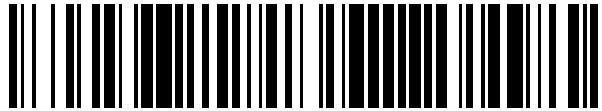


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 677**

51 Int. Cl.:

C07F 9/02 (2006.01)

C07F 9/06 (2006.01)

C07F 9/145 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2015 PCT/EP2015/059278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15176927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2015 E 15719705 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3145940**

54 Título: **Procedimiento para reducir el contenido en cloro de organomonofosfitos utilizando dos soluciones**

30 Prioridad:

20.05.2014 DE 102014209534

20.05.2014 DE 102014209532

20.05.2014 DE 102014209533

20.05.2014 DE 102014209535

20.05.2014 DE 102014209536

16.02.2015 DE 102015202722

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2019

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)

Rellinghauser Straße 1-11

45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

DYBALLA, KATRIN MARIE y

FRANKE, ROBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 715 677 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 reducir el contenido en cloro de organomonofosfitos utilizando dos soluciones

La invención se refiere a un procedimiento utilizable de modo universal para reducir el contenido en cloro de organomonofosfitos utilizando dos soluciones.

- 5 Compuestos de organofósforo han adquirido una considerable importancia industrial debido a su amplio espectro de aplicación. Se emplean directamente como plastificantes, ignífugos, estabilizadores UV o como antioxidantes. Además de ello, representan importantes productos intermedios en la preparación de fungicidas, herbicidas, insecticidas y agentes farmacéuticos.

- 10 Un sector de aplicación especial de los compuestos de organofósforo es la catálisis: así, se utilizan particularmente fosfinas, fosfitos y fósforoamiditas como ligandos en complejos de catalizadores que de nuevo se utilizan para la catálisis homogénea de procesos que funcionan a gran escala industrial. En este caso, se ha de mencionar, en particular, la hidroformilación de compuestos insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno, la cual, por norma general, tiene lugar en presencia de un sistema de catalizador homogéneo que presenta un metal, así como al menos un compuesto de organofósforo como ligando.

- 15 Una introducción en la hidroformilación catalizada de modo homogéneo la ofrecen: B. CORNILS, W. A. HERRMANN: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Vol. 1 y 2, VCH, Weinheim, Nueva York, 1996; R. Franke, D. Selent, A. Börner: Applied Hydroformylation. Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

- 20 La síntesis de ligandos con contenido en fósforo se describe múltiples veces en la bibliografía. Una buena perspectiva se encuentra en: "Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis" de Paul C.J. Kamer y Piet W.N.M. van Leeuwen; John Wiley and Sons, 2012.

En la síntesis de estos ligandos se utilizan a menudo reactivos con contenido en cloro. Así, en el caso de la síntesis de ligandos de fosfito se emplea la mayoría de las veces tricloruro de fósforo (PCl_3). Los compuestos de cloro empleados en la preparación de compuestos de organofósforo crean diversas dificultades en el uso conforme a la norma o bien el tratamiento ulterior del compuesto de organofósforo:

- 25 Así, el compuesto de organofósforo deseado nunca se obtiene inmediatamente de forma pura, sino siempre de modo impurificado como un producto de organofósforo, el cual contiene, junto al compuesto de organofósforo deseado, también impurezas. En el caso de las impurezas se trata de reactivos que no han reaccionado o que han reaccionado de modo incompleto, de coadyuvantes o de productos de reacciones secundarias. En este caso, en particular las impurezas en forma de compuestos de cloro crean dificultades:

- 30 Si las impurezas con contenido en cloro acceden junto con el compuesto de organofósforo utilizado como ligando en un reactor a presión de acero, entonces éste está expuesto a una corrosión incrementada por parte del cloruro. Esto es muy particularmente válido para procesos hechos funcionar de modo continuo, en los que el compuesto de organofósforo es dosificado posteriormente en el transcurso de la reacción. Este es el caso, por ejemplo, al utilizar el compuesto de organofósforo como ligando en la hidroformilación a gran escala. Debido a la dosificación posterior se produce obligatoriamente también una acumulación de los componentes secundarios en el reactor. Esto es particularmente crítico cuando el cloruro representa uno de los componentes secundarios, dado que el cloruro propiamente dicho ataca a aceros inoxidable (véase la hoja informativa 893 "Edelstahl rostfrei für die Wasserwirtschaft", 1ª edición 2007, editorial Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, Düsseldorf).

- 40 Una clase importante de los compuestos de organofósforo son los organomonofosfitos o denominados brevemente monofosfitos. Estos juegan un papel destacado en la hidroformilación (véase R. Franke, D. Selent, A. Börner: Applied Hydroformylation. Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803).

- 45 El contenido en cloro se puede determinar analíticamente de manera sencilla; por ejemplo, mediante titulación acuosa. Más amplia es la determinación del contenido total en cloro, el cual, junto a los cloruros, comprende también cloro unido de otro modo. Un ajuste al contenido total en cloro es también conveniente en la medida en que no se puede excluir el hecho de que cloro unido de otro modo también pueda dañar al reactor. En el caso de la medición de los valores límite para el cloro total, la proporción en cloruro sigue siendo, sin embargo, determinante.

En la bibliografía de patentes se conocen diferentes métodos para la reducción del contenido total en cloro de ligandos de organofósforo a continuación de la síntesis propiamente dicha.

El documento WO 2013/098368 A1 describe la purificación de organodifosfitos, en donde las impurezas a eliminar comprenden no solo iones cloruro, sino ante todo dioles, impurezas de carácter básico, monóxidos y dióxidos, así como organofosfitos secundarios. Debido a la diferente constitución estructural y a las propiedades químicas y físicas diferentes ligadas a ella, tales como solubilidades de monofosfitos y difosfitos, el procedimiento de purificación descrito en este documento anterior no puede ser trasladado a la purificación de organomonofosfitos.

En el documento DE 20 2011 002 640 A1 se describe un procedimiento para la purificación de Biphephos, un bisfosfito, (6,6'-[(3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'diil)bis(oxi)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina)). Con el procedimiento allí descrito se ha de reducir el contenido en cloro de Biphephos. Esto tiene lugar debido a que el Biphephos se separa por lavado con un disolvente elegido de acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, 2-propanol y alcanos C₅-C₁₀, o se recristaliza en un disolvente de este tipo. En este caso, sin embargo, es digno de mejora el prolongado tiempo que es necesario para la precipitación o bien separación por cristalización del producto. La precipitación del ligando tiene lugar a lo largo de la noche, por lo tanto se requieren > 8 horas. Además, en los ejemplos se indica que a continuación de la precipitación a lo largo de la noche se ha de añadir de nuevo un disolvente con el fin de complementar la precipitación (Ejemplo 2 del documento DE 10 2011 002 640 A1). Estos largos tiempos de reacción son problemáticos en el caso de síntesis a gran escala, dado que tiempos de permanencia prolongados y, con ello, en última instancia, tiempos de producción prolongados para el ligando, conducen a un encarecimiento del mismo.

El documento EP 0 285 136 reivindica un procedimiento para la purificación de organofosfitos terciarios de compuestos de organofósforo pentavalentes que se forman como productos secundarios de la síntesis o también como productos de degradación o bien de hidrólisis de los organofosfitos terciarios. El procedimiento prevé un tratamiento del organofosfito impurificado disuelto con agua a temperatura elevada en presencia de una base de Lewis. Como bases de Lewis se emplean sales inorgánicas (carbonatos, hidróxidos, óxidos), aminas terciarias y polímeros que portan grupos amina. Un inconveniente del procedimiento descrito en el documento EP 0 285 136 estriba en el tratamiento con agua. No solo las impurezas a eliminar, sino también los propios organofosfitos terciarios reaccionan bajo las condiciones mencionadas, de modo que, en función de la estabilidad frente a la hidrólisis de los organofosfitos, se pierde una parte del producto valioso. Esto es particularmente crítico en este caso, dado que se lava con agua, es decir, se emplea en elevadas concentraciones.

El documento DE 10 2004 049 339 describe un procedimiento para la purificación de ligandos de quelato con contenido en fósforo mediante extracción utilizando un agente de extracción polar. El ligando bruto se extrajo en este caso seis veces con un disolvente polar y presenta a continuación un contenido en base amina, hidrocioruro de amina o sus mezclas, menor que 100 ppm. En este tipo de purificación se requieren, sin embargo, enormes cantidades de disolvente, lo cual es digno de mejora desde un punto de vista económico y ecológico.

En el documento WO 01/21579 A1 se describe un procedimiento para la hidrocianación. La reacción se cataliza mediante un complejo de fosfito de Ni. Además, se añade un ácido de Lewis.

Misión de la presente invención era entonces desarrollar un procedimiento de purificación para organomonofosfitos, en el que se reduzca el contenido en cloro, sin que este procedimiento presente los inconvenientes precedentemente descritos.

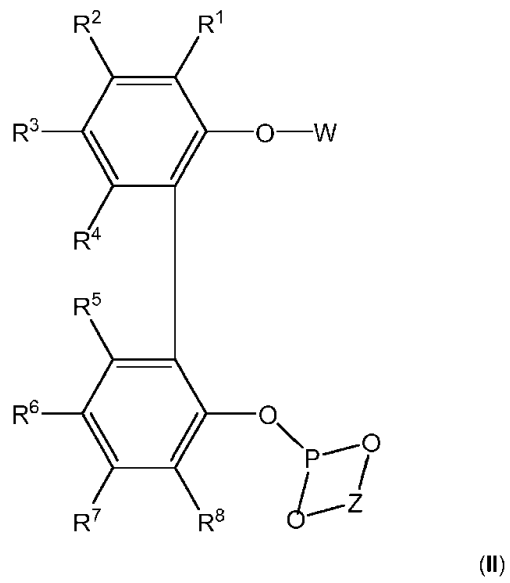
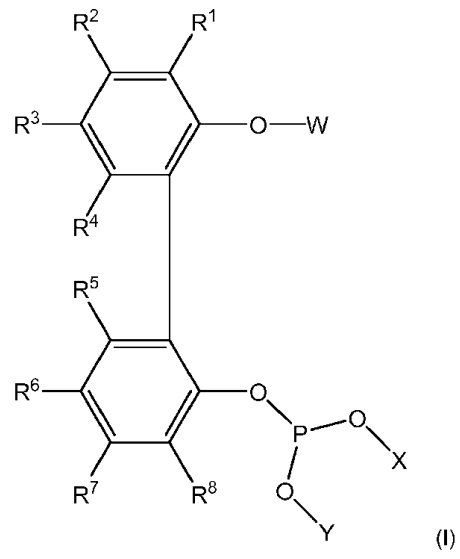
En particular, la misión consistía purificar con el procedimiento organomonofosfitos con un contenido en cloro mayor que 1.000 ppm a 100.000 ppm y, en particular, de 5.000 ppm a 100.000 ppm en el organomonofosfito a un contenido en cloro menor que 1.000 ppm en el organomonofosfito. Preferiblemente, el contenido en cloro debería reducirse a menos de 500 ppm en el organomonofosfito y de manera particularmente preferida a menos de 200 ppm en el organomonofosfito. Los contenidos en cloro indicados se entienden como contenidos totales en cloro.

