilizado en la síntesis con el fin de mantener al nivel más bajo posible las corrientes de sustancias que van a manejarse durante la síntesis, el reciclado y la eliminación.

10 Al preparar fosforomonocloriditos y difosfitos quelantes se obtiene halogenuro de hidrógeno en la reacción de condensación de los alcoholes o fenoles utilizados con PCl_3 y el halogenuro de hidrógeno tiene que ser retirado de la mezcla de reacción. Una posibilidad es la neutralización con una base, en cuyo caso muchas veces se utilizan bases nitrogenadas. En este procedimiento tiene que utilizarse una cantidad, al menos estequiométrica, de base respecto del halogenuro de hidrógeno liberado. Con frecuencia también se utiliza la base en exceso. En el caso de las reacciones de condensación, hasta ahora no se había descrito una actividad catalítica de las sales de ácidos halohídricos de las bases nitrogenadas.

15 El documento WO 2003/062171 y el documento WO 2003/062251 describen un procedimiento para separar ácidos de las mezclas de reacción por medio de una base auxiliar que forma una sal con el ácido, la cual es líquida a temperaturas a las cuales el producto de valor no se descompone de manera significativa durante la separación de la sal líquida; y la sal de la base auxiliar forma dos fases líquidas inmiscibles con el producto de valor o la solución del producto de valor en un solvente adecuado. En otras palabras, las sales ácidas de la base auxiliar se comportan como líquidos iónicos que son esencialmente inmiscibles con el propio solvente de reacción. Las bases auxiliares preferidas de este tipo son 1-metilimidazol, 1-n-butimidazol, 2-metilpiridina y 2-etilpiridina. Los procedimientos descritos en los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251 son adecuados, entre otras cosas, para reacciones de fosforilación, tal como la síntesis previamente descrita de fosforocloriditos, así como su reacción con un diol aromático para obtener un compuesto de difosfito quelante. Según la enseñanza de los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251, la base nitrogenada se utiliza en una cantidad al menos estequiométrica respecto del haluro de hidrógeno que se libera.

20 El documento CN 101684130A describe un procedimiento para la preparación de fosfitos quelantes, en el cual para la reacción se emplean el fosforocloridito que forma las alas laterales, como solución en diclorometano y el diol aromático, que sirve de puente entre los dos átomos de fósforo, como una solución en trietilamina o una mezcla de trietilamina/diclorometano. Para producir el fosforocloridito se enseña que se hace reaccionar el diol aromático con 1 a 10 equivalentes de PCl_3 y se retira el PCl_3 excesivo mediante destilación. No se describe el uso de una sal ácida de una base nitrogenada en calidad de catalizador. En los ejemplos concretos de ejecución, se hace reaccionar 2,2'-bifenol con PCl_3 en ausencia de solvente orgánico a 100 °C. La reacción se efectúa de esta manera por debajo del punto de fusión de 2,2'-bifenol, es decir como suspensión del diol en un exceso grande de PCl_3 (proporción molar diol : $\text{PCl}_3 = 1 : 6,1$). Además, en este documento se indica que al utilizar fosforocloridito obtenido de esta manera sin purificar en otro solvente distinto de diclorometano, como por ejemplo tolueno, se obtienen solamente suspensiones turbias debido a las impurezas contenidas. Sin embargo, los inventores de la presente invención pudieron rebatir esto para el procedimiento según la invención descrito a continuación.

25 Los documentos WO 2010/052090 y WO 2010/052091 describen procedimientos para producir 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina, en cuyo caso se adiciona 2,2'-dihidroxibifenilo como material fundido o como suspensión en un solvente inerte a exceso de tricloruro de fósforo en atmósfera de gas inerte y agitando; y los gases resultantes se descargan de la mezcla de reacción y se neutralizan. La desventaja de este procedimiento es que tiene que utilizarse el PCl_3 en un alto exceso molar frente al diol. De esta manera, según la enseñanza general de estos documentos se emplea un exceso de 2 a 25 veces; en los ejemplos de ejecución se usa un exceso de aproximadamente 12 veces. Estos documentos no enseñan la realización de la reacción en presencia de un catalizador.

30 El documento WO 2008/124468 describe una composición de difosfito de calixareno para usarse como ligando en un catalizador de complejo de metal de transición. En el ejemplo 1 (a) se describe la preparación de 2,2'-bifenilofosforocloridito. Después, a temperatura ambiente, se adicionan 3,7 equivalentes de PCl_3 a equivalente de o,o'-bifenildioliol y la suspensión obtenida se calienta a continuación hasta que se da el desarrollo de HCl y a continuación se destila a alto vacío, en cuyo caso se obtiene el fosforocloridito deseado con un rendimiento de 78%. Una desventaja esencial de este procedimiento es que la reacción prácticamente ya no es controlable después de mezclar los reactivos y, por lo tanto, es problemática debido a aspectos de seguridad industrial. En tal caso, la seguridad térmica no representa problema, ya que la reacción es endotérmica; es mayor el riesgo de que a escala de producción pueda fallar el sistema de descarga de HCl, por ejemplo por una velocidad de reacción demasiado alta o por bloqueo, lo cual puede conducir a una acumulación de presión con las consecuencias correspondientes.

Además, se requiere una inversión más alta ya que el depurador de HCl tiene que construirse de mayor tamaño con el fin de controlar cantidades más grandes de HCl por unidad de tiempo, que resulten repentinamente.