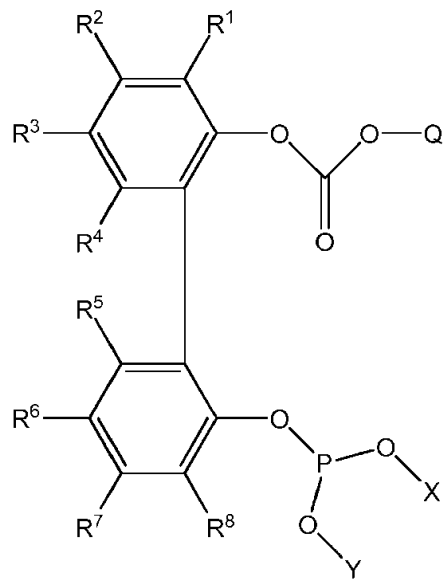
El contenido total en cloro se determina según Wickbold: preparación de la muestra según la norma DIN 51408 y medición por cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

El organomonofosfito impurificado puede contener cloruros orgánicos y/o cloruros inorgánicos. Los cloruros orgánicos contienen al menos un átomo de carbono, mientras que los cloruros inorgánicos no presentan carbono. Contaminaciones del producto de organofósforo por parte de los siguientes cloruros son particularmente probables, dado que estos compuestos con contenido en cloro se requieren en la síntesis de compuesto de organofósforo o resultan de manera inevitable como productos secundarios: tricloruro de fósforo, clorofosfitos, diclorofosfitos, hidrocioruros de aminas, hidrocioruros de metales alcalinos, cloruros de metales alcalinotérreos, ácidos con contenido en cloro obtenibles a partir de la hidrólisis de tricloruro de fósforo. Por lo tanto, el organomonofosfito impurificado presenta, por norma general, al menos uno de los cloruros indicados.

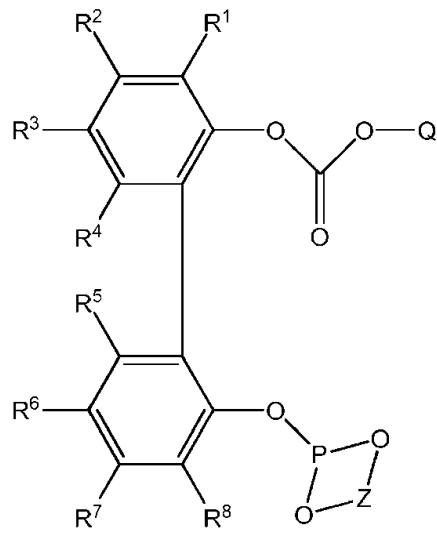
Este problema se resuelve mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

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

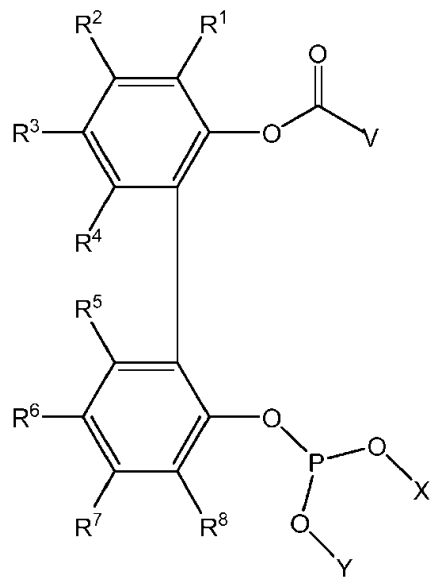




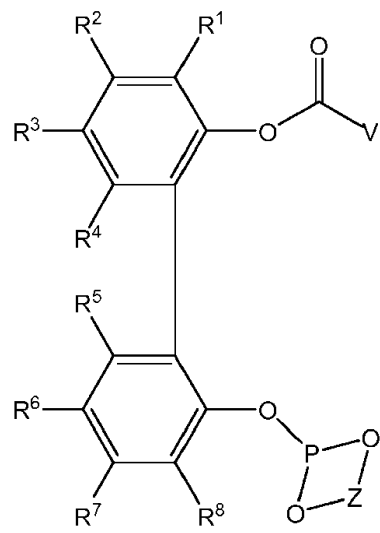
(III)



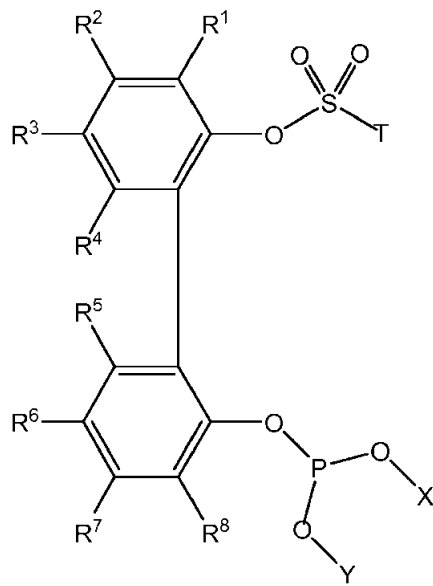
(IV)



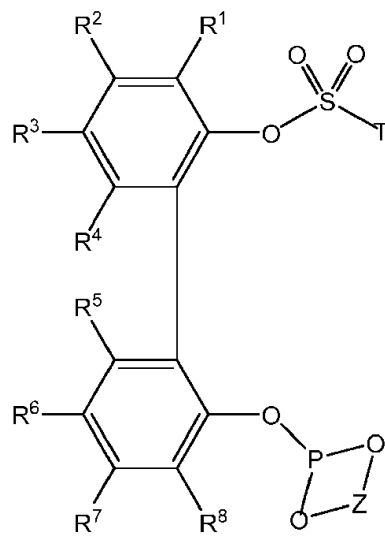
(V)



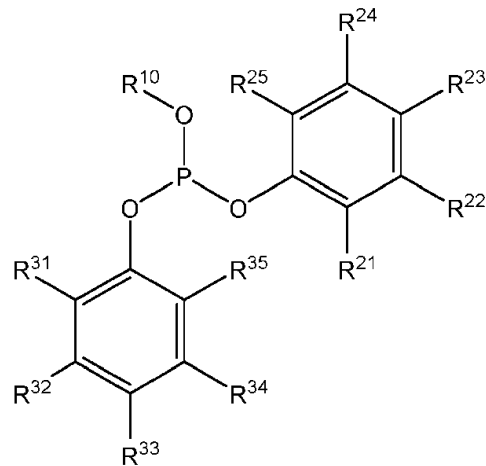
(VI)



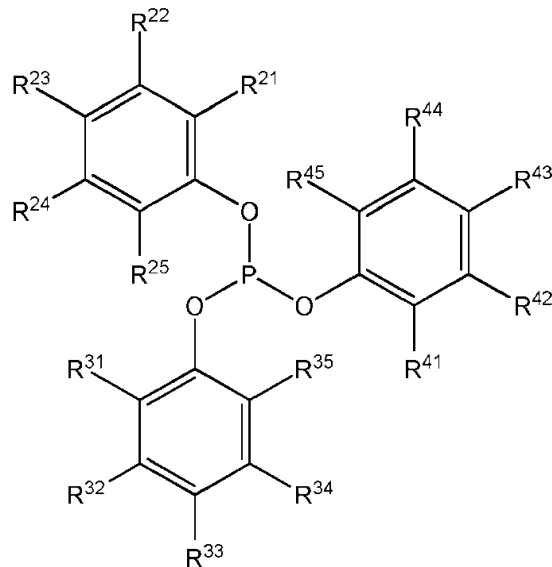
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

5 en donde los radicales $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34}, R^{35}, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{44}, R^{45}$, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de: -H, -alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-arilo (C_6-C_{20}), -arilo (C_6-C_{20}); y R^{10} representa -alquilo (C_1-C_{12}); y T se elige de:

-CH₃, -CF₃, -CH₂C₆H₅;

y Q se elige de: -alquil (C_1-C_{12} -), -C(CH₃)₃;

y V se elige de: -CH₂CH₂COCH₃, -C(CH₃)₃, -C₆H₅;

10 y W se elige de: -Me, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂-ciclo-C₃H₅, -CH(CH₃)₂, -ciclo-C₆H₁₁, -C(CH₃)₃, -CH₂C₆H₅, -CH₂C₆H₃-2,4-(CH₃)₂;

y X e Y, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de:

-alquilo (C_1-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20});

y Z se elige de:

15 -alquil (C_1-C_{12} -), -aril (C_6-C_{20} -), -aril (C_6-C_{20})-aril (C_6-C_{20} -);

y los mencionados alquil-, cicloalquil-, aril- y pueden estar sustituidos;

que comprende las etapas de procedimiento:

a) disolución parcial o completa del organomonofosfito en una primera solución, que comprende un primer disolvente que se elige de compuestos aromáticos, alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo y éter;

b) incorporación de la primera solución en una segunda solución que comprende un segundo disolvente que se elige de compuestos aromáticos, alcanos C₅-C₁₀, alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, éter, agua, en donde al menos una de las dos soluciones comprende dimetilaminobutano o trietilamina o trietanolamina;
c) el organomonofosfito purificado se precipita.

5 En una variante preferida del procedimiento, al menos una de las dos soluciones comprende dimetilaminobutano.

Mediante el dimetilaminobutano, la trietilamina o bien trietanolamina se suprimen reacciones secundarias indeseadas que, por ejemplo, tendrían lugar en presencia de agua o alcoholes como disolvente, tales como, p. ej., una alcoholisis o una transesterificación. Una ventaja adicional es que el cloro unido contenido originalmente en el monofosfito se disuelve mejor en la solución mediante el dimetilaminobutano presente en la solución.

10 Alquilo (C₁-C₁₂) y O-alquilo (C₁-C₁₂) pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos con uno o varios radicales iguales o diferentes que se eligen de cicloalquilo (C₃-C₁₂), heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

15 Cicloalquilo (C₃-C₁₂) y heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos con uno o varios radicales iguales o diferentes que se eligen de alquilo (C₁-C₁₂), alcoxi (C₁-C₁₂), cicloalquilo (C₃-C₁₂), heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

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

20 En el marco de la invención, el término -alquilo (C₁-C₁₂) comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Preferiblemente, en este caso se trata de grupos -alquilo (C₁-C₈) y, de manera particularmente preferida -alquilo (C₁-C₆) no sustituidos, de cadena lineal o ramificados. Ejemplos de grupos -alquilo (C₁-C₁₂) son, en particular, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutil-, 3-metilbutil-, 1,2-dimetilpropil-, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropil-, 1-etilpropil-, n-hexil-, 2-hexil-, 2-metilpentil-, 3-metilpentil-, 4-metilpentil-, 1,1-dimetilbutil-, 1,2-dimetilbutil-, 2,2-dimetilbutil-, 1,3-dimetilbutil-, 2,3-dimetilbutil-, 3,3-dimetilbutil-, 1,1,2-trimetilpropil-, 1,2,2-trimetilpropil-, 1-etilbutil-, 1-etil-2-metilpropil-, n-heptil-, 2-heptil-, 3-heptil-, 2-etil-pentil-, 1-propilbutil-, n-octil-, 2-etilhexil-, 2-propilheptil-, nonil-, decilo.