5 El documento WO 2010/042313 describe entre otras cosas un procedimiento para producir fosforocloriditos mediante reacción de PCl_3 con un diol aromático en una suspensión que contiene un solvente orgánico y menos de 5% molar, respecto del diol aromático, de una base nitrogenada. Concretamente, en el ejemplo 1 de este documento, se hace reaccionar 2,2'-dihidroxibifenilo, como suspensión en tolueno y en presencia de una cantidad catalítica de piridina a 0 °C, con PCl_3 . Una característica crítica de este procedimiento es que una parte esencial del diol aromático empleado es insoluble en el solvente orgánico. De esta manera, en la fase orgánica para la propia
10 reacción se encuentra disponible un exceso molar más alto de PCl_3 en comparación con el diol, aunque el exceso molar de PCl_3 en total es más bajo. Sin embargo, en este documento también se describe que se presentan subproductos indeseados en el caso de un exceso demasiado bajo de PCl_3 .

15 En el artículo Complexing and catalytic properties of easily available chiral iminofosphite based on bifenil- 2,2-diol" (Russian Chemical Bulletin, Int. Ed., 2004, 53, 814-818) se describe un procedimiento para producir 2,2'-bifenilfosforomonocloridito. En este caso, se hace reaccionar bifenil-2,2-diol como suspensión en tricloruro de fósforo adicionando una cantidad catalítica de N-metilpirrolidona (menos de 1 mol% respecto de la cantidad de bifenil-2,2-diol empleado) en condiciones de reflujo para obtener 2,2'-bifenilfosforocloridito.

En <http://www2.basf.us/diols/bcdiolsnmp.html> (estado del 2015-08-05) se describe N-metilpirrolidona como una base muy débil y como solvente químicamente estable y extremadamente polar. N-metilpirrolidona se emplea por lo tanto como solvente inerte en una gran cantidad de reacciones químicas.

20 El documento WO 2009/120210 y el documento US 2009/0247790, con la misma antigüedad, tienen un contenido de divulgación comparable con el del documento WO 2010/042313. Se describe un procedimiento para producir fosforomonocloriditos, en cuyo caso la reacción de PCl_3 con un diol aromático se efectúa en una solución que contiene menos de 5% molar de una base nitrogenada respecto de los moles del diol aromático, en cuyo caso el HCl formado se saca de la solución de reacción y la reacción se efectúa en condiciones esencialmente isotérmicas. Para
25 la reacción, se carga PCl_3 en una zona de reacción, se alimenta una solución o suspensión del diol en un solvente orgánico a la zona de reacción.

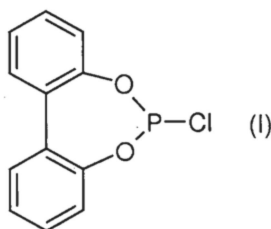
En un artículo de Anschütz et al. (Naturwissenschaften, 1955, 42, 644) se describe el efecto de agua en la reacción de fenoles dihidricos con el cloruro de fósforo.

30 El objeto fundamental de la presente invención es proporcionar un procedimiento sencillo, efectivo y seguro para producir fosforocloriditos. Éste debe permitir la preparación de los fosforocloriditos utilizando de la manera más efectiva posible los materiales de partida con rendimientos tan elevados como sea posible y con buena pureza. En tal caso, el compuesto de fosforocloridito obtenido debe presentar en lo posible una pureza que permita un uso como producto intermedio para producir fosfitos quelantes, sin purificación intermedia complicada.

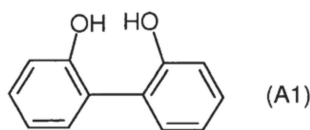
35 De manera sorprendente ahora se ha encontrado que este objeto se logra mediante un procedimiento para producir fosforocloriditos en el cual un diol aromático reacciona con PCl_3 en presencia de una cantidad catalítica de una sal ácida de una base nitrogenada y en ausencia de solventes orgánicos externos. También es sorprendente que se requieran solamente excesos muy bajos de PCl_3 , cuando se adiciona el PCl_3 a un material fundido de 2,2'-dihidroxibifenilo, es decir en condiciones de procedimiento en las cuales el 2,2'-dihidroxibifenilo siempre tiene un exceso superior frente a PCl_3 hasta brevemente antes del final de la reacción. Además, es sorprendente que al
40 adicionar el PCl_3 al espacio gaseoso por encima de la superficie del líquido del material fundido del 2,2'-dihidroxibifenilo, a pesar del punto de ebullición ostensiblemente más bajo del PCl_3 en comparación con la temperatura de fusión del 2,2'-dihidroxibifenilo, prácticamente no ocurre pérdida de PCl_3 por evaporación y arrastre en la corriente del gas de escape.

Resumen de la invención

45 Es objeto de la invención un procedimiento para producir 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (I)



en el cual 2,2'-dihidroxibifenilo (A1)



5 reacciona con PCl_3 en presencia de una cantidad catalítica de una sal ácida de una base nitrogenada, en cuyo caso la sal ácida se deriva de una base nitrogenada que se selecciona entre imidazoles, piridinas, 1H-pirazoles, 4H-pirazoles, 1-pirazolinas, 3-pirazolinas, imidazolinas, tiazoles, oxazoles, 1,2,4-triazoles y 1,2,3-triazoles, respectivamente no sustituidos o sustituidos, y en cuyo caso la reacción se efectúa en ausencia de solventes orgánicos externos.

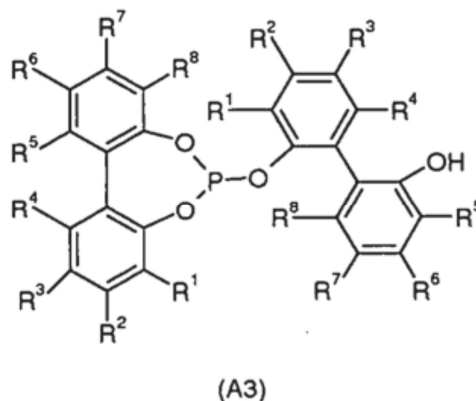
Descripción de la invención

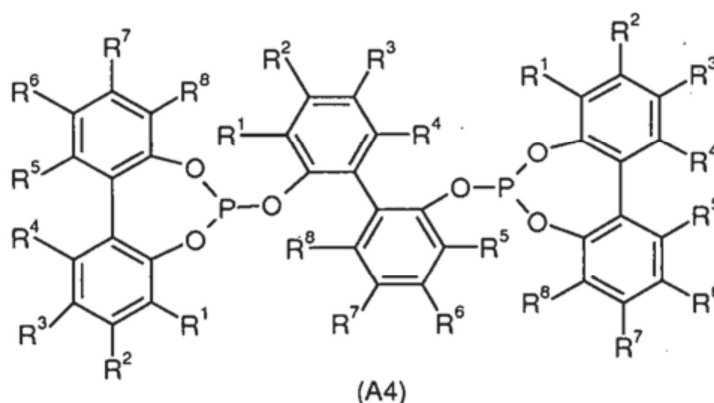
10 En el contexto de la invención, la expresión "solvente orgánico externo" designa componentes efectivos como solventes los cuales son diferentes de los materiales de partida utilizados para producir los fosforocloriditos de la fórmula general (I) y de los catalizadores y de los productos de reacción formados.

15 El producto de la síntesis de 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina se disuelve hasta la transparencia en tolueno (a 40 °C como una solución al 90% y a 20 °C como solución al 50%) y pueden usarse sin tratamiento complejo para producir difosfitos orgánicos. Para evitar malentendidos debe señalarse que la producción de una solución en tolueno de (I) sirve solamente para proporcionar (I) para las reacciones subsiguientes y no representa una etapa de tratamiento o de purificación.

El procedimiento según la invención tiene las siguientes ventajas:

- se hace posible la producción de 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (1) en altos rendimientos y buenas selectividades.
- La clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina se obtiene con alta pureza.
- 20 - El procedimiento, en comparación con los procedimientos conocidos del estado de la técnica, necesita el exceso más pequeño de PCl_3 para la síntesis de los fosforocloriditos. Debido a la toxicidad y corrosividad de PCl_3 esto es particularmente ventajoso ya que pueden mantenerse pequeñas las corrientes de PCl_3 que van a manejarse durante la síntesis, reciclaje y eliminación.
- 25 - Ya que no se emplean solventes orgánicos volátiles, se suprime el problema de la combustión de los vapores de estos solventes antes de la separación del HCl formado durante la reacción de condensación lavando con una base.
- Las sales ácidas de las bases nitrogenadas, especialmente clorhidrato de N-metilimidazolio, empleadas como catalizador, son adecuadas para la reacción de PCl_3 con dioles aromáticos que presentan un contenido determinado de agua residual (hasta aproximadamente 0,3 % en peso, respecto de la cantidad total del diol empleado). Por lo tanto, se producen un gasto más bajo para el secamiento del diol y su almacenamiento y su uso en condiciones anhidras.
- 30 - De manera sorprendente, al producir los fosforocloriditos (I) dosificando el PCl_3 al diol cargado previamente (A1) en el producto de reacción, tanto el producto intermedio (A3) como también el producto secundario no deseado (A4) se encuentran en el producto final solamente en trazas < 2 %.





De acuerdo con la invención, la reacción del diol (A1) con PCl_3 se efectúa en presencia de una cantidad catalítica de una sal ácida de una base nitrogenada.

5 La sal ácida se deriva de una base nitrogenada que se selecciona entre imidazoles, piridinas, 1H-pirazoles, 1-pirazolinas, 3-pirazolinas, imidazolinas, tiazoles, oxazoles, 1,2,4-triazoles o 1,2,3-triazolen, respectivamente no sustituidos o sustituidos.

La sal ácida se deriva de manera particularmente preferida de una base nitrogenada seleccionada entre imidazoles o piridinas, no sustituidos o sustituidos respectivamente.

10 Como bases nitrogenadas particularmente se prefieren 3-clorpiridina, 4-dimetilaminopiridina, 2-metilpiridina (α -picolina), 3-metilpiridina (β -picolina), 4-metilpiridina (γ -Picolin), 2-etilpiridina, 2-etil-6-metilpiridina, quinolina, isoquinolina, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-(n-butil)imidazol, 1,4,5-trimetilimidazol, 1,4-dimetilimidazol, imidazol, 2-metilimidazol, 1-butil-2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 1-(n-pentil)imidazol, 1-(n-hexil)imidazol, 1-(n-octil)imidazol, 1-(2'-aminoetil)-imidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-etilimidazol, 1-(2'-cianoetil)-imidazol y benzotriazol.

15 Principalmente, la sal ácida se deriva de una base nitrogenada seleccionada entre 1-(alquilo de C_1 - C_4)imidazoles, 2-(alquilo de C_1 - C_4)piridinas, 3-(alquilo de C_1 - C_4) piridinas, o 4-(alquilo de C_1 - C_4) piridinas.

La sal ácida se deriva especialmente de una base nitrogenada que se selecciona entre 1-metilimidazol, 1-(n-butil)imidazol, 2-metilpiridina y 2-etilpiridina.