25 Las explicaciones con respecto al término -alquilo (C₁-C₁₂) son también válidas para los grupos alquilo en -O-alquilo (C₁-C₁₂), es decir, en -alcoxi (C₁-C₁₂). Preferiblemente, en este caso, se trata de grupos -alcoxi (C₁-C₆) no sustituidos de cadena lineal o ramificados.

30 Grupos -alquilo (C₁-C₁₂) sustituidos y grupos -alcoxi (C₁-C₁₂) sustituidos pueden presentar en función de la longitud de su cadena, uno o varios sustituyentes. Los sustituyentes se eligen, de preferencia independientemente entre sí, de -cicloalquilo (C₃-C₁₂), -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), -arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

35 La expresión -cicloalquilo (C₃-C₁₂) comprende, en el sentido de la presente invención, radicales hidrocarbonados mono-, bi- o tri-cíclicos con 3 a 12, en particular 5 a 12 átomos de carbono. A ellos pertenecen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbornilo o adamantilo.

40 La expresión grupos -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) comprende, en el sentido de la presente invención, grupos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados, cicloalifáticos con 3 a 12, en particular 5 a 12 átomos de carbono. Los grupos -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) presentan preferiblemente 3 a 8, de manera particularmente preferida 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 del anillo están reemplazados por heteroátomos o grupos con contenido en heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos con contenido en heteroátomos se eligen preferiblemente de -O-, -S-, -N-, -N(=O)-, -C(=O)- o -S(=O)-. Ejemplos de grupos -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) son tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurilo, tetrahidropiraniilo y dioxaniilo.

45 Grupos -cicloalquilo (C₃-C₁₂) sustituidos y grupos -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) sustituidos pueden presentar, en función del tamaño de su anillo, uno o varios (p. ej., 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes adicionales. Estos sustituyentes se eligen preferiblemente de manera independiente entre sí de -alquilo (C₁-C₁₂), -alcoxi (C₁-C₁₂), -cicloalquilo (C₃-C₁₂), -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂), -arilo (C₆-C₂₀), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo. Grupos -cicloalquilo (C₃-C₁₂) sustituidos portan preferiblemente uno o varios grupos -alquilo (C₁-C₆). Grupos -heterocicloalquilo (C₃-C₁₂) sustituidos portan preferiblemente uno o varios grupos -alquilo (C₁-C₆).

- El término -arilo (C_6-C_{20}) comprende en el sentido de la presente invención radicales hidrocarbonados aromáticos monocíclicos o policíclicos. Estos presentan 6 a 20 átomos en el anillo, de manera particularmente preferida 6 a 14 átomos en el anillo, en particular 6 a 10 átomos en el anillo. Arilo representa preferiblemente -arilo (C_6-C_{10}). Arilo representa, en particular, fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenantrenilo, naftaceno, crisenilo, pirenilo, coronenilo. En particular, arilo representa fenilo, naftilo y antraceno.
- 5 Grupos -arilo (C_6-C_{20}) sustituidos pueden presentar, en función del tamaño del anillo, uno o varios (p. ej., 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes adicionales. Estos sustituyentes se eligen preferiblemente de manera independiente entre sí de -alquilo (C_1-C_{12}), -alcoxi (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.
- 10 Grupos -arilo (C_6-C_{20}) sustituidos son preferiblemente -arilo (C_6-C_{10}) sustituidos, en particular fenilo sustituido o naftilo sustituido o antraceno sustituido Grupos -arilo (C_6-C_{20}) sustituidos portan preferiblemente uno o varios, p. ej., 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes elegidos de grupos -alquilo (C_1-C_{12}), grupos -alcoxi (C_1-C_{12}).
- En una variante del procedimiento, el primer disolvente se elige de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo.
- 15 Preferiblemente, el primer disolvente se elige de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno.
- De manera particularmente preferida, el primer disolvente es tolueno.
- En una variante del procedimiento, el segundo disolvente se elige de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dietiléter, glicol, alcanos C_5-C_{10} .
- 20 Preferiblemente, el segundo disolvente se elige de: acetato de etilo, acetona, metano, etanol, propanol, iso-propanol, acetonitrilo, alcanos C_5-C_{10} .
- De manera particularmente preferida, el segundo disolvente es acetonitrilo o metanol o etanol.
- De manera particularmente preferida, el segundo disolvente es acetonitrilo o metanol.
- En una variante del procedimiento, la segunda solución comprende un tercer disolvente.
- En una variante del procedimiento, el tercer disolvente es agua.
- 25 En una variante del procedimiento, la primera solución comprende dimetilaminobutano.
- En una variante del procedimiento, la segunda solución comprende dimetilaminobutano.
- En una variante del procedimiento, la primera solución comprende trietanolamina.
- En una variante del procedimiento, la segunda solución comprende trietanolamina.
- En una variante del procedimiento, la primera y la segunda solución comprenden dimetilaminobutano.
- 30 En una variante del procedimiento, la primera y la segunda solución comprenden trietanolamina.
- En una variante del procedimiento, en la etapa a) del procedimiento el organomonofosfito se disuelve por completo en la primera solución.
- En una variante del procedimiento, la incorporación en la etapa b) del procedimiento tiene lugar mediante goteo.
- 35 En otra variante del procedimiento, la incorporación en la etapa b) del procedimiento tiene lugar mediante dosificación.
- En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el organomonofosfito se disuelve, preferiblemente bajo calentamiento, en el primer disolvente, los componentes insolubles se separan mediante filtración (mediante una denominada filtración de clarificación, eventualmente también bajo la adición de un coadyuvante de filtración), preferiblemente a una temperatura de hasta 130 °C, y el organomonofosfito se incorpora a continuación por dosificación en caliente en el segundo disolvente, de modo que el organomonofosfito precipita o bien se separa por cristalización. Opcionalmente, el grado de precipitación del organomonofosfito se aumenta
- 40

mediante reducción de la temperatura, p. ej., a una temperatura de -20 a +10 °C, en particular a aproximadamente 0 °C.

- 5 Como coadyuvantes de filtración pueden utilizarse tanto coadyuvantes de filtración minerales tales como, por ejemplo, dióxido de silicio, o coadyuvantes de filtración orgánicos, tales como, por ejemplo, celulosa o carbón activo. También pueden mezclarse diferentes coadyuvantes de filtración.

En una variante del procedimiento, el organomonofosfito purificado presenta un contenido en cloro de < 1.000 ppm.

En una variante del procedimiento, el organomonofosfito purificado presenta un contenido en cloro de < 200 ppm.

En una variante del procedimiento, el organomonofosfito presenta al incorporarlo en la etapa b) del procedimiento, un contenido en cloro de 1.500 ppm a 100.000 ppm.

- 10 Preferiblemente, el organomonofosfito presenta, al incorporarlo en la etapa b) del procedimiento, un contenido en cloro de 5.000 ppm a 100.000 ppm.

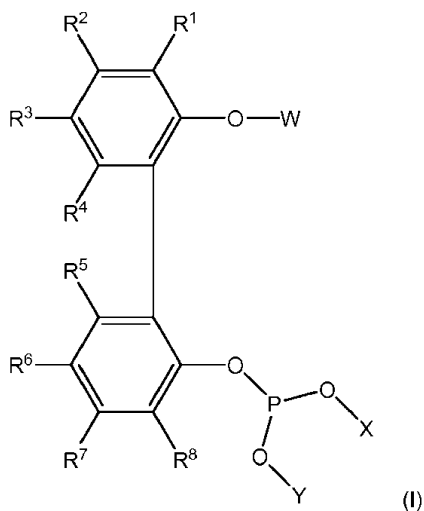
Los contenidos en cloro indicados se entienden como contenidos en cloro totales.

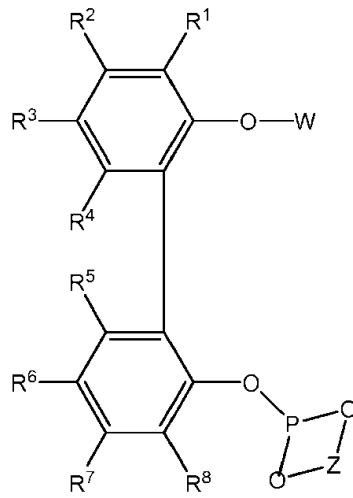
El contenido en cloro total se determina según Wickbold: preparación de la muestra según la norma DIN 51408 y medición por cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

- 15 En una variante del procedimiento, la segunda solución se lleva a una temperatura en el intervalo de -20 °C a 120 °C, antes de incorporar en la etapa b) del procedimiento la primera solución en la segunda solución. En este caso, la temperatura del disolvente debería elegirse de modo que éste no hierva. La temperatura depende, por lo tanto, de la elección del disolvente.

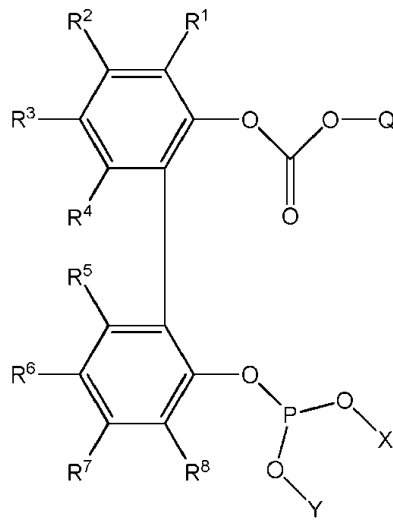
- 20 Preferiblemente, la segunda solución se lleva a una temperatura en el intervalo de -10 °C a 80 °C antes de que en la etapa b) del procedimiento se incorpore la primera solución en la segunda solución.