20 Los ácidos con los cuales las bases nitrogenadas pueden formar sales son, por ejemplo, ácido clorhídrico (HCl), ácido bromhídrico (HBr), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , con la formación de sulfatos o hidrosulfatos), ácido metilsulfúrico ($\text{HO}(\text{SO}_2)\text{OCH}_3$), ácido etilsulfúrico ($\text{HO}(\text{SO}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$), ácido fosfórico (H_3PO_4 , con la formación de fosfatos, hidrofosfatos o dihidrofosfatos), ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido benzoico, ácido 2,4,6-trimetilbenzoico, ácido mandélico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, o ácido trifluorometanosulfónico. Ácidos preferidos con los cuales las sales pueden formar bases de son, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido 2,4,6-trimetilbenzoico y ácido trifluorometansulfónico. Principalmente se prefiere ácido clorhídrico.

25

En el procedimiento de la invención, como sal ácida de una base nitrogenada especialmente se emplea clorhidrato de N-metilimidazol.

La cantidad empleada de sal ácida de la base nitrogenada es preferiblemente de 0,01 a 5% molar, particularmente preferible de 0,05 a 2% molar, principalmente de 0,1 a 1% molar, respecto de la cantidad molar de diol (A1).

30 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la reacción del diol (A1) con PCl_3 se efectúa sin adición de bases nitrogenadas libres. La preparación de los fosforocloriditos de la fórmula general (I) se efectúa, por lo tanto, de acuerdo con el procedimiento de la invención, no como se describe en los documentos WO 03/062171 y WO 03/062251. Es decir, de acuerdo con el procedimiento de la invención, la separación del cloruro de hidrógeno que se libera durante la reacción no se efectúa por medio de una base auxiliar que forma una sal con cloruro de hidrógeno la cual es líquida a temperaturas a las cuales los fosforocloriditos de la fórmula general (I) no se descomponen de manera significativa y que forma dos fases líquidas inmiscibles con los fosforocloriditos de la fórmula general (I) o una solución de los mismos en un solvente adecuado.

35

La proporción molar del PCl_3 adicionado sucesivamente a la cantidad empleada de diol (A1) al final de la reacción es de más de 1 : 1, preferiblemente de al menos 1,1 : 1, principalmente de al menos 1,2 : 1.

La proporción molar del PCl_3 adicionado de modo sucesivo a la cantidad empleada de diol (A1) al final de la reacción es a lo sumo preferiblemente de 2,5 : 1, particularmente preferible a lo sumo de 2 : 1, principalmente a lo sumo de 1,8 : 1, especialmente de máximo 1,6 : 1, más especialmente de máximo 1,4 : 1.

5 Tal como se mencionó, el procedimiento de la invención habilita la producción de 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (I) solamente con un pequeño exceso de PCl_3 .

La reacción se efectúa preferiblemente a una temperatura en un intervalo de 20 a 250 °C, particularmente preferible 50 a 200 °C.

En una modalidad especial del procedimiento de la invención para producir los fosforocloriditos de la fórmula general (I), para la reacción el diol (A1) se emplea como material fundido.

10 Para proporcionar un material fundido, el diol (A1) se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión, en cuyo caso el diol pasa a estado líquido. Si el diol (A1) se usa en calidad técnica con impurezas que disminuyen el punto de fusión, el punto de fusión también puede encontrarse por debajo de aquel del compuesto puro. El 2,2'-dihidroxibifenilo puro se funde entre 108 °C y 110 °C.

En una modalidad especial del procedimiento de la invención, el PCl_3 se adiciona a material fundido del diol (A1).

15 La adición del PCl_3 se efectúa preferiblemente en el espacio por encima del material fundido del diol (A1). Para esto pueden emplearse un dispositivo de adición habitual cuya abertura de salida termina por encima del material fundido. La adición puede efectuarse en forma de gotas individuales o en forma de chorro. La cantidad de suministro puede controlarse por medio de un dispositivo de dosificación convencional, por ejemplo una válvula, una bomba de dosificación, etc. De esta manera la invención puede realizarse con una dosificación controlada. Al menos las superficies que entran en contacto con el PCl_3 están hechas de un material resistente a la corrosión tal como vidrio, teflón, esmaltes, etc.

20 El punto de ebullición de PCl_3 (76,1 °C a 1013 mbar) se encuentra por debajo del punto de fusión del diol (A1) (108 a 110 °C). Por lo tanto, la reacción se efectúa preferiblemente con una de las siguientes medidas:

- adición del PCl_3 en cantidades suficientemente pequeñas por intervalo de tiempo,

25 - empleo de un dispositivo de refrigeración, por ejemplo un condensador de reflujo, con el fin de separar como un condensado las fracciones evaporadas de PCl_3 y reciclarlas a la zona de reacción.

En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica (1013 mbar), aunque también pueden emplearse presiones superiores o inferiores.

30 En una modalidad especial, la reacción se efectúa en presencia de un gas inerte en condiciones de reacción. Tales gases inertes son, por ejemplo, nitrógeno, argón o helio. En una modalidad adecuada, el medio líquido de reacción es recubierto con el gas inerte. En otra modalidad adecuada, se hace pasar una corriente de gas inerte a través del medio líquido de reacción. La corriente de gas inerte que pasa a través del medio líquido de reacción puede servir en este caso simultáneamente para arrastre del medio de reacción con el fin de retirar más efectivamente el HCl formado. En una modalidad preferida, de la zona de reacción se toma una corriente de gas de escape que se somete a un lavado para retirar el HCl el contenido en la misma. Medios de lavado adecuados son agua y medios acuosos alcalinos de lavado.

40 Si la zona de reacción está conectada con un dispositivo de refrigeración, por ejemplo un condensador de reflujo, con el fin de evitar pérdidas de PCl_3 por evaporación, la corriente de gas de escape también se hace pasar, opcionalmente junto con al menos un gas inerte, preferiblemente primero a través del dispositivo de refrigeración y sólo después a través del lavador de gas de escape.