En una variante del procedimiento, el organomonofosfito presenta una de las siguientes fórmulas generales **I**, **II**, **III** o **IV**:

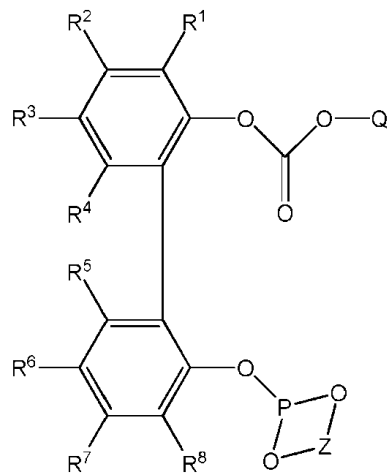




(II)



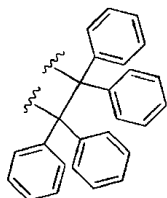
(III)



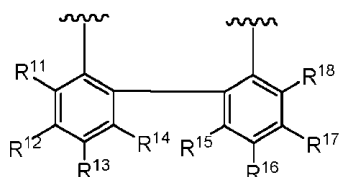
(IV)

En una variante del procedimiento, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de: -H, -alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-arilo (C_6-C_{20}), -arilo (C_6-C_{20});
 y W representa $-CH_3$;
 y Q representa $-C(CH_3)_3$.

5 En una variante del procedimiento, Z representa:



En una variante del procedimiento, Z representa:

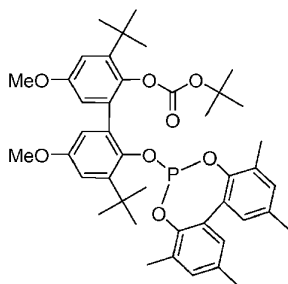


10 en donde $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de: -H, -alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-arilo (C_6-C_{20}), -arilo (C_6-C_{20}), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I), -COO-alquilo (C_1-C_{12}), -CONH-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-CON[alquilo (C_1-C_{12})]₂, -CO-alquilo (C_1-C_{12}), -CO-arilo (C_6-C_{20}), -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo (C_1-C_{12})]₂.

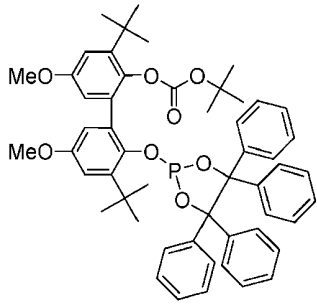
15 En una variante del procedimiento, los radicales $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de: -H, -alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-arilo (C_6-C_{20}), -arilo (C_6-C_{20}), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I).

En una variante del procedimiento, los radicales $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de: -H, -alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}).

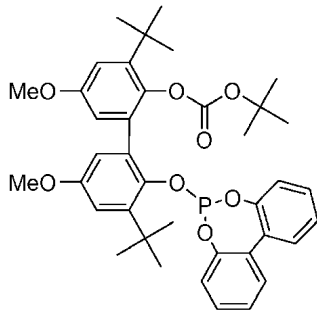
20 De manera particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la purificación de monofosfitos de una de las fórmulas estructurales **XI, XII, XIII, XIV, XV y XVI**:



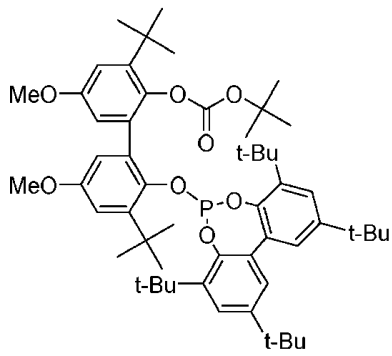
(XI)



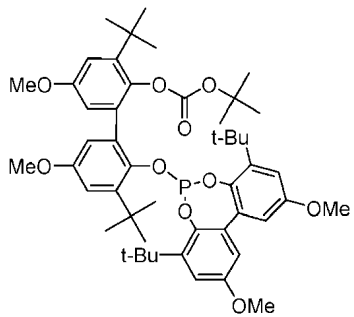
(XII)



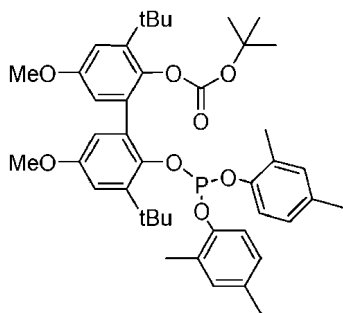
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

5 Al procedimiento reivindicado pueden estar antepuestas también etapas del procedimiento, tales como, por ejemplo, la síntesis de los ligandos. Estas etapas de procedimiento tienen lugar entonces antes de la etapa a) del procedimiento.

10 En el caso de una síntesis del ligando antepuesta a la etapa a) del procedimiento, el organomonofosfito puede aislarse después de realizada la separación por cristalización. Esto sucede típicamente mediante separación por filtración y, opcionalmente, secado del organomonofosfito separado por filtración. Particularmente ventajoso es que determinadas combinaciones de disolventes que resultan de la síntesis de ligandos (acetonitrilo (ACN), N,N'-dimetilaminobutano (DMAB) o trietilamina (NEt₃) o trietanolamina) puedan utilizarse para la recristalización después de una destilación.

Con ello, la mezcla utilizada a partir de la síntesis puede emplearse de nuevo, lo cual es ventajoso desde un punto de vista ecológico y de rentabilidad. Además, también puede renunciarse a la adición de un coadyuvante de filtración.

15 Por consiguiente, se trata de un procedimiento particularmente sencillo y eficiente. En este caso, es particularmente ventajoso, además, que este procedimiento se pueda llevar a cabo muy rápidamente, es decir, el organomonofosfito purificado precipita de nuevo o bien se separa por cristalización después de un breve tiempo de reacción y el procedimiento presenta, por consiguiente, buenos rendimientos espacio-tiempo. Esto es particularmente ventajoso para una síntesis a gran escala, dado que tiempos de reacción prolongados repercuten igualmente sobre el precio del compuesto. La buena posibilidad de un empleo a gran escala es un criterio importante, dado que la complejidad de preparación y, ligado a ello, los costos resultantes deberían solo ser tan elevados de modo que se continúe garantizando la rentabilidad del proceso global.

En lo que sigue se ha de explicar con mayor detalle la invención con ayuda de ejemplos de realización.

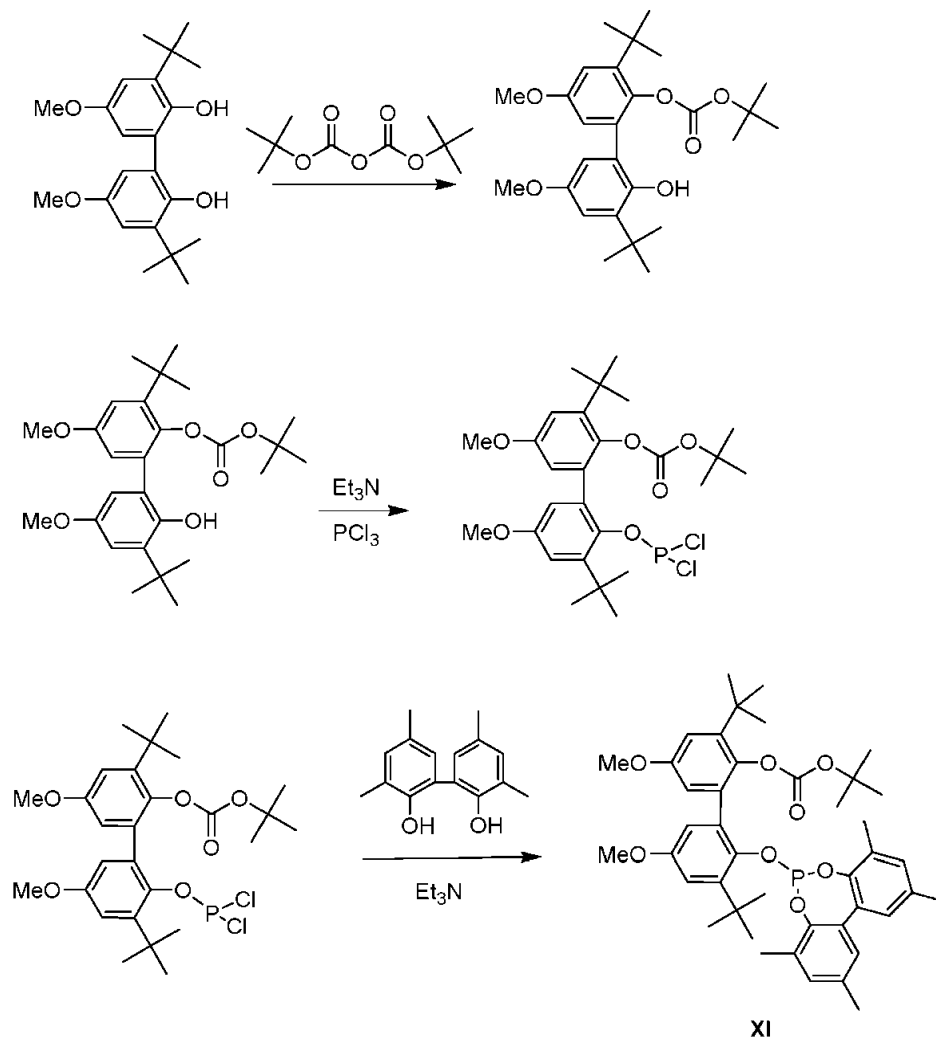
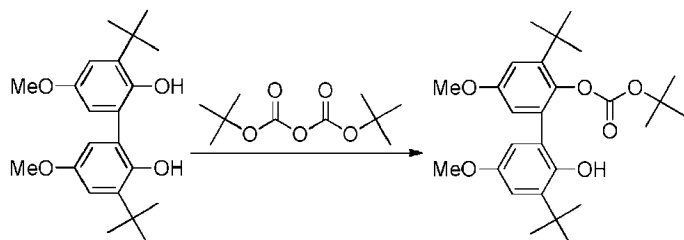
Prescripciones de trabajo generales

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

30 Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con una técnica estándar en recipiente de Schlenk bajo gas protector. Los disolventes se secaron antes del uso a través de agentes de secado adecuados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009).

La caracterización de los productos tuvo lugar mediante espectroscopía de RMN. Los desplazamientos químicos se indican en ppm.

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

Ejemplo 1: Síntesis de (XI):**Esquema de reacción:****Introducción del grupo BOC:**

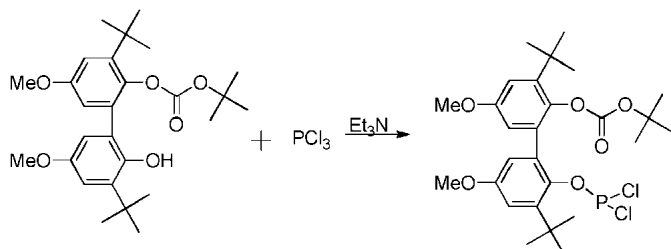
5

10

En un matraz de Schlenk de 2 L se disuelven 400 mmol (143,8 g) del 3,3'-di-*tert*-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol y 40 mmol (4,8 g) de *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) en 900 mL de CH_2Cl_2 . A continuación se disolvieron a temperatura ambiente 400 mmol (88 g) de dicarbonato de di-*tert*-butilo en 280 ml de CH_2Cl_2 , se transfirieron a un embudo de goteo de 500 ml y en el espacio de una hora se añadió gota a gota a 32 °C a la solución de bifenol/DMAP. La solución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A la mañana siguiente, el disolvente se separó a presión reducida. El residuo rojizo, ligeramente céreo, se mezcló con 800 ml de *n*-heptano y se agitó

durante la noche. En este caso se obtuvo un residuo blanco, el cual se separó por filtración, se continuó lavando dos veces con 50 ml de n-heptano y luego se secó. El producto objetivo pudo obtenerse en forma de un sólido blanco (161,6 g, 84%). $^1\text{H-RMN}$ (tolueno- d_8): 95% e impurezas adicionales.