La reacción se realiza preferiblemente hasta al menos 95 % en peso del diol (A1), particularmente preferible hasta al menos 98 % en peso del diol (A1), hasta convertirse en 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (I).

45 Sí, después de finalizar la reacción, la mezcla de reacción todavía contiene PCl_3 no convertido, éste puede separarse mediante un procedimiento habitual, preferiblemente por destilación. Para separar el PCl_3 por destilación, puede adoptarse una de las siguientes medidas:

- incremento de la temperatura de la mezcla de reacción,

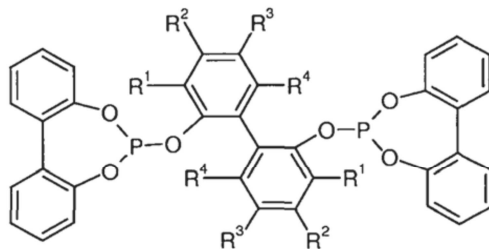
- aplicación de una presión reducida,

- introducción de una corriente de gas inerte a la mezcla de reacción,

- una combinación de al menos dos de estas medidas.

Los fosforocloriditos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención son adecuados de manera particularmente ventajosa para producir difosfitos orgánicos.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir difosfitos orgánicos de la fórmula general (II)



(II)

5

en la cual

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{12} , alcoxi de C_1 - C_{12} , cicloalquilo de C_3 - C_{12} , heterocicloalquilo de C_3 - C_{12} , arilo de C_6 - C_{20} , cloro, bromo, hidroxilo, acilo o alcóxicarbonilo, en cuyo caso dos residuos adyacentes R^1 a R^4 , conjuntamente con los átomos de carbono del núcleo de benceno al cual están unidos, también pueden representar un sistema condensado de anillo con otro anillo de benceno,

10

en cuyo caso el alquilo de C_1 - C_{12} y el alcoxi de C_1 - C_{12} pueden respectivamente no estar sustituidos o estar sustituidos por uno o varios residuos R^a , iguales o diferentes, los cuales se seleccionan entre cicloalquilo de C_3 - C_{12} , heterocicloalquilo de C_3 - C_{12} , arilo de C_6 - C_{20} , flúor, cloro, ciano, acilo o alcóxicarbonilo,

15

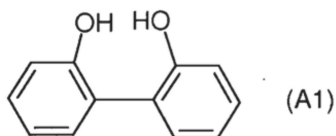
en cuyo caso el grupo cicloalcoxi de C_3 - C_{12} y heterocicloalcoxi de C_3 - C_{12} pueden respectivamente no estar sustituidos o estar sustituidos por uno o varios residuos R^b , iguales o diferentes, que se seleccionan entre alquilo de C_1 - C_{12} , alcoxi de C_1 - C_{12} , cicloalquilo de C_3 - C_{12} , heterocicloalquilo de C_3 - C_{12} , arilo de C_6 - C_{20} , flúor, cloro, bromo, ciano, formilo, acilo o alcóxicarbonilo,

20

en cuyo caso el arilo de C_6 - C_{20} puede respectivamente no estar sustituido o estar sustituido por uno o varios residuos R^c , iguales o diferentes, que se seleccionan entre alquilo de C_1 - C_{12} , alcoxi de C_1 - C_{12} , cicloalquilo de C_3 - C_{12} , heterocicloalquilo de C_3 - C_{12} , arilo de C_6 - C_{20} , flúor, cloro, bromo, ciano, formilo, acilo o alcóxicarbonilo,

en el cual

a) se hace reaccionar 2,2'-dihidroxibifenilo (A1)

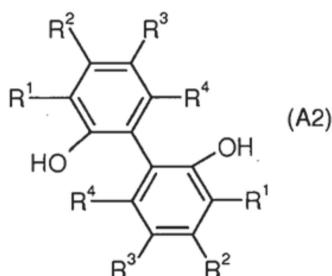


(A1)

25

con PCl_3 en presencia de una cantidad catalítica de una sal ácida de una base nitrogenada y en ausencia de solventes orgánicos externos para producir la 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (I),

b) se hace reaccionar la 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (I) con un diol de la fórmula general (A2)



(A2)

para obtener el difosfito (II) orgánico.

En el contexto de la invención, halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente flúor, cloro o bromo.

En lo sucesivo, la expresión "alquilo de C₁-C₁₂" comprende grupos alquilo de C₁-C₁₂, de cadena recta y ramificados. Preferiblemente estos son grupos alquilo de C₁-C₈, y muy particularmente preferible de C₁-C₆, de cadena recta y ramificados. Ejemplos de grupos alquilo de C₁-C₁₂ son principalmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

10 Las explicaciones anteriores sobre la expresión "alquilo de C₁-C₁₂" también son válidas para los grupos alquilo en alcoxi de C₁-C₁₂.

Los grupos alquilo de C₁-C₁₂ sustituidos y grupos alcoxi de C₁-C₁₂ sustituidos pueden tener uno o varios (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes R^a dependiendo de su longitud de cadena. Los sustituyentes R^a, independientemente entre sí, se seleccionan entre cicloalquilo de C₃-C₁₂, heterocicloalquilo de C₃-C₁₂, arilo de C₆-C₂₀, flúor, cloro, bromo, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

15 La expresión "alquilenos" en el contexto de la presente invención representa grupos de alcano-diilo de cadena recta o ramificados, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono. Estos incluyen metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂-CH₂-), n-propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), isopropileno (-CH₂-CH(CH₃)-), etc.

20 La expresión "cicloalquilo de C₃-C₁₂" en el contexto de la presente invención comprende residuos de hidrocarburos mono-, bi- o tricíclicos, con 3 a 12, principalmente 5 a 12, átomos de carbono. Estos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclo-heptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbornilo, biciclo[2.2.2]octilo o adamantilo.