- 5 Reacción de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil-2-il]-carbonato de *tert*-butilo con tricloruro de fósforo:

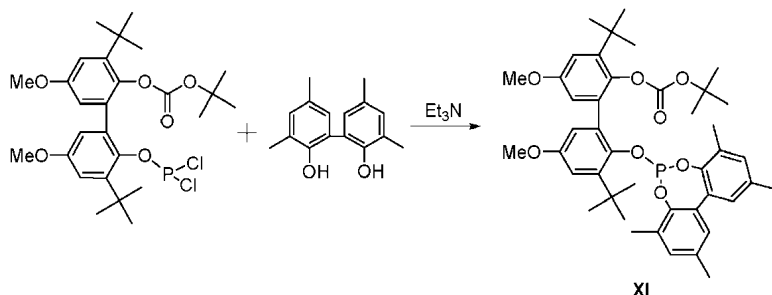


En un matraz de Schlenk de 250 ml en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron con agitación 12 g (0,026 moles) de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil-2-il]-carbonato de *tert*-butilo en 120 ml de tolueno secado y 12,8 ml (0,091 moles) de trietilamina.

- 10 En un segundo matraz de Schlenk de 500 ml se mezclaron agitando primeramente 100 ml de tolueno secado con 8,1 ml (0,091 moles) de tricloruro de fósforo. A continuación, la solución de tricloruro de fósforo-tolueno se añadió gota a gota en el espacio de 30 minutos y a temperatura ambiente a la solución de carbonato-amina-tolueno previamente preparada. Después de realizada la adición, se calentó durante 30 minutos a 80 °C y se enfrió durante la noche a la temperatura ambiente.

- 15 A la mañana siguiente, la mezcla se filtró, se continuó lavando con 50 ml de tolueno seco y el filtrado se concentró a sequedad. El producto objetivo pudo obtenerse en forma de un sólido (13,1 g, 89%). $^{31}\text{P-RMN}$ (202,4 MHz, tolueno- d_8): 203,2 y 203,3 ppm (100%).

Reacción de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de *tert*-butilo con 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol

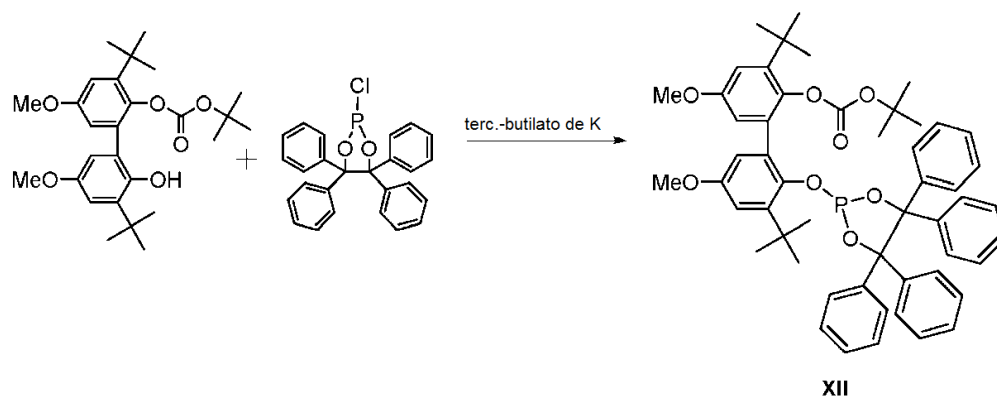


- 20 En un matraz de Schlenk de 1 L en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron 24,7 g (0,044 moles) de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de *tert*-butilo en 400 ml de acetonitrilo. En un segundo matraz de Schlenk (1 L) en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron con agitación 10,8 g (0,044 moles) de 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol en 200 ml de acetonitrilo y 13,1 ml (0,011 moles) de trietilamina secada. A continuación, a la solución de bifenol-trietilamina se añadió lentamente gota a gota la solución de clorofosfito y se agitó durante la noche.

- 25 A continuación, la tanda se filtró y el residuo se lavó dos veces con 15 ml de acetonitrilo. El filtrado se concentró a presión reducida hasta que resultó un precipitado. Éste se filtró y secó. El producto objetivo (**XI**) pudo obtenerse en forma de un sólido blanco (28,5 g, 87%). $^{31}\text{P-RMN}$ (202,4 MHz, tolueno- d_8): 139,4 ppm (98,5%).

- 30 **Ejemplo 2: Síntesis de (XII):**

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



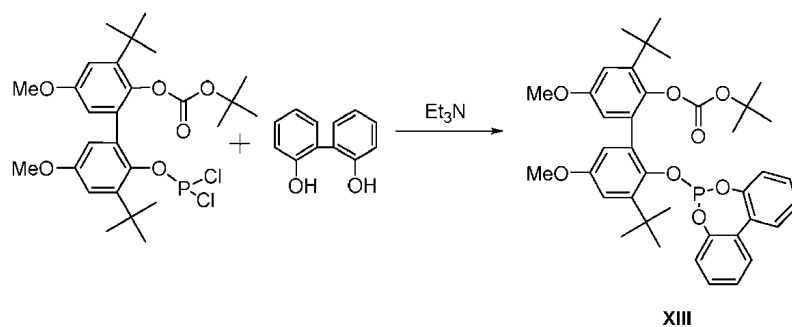
En un matraz de Schlenk de 250 ml en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron 9,1 g (0,021 moles) de 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano en 75 ml de tolueno seco.

5 En un segundo matraz de Schlenk (250 ml) se disolvieron con agitación en 75 ml de tolueno seco 9,2 g (0,02 moles) de (3,3'-di-terc.-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc.-butilo y 2,3 g (0,02 moles) de terc.-butilato de potasio.

A continuación, a la solución de clorofosfito se añadió lentamente gota a gota, a la temperatura ambiente, la mezcla de carbonato terc.-butilato de potasio-tolueno y se agitó durante la noche a la temperatura ambiente. A continuación, el disolvente se separó a presión reducida. El residuo obtenido se secó durante 5 horas en 75 ml de acetonitrilo seco. El sólido se filtró, se continuó lavando con acetonitrilo seco y se secó. El producto objetivo (**XII**) pudo obtenerse en forma de un sólido blanco (15,3 g, 90%). ³¹P-RMN (202,4 MHz, Tolueno-d₈): 147,0 ppm (99%).

Ejemplo 3: Síntesis de (**XIII**):

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

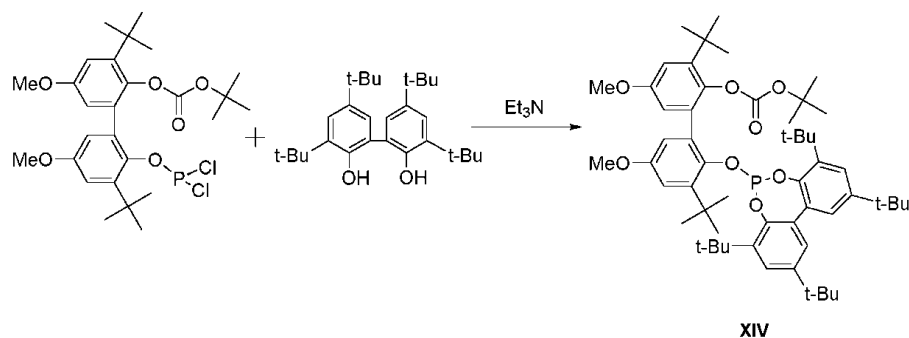


15 En un matraz de Schlenk de 250 ml en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron bajo agitación y en 50 ml de acetonitrilo desgasificado 10,5 g (0,019 moles) de (3,3'-di-terc.-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc.-butilo.

20 En un segundo matraz de Schlenk (250 ml) en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron con agitación 3,6 g (0,019 moles) de 2,2'-bifenol en 40 ml de acetonitrilo desgasificado y 6,3 ml (0,045 moles) de trietilamina secada. A continuación, a la solución de bifenol-trietilamina se añadió lentamente gota a gota, a la temperatura ambiente, la mezcla de clorofosfito y se agitó durante la noche a la temperatura ambiente. El sólido resultante se filtró y secó. El producto objetivo (**XIII**) pudo obtenerse en forma de un sólido blanco (11,5 g, 90%). ³¹P-RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 146,2 ppm (100%).

25 Ejemplo 4: Síntesis de (**XIV**):

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

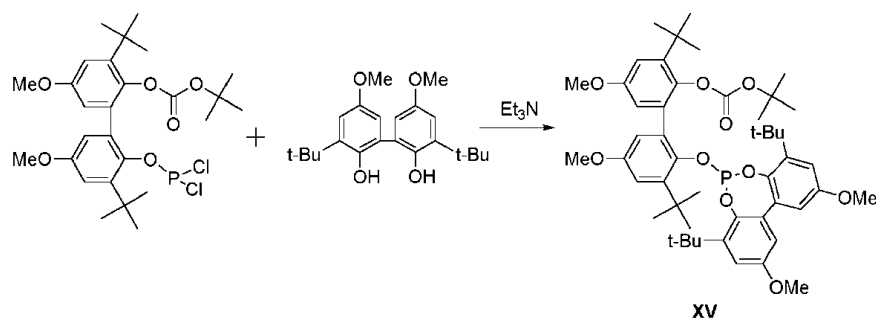


En un matraz de Schlenk de 250 ml en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron en 100 ml de acetonitrilo secado 7,0 g (0,0125 moles) de (3,3'-di-terc.-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc.-butilo.

- 5 En un segundo matraz de Schlenk (100 ml) en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron con agitación 5,1 g (0,0125 moles) de 3,3',5,5'-tetra-terc.-butil-bifenol en 60 ml de acetonitrilo secado y 4,2 ml (0,03 moles) de trietilamina secada. A continuación, la solución de bifenol-trietilamina se añadió lentamente gota a gota a la temperatura ambiente a la solución de clorofosfito y se agitó durante la noche. Una parte del disolvente se separó a presión reducida. El sólido precipitado se filtró y secó. El producto objetivo (**XIV**) pudo obtenerse en forma de un
- 10 sólido blanco (10,2 g, 91%). ³¹P-RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 142,7 ppm (100%).