25 La expresión "heterocicloalquilo de C₃-C₁₂" en el contexto de la presente invención comprende grupos cicloalifáticos, no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados, con 3 a 12, principalmente 5 a 12 átomos de carbono. Los grupos heterocicloalquilo de C₃-C₁₂ presentan preferiblemente 4 a 8, particularmente preferible 5 o 6, átomos en el anillo. En los grupos heterocicloalquilo, a diferencia de los grupos cicloalquilo, 1, 2, 3 o 4 de los átomos de carbono en el anillo se reemplazan por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomo. Los heteroátomos o grupos que contienen heteroátomo se seleccionan preferiblemente entre -O-, -S-, -C(=O)-, o -S(=O)₂-. Ejemplos de grupos heterocicloalquilo de C₃-C₁₂ son tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropirranilo y dioxanilo.

30 Los grupos cicloalquilo de C₃-C₁₂ sustituidos y los grupos heterocicloalquilo de C₃-C₁₂ sustituidos pueden presentar uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes R^b dependiendo de su tamaño de anillo. Independientemente entre sí, los sustituyentes R^b se seleccionan entre alquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₁₂, cicloalquilo de C₃-C₁₂, heterocicloalquilo de C₃-C₁₂, arilo de C₆-C₂₀, flúor, cloro, bromo, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo. Los grupos cicloalquilo de C₃-C₁₂, sustituidos, tienen preferiblemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5, grupos alquilo de C₁-C₆. Los grupos heterocicloalquilo de C₃-C₁₂, sustituidos, tienen preferiblemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5, grupos alquilo de C₁-C₆.

40 Ejemplos de grupos cicloalquilo de C₃-C₁₂, sustituidos, son por ejemplo 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 2-, 3- y 4-propilciclohexilo, 2-, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 2-, 3- y 4-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-sec.-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-tert.-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-metilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-propilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-isopropilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-butilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-sec.-butilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-tert.-butilcicloheptilo, 2-, 3-, 4- y 5-metilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-etilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-propilciclooctilo.

45 La expresión "arilo de C₆-C₂₀" en el contexto de la presente invención comprende residuos de hidrocarburos aromáticos, mono- o policíclicos. Estos tienen 6 a 20 átomos de anillo, principalmente 6 a 14 átomos de anillo. El arilo representa preferiblemente fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenanthrenilo, naftaceno, crisenilo, pirenilo, coronenilo, perilenilo, etc. Arilo representa principalmente fenilo o naftilo.

50 Los grupos arilo de C₆-C₂₀, sustituidos, pueden presentar uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes R^c dependiendo de su tamaño de anillo. Independientemente entre sí, los sustituyentes R^c se seleccionan entre alquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₁₂, cicloalquilo de C₃-C₁₂, heterocicloalquilo de C₃-C₁₂, arilo de C₆-C₂₀, flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, formilo, acilo o alcocarbonilo.

Arilo sustituido de C₆-C₂₀ es de preferencia fenilo sustituido o naftilo sustituido. Los grupos sustituidos de arilo de C₆-C₂₀ tienen preferiblemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes seleccionados entre los grupos de alquilo de C₁-C₆, grupos alcoxi de C₁-C₆, cloro o bromo.

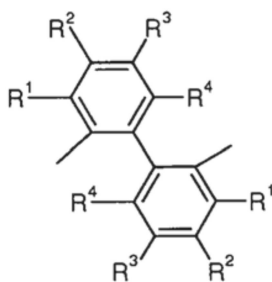
En el contexto de la presente invención, "acilo" designa grupos de alcanilo o aroilo que en términos generales tienen de 2 a 11, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. Estos incluyen, por ejemplo, acetilo, propanoilo, butanoilo, pentanoilo, hexanoilo, heptanoilo, 2-etilhexanoilo, 2-propilheptanoilo, pivaloilo, benzoilo o naftoilo.

5 El carboxilato, en el contexto de esta invención, representa de preferencia un derivado de una función de ácido carboxílico, principalmente una función éster de ácido carboxílico o una función de carboxamida. Se incluyen, por ejemplo, los ésteres con alcoholes de C₁-C₄, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol y ter.-butanol. Estos incluyen, además, las amidas primarias y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo. Los sistemas condensados de anillo pueden ser compuestos aromáticos, hidroaromáticos y cíclicos enlazados mediante reacción de formación de anillo (fusionados). Los sistemas condensados de anillos se componen de dos, tres o más de tres anillos. Según el tipo de enlace, en los sistemas de anillos condensados se diferencia entre una formación de anillo en posición orto, es decir que cada anillo tiene respectivamente con cada anillo adyacente un borde o dos átomos en común y una formación de anillo peri en la cual un átomo de carbono pertenece a más de dos anillos. Entre los sistemas condensados de anillos se prefieren los sistemas de anillos orto-condensados.

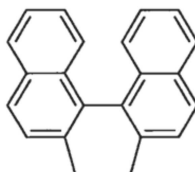
10 Respecto de la etapa a) se hace referencia en todo su alcance a las indicaciones anteriores para producir fosforocloriditos de la fórmula general (I).