Ejemplo 5: Síntesis de (XV):

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



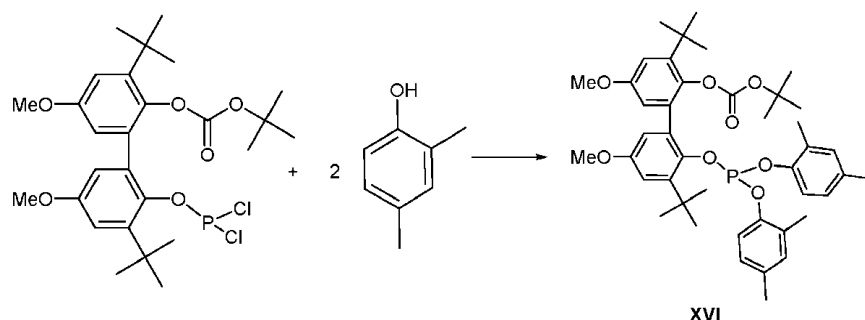
- 15 En un matraz de Schlenk de 250 ml en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron en 100 ml de acetonitrilo secado 7 g (0,0125 moles) de (3,3'-di-terc.-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc.-butilo.

En un segundo matraz de Schlenk (100 ml) en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron 4,5 g (0,0125 moles) de 3,3'-di-terc.-butil-5,5-dimetoxi-bifenol en 60 ml de acetonitrilo secado y 4,2 ml (0,03 moles) de trietilamina desgasificada. A continuación, la solución de bifenol-trietilamina se añadió lentamente gota a gota a 40 °C a la solución de clorofosfito y la mezcla de reacción se calentó hasta 80 °C y se agitó durante 6 h a esta temperatura. A continuación, se filtró en caliente.

- 20 Una parte del disolvente se separó a presión reducida. El sólido precipitado se filtró y secó. El producto objetivo (**XV**) pudo obtenerse en forma de un sólido blanco (10,5 g, 96%). ³¹P-RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 140,9 ppm (95,2%) y otras impurezas (otras impurezas = compuestos de P-H, compuestos de óxido, clorofosfito que no ha reaccionado todavía por completo).
- 25

Ejemplo 6: Síntesis de (XVI):

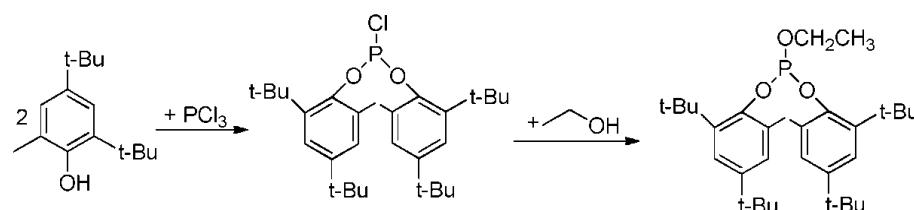
Reacción de (3,3'-di-terc.-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc.-butilo con 2,4-dimetilfenol



En un matraz de Schlenk de 500 ml en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron en 100 ml de acetonitrilo secado 6,8 g (0,012 moles) de (3,3'-di-terc.-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc.-butilo.

- 5 En un segundo matraz de Schlenk (250 ml) en el que se hizo por completo el vacío se disolvieron 6 g (6 ml; 0,048 moles) de 2,4-dimetilfenol en 100 ml de acetonitrilo secado y 5 g (7 ml; 0,059 moles) de trietilamina desgasificada. A continuación, la solución de bifenol-trietilamina se añadió lentamente gota a gota, a la temperatura ambiente, a la solución de clorofosfito y se agitó durante la noche a la temperatura ambiente y a la mañana siguiente se enfrió en un baño de hielo.
- 10 Una parte del disolvente se separó a presión reducida. En este caso resultó una solución mucilaginoso, la cual tras un secado prolongado se convirtió en un sólido. El producto objetivo (**XVI**) pudo obtenerse en forma de un sólido blanco (11,8 g, 62%). ^{31}P -RMN (202,4 MHz, tolueno- d_8): 139,1 ppm (92,8%) y otras impurezas = compuestos de P-H, compuestos de óxido, clorofosfito que no ha reaccionado todavía por completo).

Ejemplo 7: Síntesis de fosfito de bis(2,4-di-terc.-butil-6-metilfenil)-etilo



- 15 En un matraz de Schlenk de 250 ml con agitador magnético, pieza de inserción, embudo de goteo y refrigerador de reflujo se dispusieron 22,5 g (0,1 moles) de 2,4-di-terc.-butil-6-metilfenol (4,6-di-terc.-butil-orto-cresol) y para la fusión del fenol se calentó hasta 55 °C. A la masa fundida se añadieron 0,13 ml (0,0015 moles) de dimetilformamida secada y desgasificada. A continuación, en el espacio de 2 horas, se añadieron gota a gota 5,7 ml (0,065 moles) de tricloruro de fósforo. Después de finalizada la adición, la mezcla de reacción se calentó en el espacio de 3 horas hasta 140 °C y se agitó durante 1 hora a esta temperatura. Después, se agitó en vacío durante 1 hora 130 °C.
- 20 Después, la masa fundida amarillo-anaranjada transparente obtenida (= bis(2,4-di-terc.-butil-6-metil)-fosforocloridita) se enfrió durante una noche hasta 80 °C y se diluyó con 75 ml de bencina desgasificada (80-110 °C). Después del enfriamiento de la solución a -5 °C se añadieron, en el espacio de 15 minutos, 9,1 ml (0,0665 moles) de trietilamina desgasificada. A continuación, en el espacio de 2 horas se añadieron gota a gota 4,4 ml (0,075 moles) de etanol secado y desgasificado, no ascendiendo la temperatura por encima de 5 °C. Esta mezcla se calentó lentamente durante la noche hasta la temperatura ambiente bajo agitación. A la mañana siguiente, el hidrocloreto de trietilamina precipitado se separó por filtración y el filtrado se concentró a presión reducida. Resultó un residuo blanco que se
- 25 recristalizó en 60 ml de etanol desgasificado. El producto pudo obtenerse así en un rendimiento del 73,9% (190,3 g) en forma de un sólido blanco con una pureza del 98% de acuerdo con LC-MS.
- 30

Reducción con cloro

Ejemplo 8: Reducción con cloro de (XI)

a) Tolueno-DMAB/acetonitrilo-DMAB

- 35 En un matraz de Schlenk de 500 ml en el que se hizo por completo el vacío, 10 g de ligando bruto (**XI**) con un índice de cloro de partida de 5,7% en peso en 40 ml de tolueno desgasificado y 10 ml de *N,N*'-dimetilaminobutano se calentó con agitación hasta 105 °C.

En un segundo matraz de Schlenk de 500 ml en el que se hizo por completo el vacío se dispusieron, bajo agitación, 90 ml de acetonitrilo desgasificado y 10 ml de *N,N*'-dimetilaminobutano. A continuación, en el espacio de un par de

minutos, se añadió gota a gota, con agitación, la solución de ligando/tolueno/amina a temperatura ambiente a la solución de acetonitrilo-amina. Con el fin de retener la porción de sólido insoluble, se añadió gota a gota a través de una frita.

Después de la agitación de la solución transparente durante 12 horas, el disolvente se separó a presión reducida. A continuación, el sólido obtenido se mezcló con 40 ml de acetonitrilo desgasificado y se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después, la mezcla se filtró y secó. El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 67% (5,9 g).

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

Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 65/65 mg/kg (ppm)

Para la exactitud, los índices de cloro se analizaron en una determinación doble.

b) Tolueno-DMAB/acetonitrilo

En un matraz de Schlenk de 2 L en el que se hizo por completo el vacío, 115,6 g de ligando bruto (**XI**) con un índice de cloro de partida de 5,7% en peso en 460 ml de tolueno desgasificado y 100 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano se calentaron bajo agitación hasta 105 °C y se agitaron durante aproximadamente 10 min a esta temperatura.

Para el tratamiento ulterior, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró a través de una frita.

Después, el filtrado obtenido se concentró a sequedad mediante presión reducida. A continuación, el sólido obtenido se mezcló con 290 ml de acetonitrilo desgasificado, se agitó durante 15 min a 78 °C, se enfrió de nuevo hasta la temperatura ambiente y se agitó a la temperatura ambiente durante la noche. Por la mañana, el sólido se separó por filtración, se continuó lavando con 50 ml de acetonitrilo desgasificado y se secó. El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 61,8%.

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

Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 75/80 mg/kg (ppm).

c) Tolueno-DMAB/acetonitrilo

En un matraz de Schlenk de 2 L en el que se hizo por completo el vacío, 189,6 g de ligando bruto (**XI**) con un índice de cloro de partida de 1,1% en peso en 760 ml de tolueno desgasificado y 165 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano se calentaron bajo agitación hasta 105 °C y se agitaron durante aproximadamente 10 min a esta temperatura.

Para el tratamiento ulterior, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró a través de una frita.

Después, el filtrado obtenido se concentró a sequedad mediante presión reducida, se mezcló con 475 ml de acetonitrilo desgasificado, se agitó durante 15 min a 75 °C y luego se enfrió de nuevo hasta la temperatura ambiente durante la noche. Por la mañana, el sólido se separó por filtración, se continuó lavando con 50 ml de acetonitrilo desgasificado y se secó.

El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 86% (160 g).

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

Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: < 10 mg/kg (ppm).

d) Tratamiento mediante o-xileno/metanol/trietanolamina

En un matraz de Schlenk de 100 ml en el que se hizo por completo el vacío se pesaron 10,06 g de (**XI**) con un índice de cloro de partida de 1,1% en peso y se mezclaron con 45 ml de o-xileno desgasificado. Esta suspensión se calentó hasta 102°C y se dejó agitar durante 20 minutos. Con ello se disolvió la mayor parte. Solo unas pocas partículas eran insolubles. Después, la solución ligeramente turbia se filtró en caliente y el filtrado transparente se concentró a sequedad a presión reducida y a temperatura ambiente.

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

El producto pudo obtenerse con un rendimiento del 87% (8,65 g)

Resultado RMN: 99,8% de P 139,3 ppm (tolueno-d8).

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

e) Tratamiento mediante tolueno/metanol/trietanolamina

En un matraz de Schlenk de 100 ml en el que se hizo por completo el vacío se pesaron 10,06 g de (**XI**) con un índice de cloro de partida de 1,1% en peso y se mezclaron con 45 ml de tolueno desgasificado. Esta suspensión se calentó hasta 102°C y se dejó agitar durante 20 minutos. Con ello se disolvió la mayor parte. Solo unas pocas partículas eran insolubles. Después, la solución ligeramente turbia se filtró en caliente y el filtrado transparente se concentró a sequedad a presión reducida y a temperatura ambiente.