Etapa b)

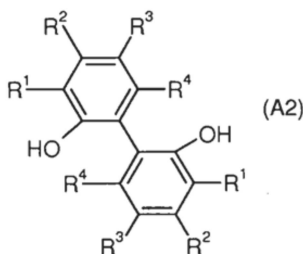
En los difosfitos orgánicos de la fórmula general (II) los residuos R³ y R⁴ representan conjuntamente un anillo de benceno fusionado y R¹ y R² representan hidrógeno. Es decir que el grupo de la fórmula



20 representa



Los dioles de la fórmula general (A2)

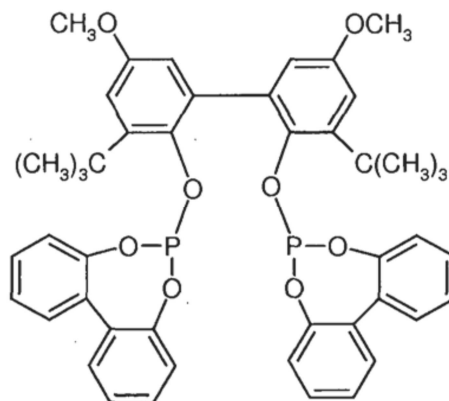
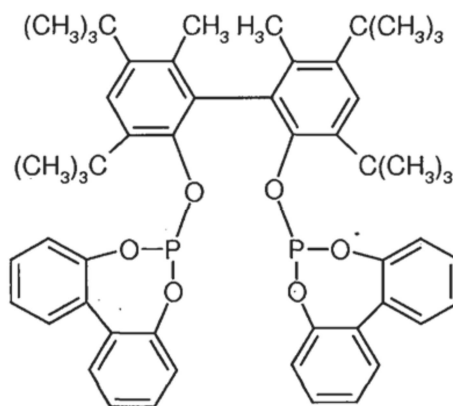
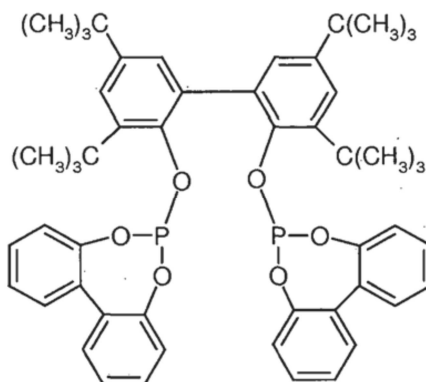


25 Se seleccionan preferiblemente entre 3,3',5,5'-tetrametil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetraetil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetra-n-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-dimetil-5,5'-dietil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-dimetil-5,5'-dicloro-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-dietil-5,5'-dibromo-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-dimetil-5,5'-di-n-propil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetra-isopropil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetra-n-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetra-isobutil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetra-sec-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetra-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-amil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetrakis-(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis-(1,1-dimetilpropil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-3-hexil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-3-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-4-heptil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-2-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 5,5'-di-3-octil-

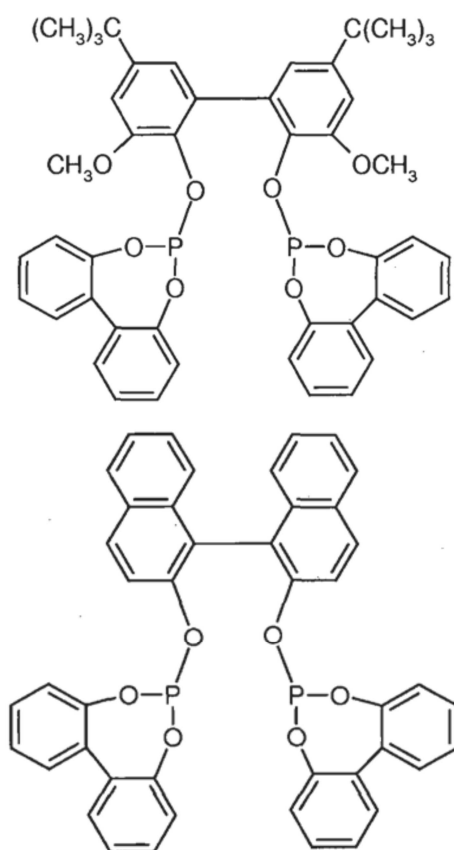
5 1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-4-octil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3',5,5'-tetrakis(1,1,3,3-tetra-metilbutil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5',6,6'-tetrametil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-difenil-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetil-etil)-5,5'-dietoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-propoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-isopropoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-n-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-disec-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-iso-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol, 3,3'-di-(1,1-dimetiletil)-5,5'-di-tert-butoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diol y 1,1'-binaftalinil-2,2'-diol.

10 El diol (A2) representa de manera particularmente preferida 3,3',5,5'-tetra-(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil-2,2'-diol. Es decir que, de manera particularmente preferida, en los difosfitos orgánicos de la fórmula (II) todos los residuos R¹ y R³ representan ter.-butilo y todos los residuos R² y R⁴ representan hidrógeno.

De modo particularmente preferido, es adecuada la 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (I), preparada de acuerdo con el procedimiento de la invención, para producir los siguientes di fosfitos (II) orgánicos:



15



El difosfito orgánico de la fórmula (II) es principalmente 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina.

- 5 La etapa b) de la preparación de los difosfitos (II) puede efectuarse teóricamente por medio de una reacción conocida de condensación de haluro de fósforo-alcohol, tal como se encuentra descrita, por ejemplo, en los documentos EP 0 214 622 A2, US 4,668,651, US 4,748,261, US 4,769,498, US 4,885,401, US 5,235,113, US 5,391,801, US 5,663,403, US 5,728,861, US 6,172,267, WO 2003/062171 y WO 2003/062251.

La reacción en la etapa b) se efectúa preferiblemente en presencia de una base.

- 10 Las bases adecuadas son, en términos generales, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalino-térreos, NH_3 , carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalino-térreos, hidrocarbonatos de metales alcalinos, hidrocarbonatos de metales alcalino-térreos, aminas terciarias y resinas básicas de intercambio iónico, etc. Estas incluyen, por ejemplo, NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etc. Se prefieren aminas terciarias y especialmente trietilamina.
- 15 En una modalidad especial, la reacción en la etapa b) se efectúa mediante un procedimiento tal como se describe en los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251. En tal caso, la etapa b) se efectúa entonces en presencia de una base, que se selecciona entre bases que forman una sal con el ácido halohídrico formado en la respectiva etapa de reacción; dicha sal es líquida a temperaturas a las cuales el producto de reacción de la respectiva etapa de reacción no se descomponen de manera significativa durante la separación de la sal líquida y la sal forma dos fases líquidas inmiscibles con el medio de reacción de la etapa respectiva de reacción.
- 20

Bases adecuadas de este tipo se encuentran descritas en los documentos WO 2003/062171 y WO 2003/062251, a los cuales se hace referencia aquí en toda su extensión. En la etapa b) preferiblemente se emplea una base que se selecciona entre 1-metilimidazol, 1-n-butimidazol, 2-metilpiridina y 2-etilpiridina.

- 25 De manera ventajosa, de acuerdo con la variante del procedimiento mencionada últimamente, la cantidad principal de las sales ácidas formadas a partir de HCl y una base durante la reacción de condensación en la etapa b) puede retirarse mediante separación sencilla de fases.

Los difosfitos (II) orgánicos son adecuados ventajosamente como ligandos para catalizadores para la hidroformilación, hidrocianación o hidrogenación.

La invención se ilustrará por medio del siguiente ejemplo no restrictivo.

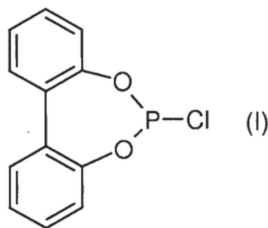
Ejemplos**Ejemplo 1:**

Síntesis de 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina con clorhidrato de metilimidazolio como catalizador

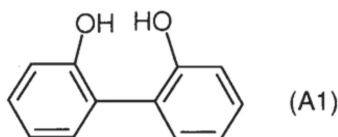
5 En un reactor de doble pared de 2000 ml se cargaron previamente bajo atmósfera de nitrógeno 2,2'-dihidroxibifenilo (931,1 g, 5,0 mol) y clorhidrato de 1-metilimidazolio (0,9 g, 7,6 mmol) y después de fundir el 2,2'-dihidroxibifenilo se calentó a una temperatura interna de 142 °C. Luego, se inició el suministro del PCl_3 (861,2 g, 6,263 mol) mientras se agitaba, en cuyo caso se prestó atención a que el PCl_3 no llegara a la pared del reactor caliente. La velocidad de dosificación se reguló de tal manera que la torre adjunta de lavado de HCl pudiera absorber completamente el HCl formado. Para la adición del PCl_3 en total se necesitaron tres horas. Después de la adición del PCl_3 se agitó durante 10 tres horas a 140 °C y en tal caso se obtuvo una mezcla de reacción amarilla muy fluida. A continuación, para retirar el PCl_3 excesivo el reactor se evacuó durante 40 minutos a vacío final de 16 mbar. Los últimos residuos de PCl_3 se retiraron mediante agitación al vacío a 140 °C/16 mbar y la mezcla se enfrió a continuación a 65 °C. Después de ventilar con nitrógeno se adicionó tolueno (139,2 g) y la solución al 90% (1390 g) del producto que se obtuvo de esta manera se vació a una botella con tapón de rosca y se cerró bajo argón. De acuerdo con RMN ^{31}P , el producto 15 tuvo una pureza de 98,7 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (I)



en el cual se hace reaccionar 2,2'-dihidroxibifenilo (A1)



5

con PCl_3 en presencia de una cantidad catalítica de una sal ácida de una base nitrogenada, en cuyo caso la sal ácida se deriva de una base nitrogenada que se selecciona entre imidazoles, piridinas, 1H-pirazoles, 4H-pirazoles, 1-pirazolines, 3-pirazolinas, imidazolinas, tiazoles, oxazoles, 1,2,4-triazoles y 1,2,3-triazoles, respectivamente sustituidos o no sustituidos, y la reacción se efectúa en ausencia de solventes orgánicos externos.

10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la sal ácida se deriva de un ácido que se selecciona entre ácido clorhídrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido 2,4,6-trimetilbenzoico y ácido trifluorometanosulfónico.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual como sal ácida de una base nitrogenada se emplea clorhidrato de N-metilimidazolio.

15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la cantidad empleada de sal ácida de la base nitrogenada es de 0,01 a 5 % molar, particularmente preferible 0,05 a 2 % molar, principalmente 0,1 a 1 % molar, respecto de la cantidad molar de diol (A1).

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la reacción se efectúa sin adición de bases nitrogenadas libres.

20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la proporción molar del PCl_3 adicionado sucesivamente a la cantidad empleada de diol (A1) al final de la reacción es de más de 1 : 1, preferiblemente de al menos 1,1 : 1, principalmente de al menos 1,2 : 1.

25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la proporción molar del PCl_3 , adicionado sucesivamente, a la cantidad empleada de diol (A1) al final de la reacción es a lo sumo de 2,5 : 1, particularmente preferible a lo sumo de 2 : 1, principalmente a lo sumo de 1,8 : 1, especialmente a lo sumo de 1,6 : 1, más especialmente a lo sumo de 1,4 : 1.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual para la reacción el diol (A1) se emplea en forma de material fundido.

30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual en una zona de reacción se ponen un material fundido del diol de la fórmula general (A1) y el PCl_3 se alimenta durante el transcurso de la reacción como corriente de suministro a la zona de reacción.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9, en el cual la adición del PCl_3 se efectúa en el espacio por encima del material fundido del diol (A1).