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

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

Resultado RMN: 100% de P 139,3 ppm (tolueno-d8).
Resultado de cloro según Wickbold: 120 mg/kg (ppm)

Ejemplo 9: Reducción con cloro de (XV)

a) Tratamiento mediante metanol desgasificado + DMAB desgasificado al 5% a 0 °C

- 5 El ligando bruto (XV) con un índice de cloro de partida de 1,3% en peso se disolvió en 80 ml de tolueno secado. Después, la solución se añadió lentamente gota a gota y con agitación a un matraz de Schlenk de 1 L, lleno de 600 ml de metanol desgasificado y 30 ml de dimetilaminobutano (DMAB) desgasificado y se agitó durante 1 h. Con ello, se obtuvo un sólido blanco. La mezcla se enfrió luego hasta 0 °C y se continuó agitando durante 2 h. El sólido obtenido se filtró en frío, se continuó lavando una vez con 60 ml de metanol desgasificado frío y se secó.
- 10 Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: < 10 / < 10 mg/kg (ppm)
Rendimiento: 28,6 g correspondientes a 55%.

b) Tratamiento mediante metanol desgasificado + 5% de agua desgasificada + DMAB desgasificado al 5% a 0 °C

- 15 El ligando bruto (XV) con un índice de cloro de partida de 1,3% en peso se disolvió en 80 ml de tolueno secado. Después, la solución se añadió lentamente gota a gota y con agitación a un matraz de Schlenk de 1 L, lleno de 600 ml de metanol desgasificado, 30 ml de agua totalmente desalada desgasificada y 30 ml de DMAB desgasificado y se agitó durante 1 h. Con ello, se obtuvo un sólido blanco. La mezcla se enfrió luego hasta 0 °C y se continuó agitando durante 2 h. El sólido obtenido se filtró en frío, se continuó lavando una vez con 60 ml de metanol desgasificado frío y se secó.
- 20 Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 90 / 100 mg/kg (ppm)
Rendimiento: 36,36 g.

c) Tratamiento mediante metanol desgasificado + 5% de agua desgasificada + DMAB desgasificado al 2,5% a 0 °C

- 25 El ligando bruto (XV) con un índice de cloro de partida de 1,3% en peso se disolvió en 80 ml de tolueno secado. Después, la solución se añadió lentamente gota a gota y con agitación a un matraz de Schlenk de 1 L, lleno de 600 ml de metanol desgasificado, 30 ml de agua totalmente desalada desgasificada y 15 ml de DMAB desgasificado y se agitó durante 1 h. Con ello, se obtuvo un sólido blanco. La mezcla se enfrió luego hasta 0 °C y se continuó agitando durante 2 h. El sólido obtenido se filtró en frío, se continuó lavando una vez con 60 ml de metanol desgasificado frío y se secó.
- Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 70 / 80 mg/kg (ppm)
Rendimiento: 36,2 g correspondientes a 70,5%.

- 30 d) Tratamiento mediante metanol desgasificado + 7,5% de agua desgasificada + DMAB desgasificado al 2,5% a 0 °C

- 35 El ligando bruto (XV) con un índice de cloro de partida de 1,3% en peso se disolvió en 80 ml de tolueno secado. Después, la solución se añadió lentamente gota a gota y con agitación a un matraz de Schlenk de 1 L, lleno de 600 ml de metanol desgasificado, 45 ml de agua totalmente desalada desgasificada y 15 ml de DMAB desgasificado y se agitó durante 1 h. Con ello, se obtuvo un sólido blanco. La mezcla se enfrió luego hasta 0 °C y se continuó agitando durante 2 h. El sólido obtenido se filtró en frío, se continuó lavando una vez con 60 ml de metanol desgasificado frío y se secó.
- Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 85 / 90 mg/kg (ppm)
Rendimiento: 37,5 g correspondientes a 73%.

e) Tratamiento mediante metanol desgasificado + 7,5% de agua desgasificada + DMAB desgasificado al 5% a 0 °C

- 40 El ligando bruto (XV) con un índice de cloro de partida de 1,3% en peso se disolvió en 80 ml de tolueno secado. Después, la solución se añadió lentamente gota a gota y con agitación a un matraz de Schlenk de 1 L, lleno de 600 ml de metanol desgasificado, 45 ml de agua totalmente desalada desgasificada y 30 ml de DMAB desgasificado y se agitó durante 1 h. Con ello, se obtuvo un sólido blanco. La mezcla se enfrió luego hasta 0 °C y se continuó agitando durante 2 h. El sólido obtenido se filtró en frío, se continuó lavando una vez con 60 ml de metanol desgasificado frío y se secó.
- 45 Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 80 / 80 mg/kg (ppm)
Rendimiento: 38,1 g correspondientes a 74%.

f) Tratamiento mediante metanol desgasificado + 5% de agua desgasificada + DMAB desgasificado al 5% a 0 °C

El ligando bruto (**XV**) con un índice de cloro de partida de 1,3% en peso se disolvió en 80 ml de tolueno secado. Después, la solución se añadió lentamente gota a gota y con agitación a un matraz de Schlenk de 1 L, lleno de 500 ml de metanol desgasificado, 25 ml de agua totalmente desalada desgasificada y 25 ml de DMAB desgasificado y se agitó durante 1 h. Con ello, se obtuvo un sólido blanco. La mezcla se enfrió luego hasta 0 °C y se continuó agitando durante 2 h. El sólido obtenido se filtró en frío, se continuó lavando una vez con 60 ml de metanol desgasificado frío y se secó.

5 Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 20 / 20 mg/kg (ppm)
Rendimiento: 36,1 g correspondientes a 70,3%.

g) Tratamiento mediante tolueno/etanol/*N,N'*-dimetilaminobutano

10 El ligando bruto (**XV**) con un índice de cloro de partida de 1,3% en peso se disolvió en 80 ml de tolueno secado. Después, la solución se añadió lentamente, con agitación, a un matraz de Schlenk de 250 ml con 80 ml de etanol desgasificado y 4 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano desgasificado (al 5%) a 0 °C. La mezcla se agitó a 0 °C durante 4 h. En el matraz de Schlenk no se podían reconocer precipitaciones de producto. Por lo tanto, también aquí se concentró hasta sequedad, el sólido se pulverizó después y al sólido se añadieron, con agitación, primeramente 80 ml de etanol desgasificado y 4 ml de *N,N'*-dimetilaminobutano desgasificado. Primeramente, la mezcla se agitó brevemente a la temperatura ambiente, pasando el sólido a solución. Después de aprox. 3 min se podían visualizar ya de nuevo primeras precipitaciones. A continuación, la mezcla se enfrió hasta 0 °C y se agitó durante 3 h. Después, el sólido se separó por filtración, se continuó lavando con 10 ml de etanol frío desgasificado y se secó.

15 Resultado de la doble determinación de cloro según Wickbold: 190 / 200 mg/kg (ppm)
Rendimiento: 16,7 g correspondientes a 64,41%.

20

Tabla 1: Índices de cloro

	1 ^{er} Disolvente	1 ^a Base	2 ^o Disolvente	2 ^a Base	Índice de cloro, valor medio [ppm]
8a)	Tolueno	DMAB	Acetonitrilo	DMAB	65
8b)	Tolueno	DMAB	Acetonitrilo		77,5
8c)	Tolueno	DMAB	Acetonitrilo		< 10
8d)	o-xileno		Metanol	Trietanolamina	< 20
8e)	Tolueno		Metanol	Trietanolamina	120
9a)	Tolueno		Metanol	DMAB	< 10
9b)	Tolueno		Metanol/H ₂ O	DMAB	95
9c)	Tolueno		Metanol/H ₂ O	DMAB	75
9d)	Tolueno		Metanol/H ₂ O	DMAB	87,5
9e)	Tolueno		Metanol/H ₂ O	DMAB	80
9f)	Tolueno		Metanol/H ₂ O	DMAB	20
9g)	Tolueno		Etanol	DMAB	195

DMAB: dimetilaminobutano

Los ejemplos precedentes muestran, por una parte, que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención el contenido en cloro de organomonofosfitos se puede reducir de manera significativa, por ejemplo de un contenido en cloro de partida de > 50.000 ppm (tal como en los Ejemplos 8a) y 8b)) hasta un contenido final de < 200 ppm o de un contenido en cloro de partida de 11.000 ppm (Ejemplo 8c)) o bien 13.000 ppm (Ejemplos 9a) a 9f)) a un contenido final de < 200 ppm.

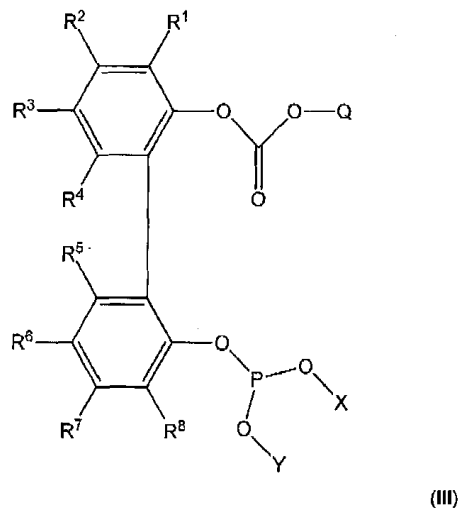
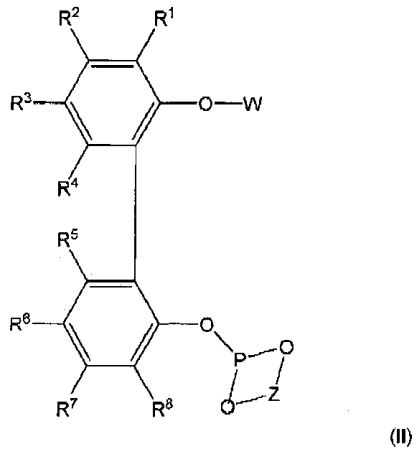
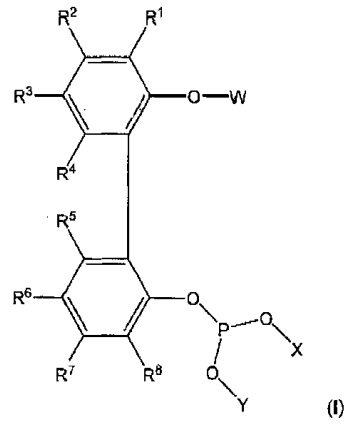
25

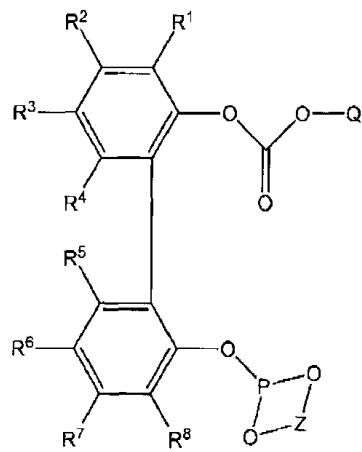
Los Ejemplos demuestran, además, que también se pueden utilizar disolventes acuosos (como en los Ejemplos 9b) a 9f)) y no es forzosamente necesario un secado de los disolventes orgánicos. El agua puede conducir en el caso de fosfitos a descomposiciones y, con ello, a pérdidas de rendimiento. Esto no se observa en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante la adición de dimetilaminobutano o bien trietanolamina. Esto significa que se puede renunciar a un secado complejo y costoso de los disolventes.

30

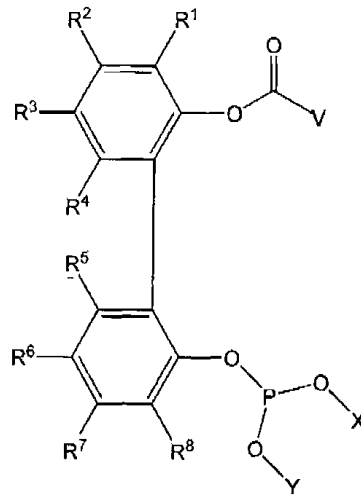
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir el contenido en cloro en un organomonofosfito de una de las fórmulas generales I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX o X:

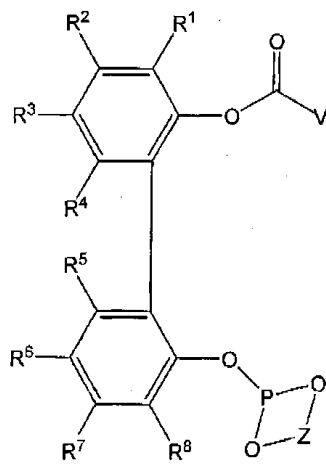




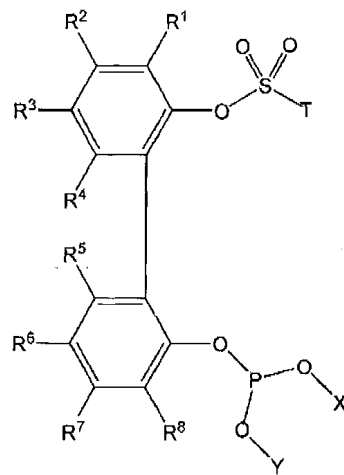
(IV)



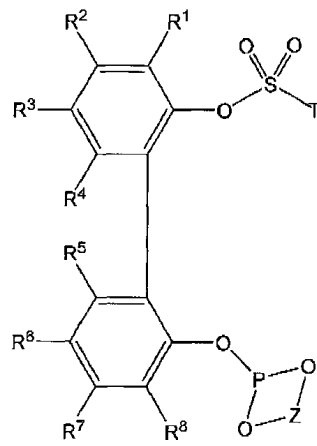
(V)



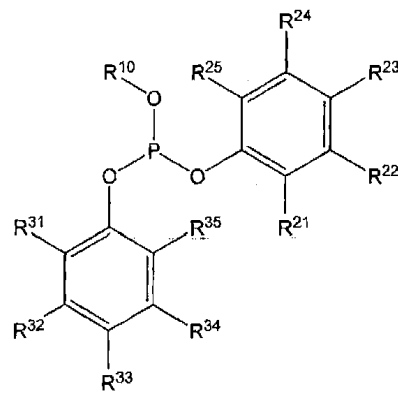
(VI)



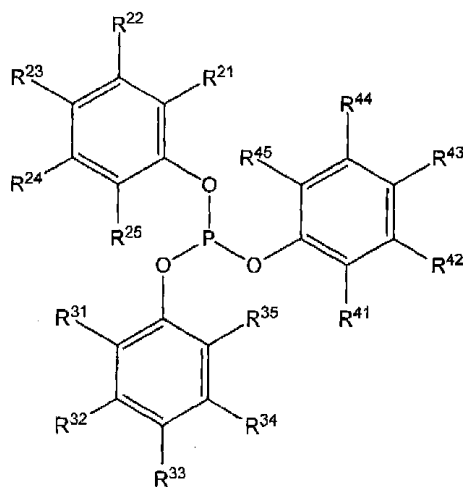
(VII)



(VIII)



(IX)

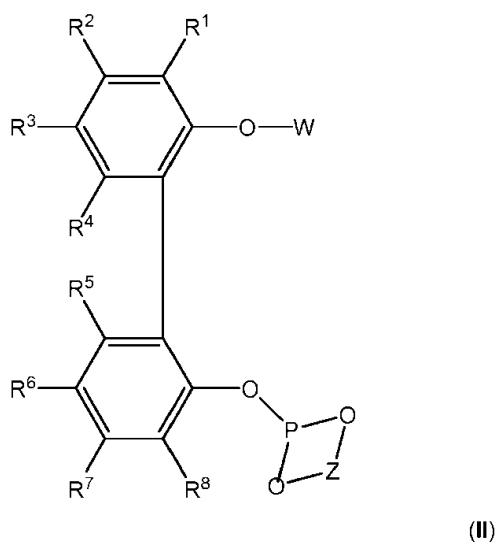
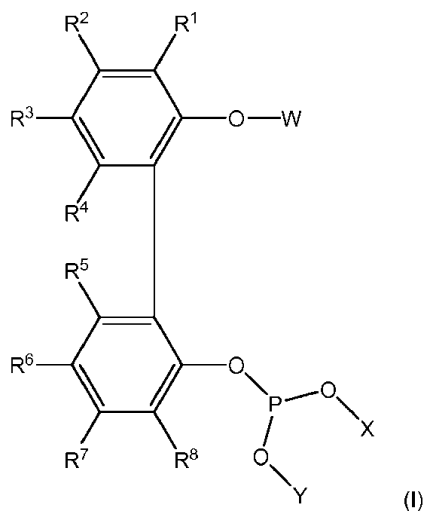


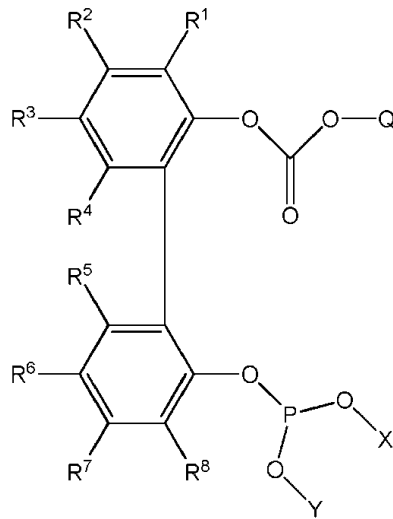
(X)

en donde los radicales $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34}, R^{35}, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{44}, R^{45}$, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de:

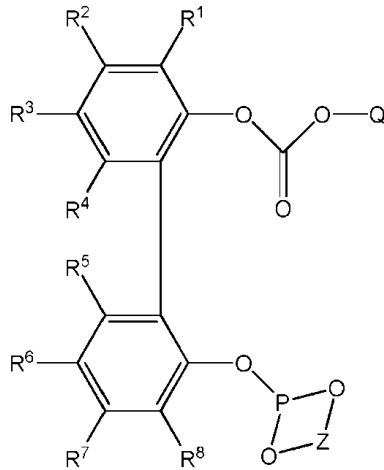
- 5 -H, -alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-arilo (C_6-C_{20}), -arilo (C_6-C_{20});
 y R^{10} representa -alquilo (C_1-C_{12});
 y T se elige de:
 - CH_3 , - CF_3 , - $CH_2C_6H_5$;
 y Q se elige de:
 10 -alquil (C_1-C_{12})-, - $C(CH_3)_3$;
 y V se elige de:
 - $CH_2CH_2COCH_3$, - $C(CH_3)_3$, - C_6H_5 ;
 y W se elige de:
 -Me, - CH_2CH_3 , - $CH_2CH_2CH_3$, - CH_2 -ciclo- C_3H_5 , - $CH(CH_3)_2$, -ciclo- C_6H_{11} , - $C(CH_3)_3$, - $CH_2C_6H_5$, - $CH_2C_6H_3-2,4-(CH_3)_2$;
 15 y X e Y, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de:
 -alquilo (C_1-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20});
 y Z se elige de:
 -alquil (C_1-C_{12})-, -aril (C_6-C_{20})-, -aril (C_6-C_{20})-aril (C_6-C_{20})-;
 y los mencionados alquil-, cicloalquil-, aril- y pueden estar sustituidos;
- 20 que comprende las etapas de procedimiento:
 a) disolución parcial o completa del organomonofosfito en una primera solución, que comprende un primer disolvente que se elige de compuestos aromáticos, alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo y éter;
 b) incorporación de la primera solución en una segunda solución que comprende un segundo disolvente que se elige de compuestos aromáticos, alcanos C_5-C_{10} , alcoholes, acetona, acetato de etilo, acetonitrilo, éter, agua,
 25 en donde al menos una de las dos soluciones comprende dimetilaminobutano o trietilamina o trietanolamina;
 c) el organomonofosfito purificado se precipita.
2. Procedimiento según la reivindicación 1,
 en el que el primer disolvente se elige de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol,
 propanol, iso-propanol, acetonitrilo.
- 30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2,
 en el que el primer disolvente es tolueno.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3,
 en el que el segundo disolvente se elige de: acetato de etilo, anisol, orto-xileno, tolueno, acetona, metanol, etanol,
 propanol, iso-propanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dietiléter, glicol, alcanos C_5-C_{10} .
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4,
 en el que el segundo disolvente es acetonitrilo o metanol.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5,
 en el que la segunda solución comprende un tercer disolvente.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el tercer disolvente es agua.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa a) del procedimiento el organomonofosfito se disuelve por completo en la primera solución.
- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el organomonofosfito purificado presenta un contenido en cloro de < 1.000 ppm.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el organomonofosfito purificado presenta un contenido en cloro de < 200 ppm.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que después de la incorporación de la primera solución en la segunda solución, la temperatura para el aumento del grado de precipitación se reduce de -20 a +10 °C.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el organomonofosfito presenta una de las fórmulas generales I, II, III o IV:





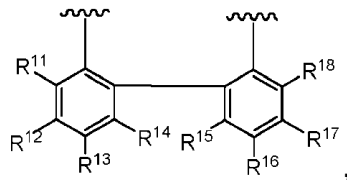
(III)



(IV).

- 5 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12,
 en el que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de: -H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-arilo (C₆-C₂₀), -arilo (C₆-C₂₀);
 y W representa -CH₃;
 y Q representa -C(CH₃)₃.

- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13,
 en el que Z representa:



- 15 y
 en donde R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, en cada caso independientemente uno de otro, se eligen de:
 -H, -alquilo (C₁-C₁₂), -O-alquilo (C₁-C₁₂), -O-arilo (C₆-C₂₀), -arilo (C₆-C₂₀), -halógeno, -COO-alquilo (C₁-C₁₂), -CONH-
 15 alquilo (C₁-C₁₂), -aril (C₆-C₂₀)-CON[alquilo (C₁-C₁₂)]₂, -CO-alquilo (C₁-C₁₂), -CO-arilo (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H,
 -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo (C₁-C₁₂)]₂.