

17 JUN



259029

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN HIDROPEROXIDO TERCIARIO, a favor de la razón social FOOD MACHINERY AND CHEMICAL Co. de nacionalidad estadounidense, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street (Estados Unidos)

-O-O-O-O-O-



17

- 1 -

2500

La presente invención se refiere a la producción de hidroperóxidos terciarios.

Hasta ahora, los hidroperóxidos terciarios se han producido por reacción de alcoholes terciarios con peróxido de hidrógeno. Esta reacción, que para lograr los mejores resultados se ha realizado en presencia de un catalizador de ácido sulfúrico, puede ser representada por la siguiente ecuación:



Ese método comprendía trabajar con una mezcla de reacción que contenía el alcohol terciario y un gran exceso molar de peróxido de hidrógeno, por ejemplo al menos aproximadamente 10 moles de peróxido por cada mol de alcohol. En la práctica, las mezclas de reacción contenían a menudo más del 35 % aproximadamente de peróxido de hidrógeno por peso, y en consecuencia estaban dentro de la gama detonable de mezclas de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno. Igualmente, cuando se usaba ácido sulfúrico como catalizador para la reacción, reacciones competitivas entre el ácido sulfúrico y el producto hidroperóxido reducían seriamente el rendimiento de hidroperóxido.

Una particularidad de la presente invención consisten proporcionar un método seguro y eficaz de producir hidroperóxidos terciarios por reacción de peróxido de hidrógeno con alcoholes terciarios, en el cual método se emplean

17 JUN



- 2 -

259029

mezclas de reacción que contienen peróxido de hidrógeno en cantidades inferiores a las cantidades peligrosas.

De acuerdo con la presente invención, un alcohol terciario se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en un medio de ácido ortofosfórico, a una temperatura dentro de la escala de 30 a 75°C aproximadamente, y con preferencia entre 40 y 50°C aproximadamente.

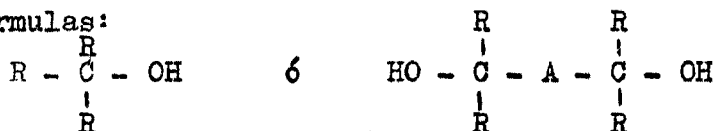
La cantidad de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción es la cantidad que no proporciona más de aproximadamente un 35 % ponderal de peróxido de hidrógeno en la misma. La cantidad de ácido ortofosfórico empleada es aproximadamente de 2 a 8 moles por mol de grupos hidroxilo en el alcohol a reaccionar. Se pueden emplear sólo aproximadamente 2 moles de peróxido de hidrógeno por cada mol de grupos hidroxilo en el alcohol a reaccionar.

Las mezclas de reacción de la presente invención pueden ser manipuladas con facilidad y seguridad; no son detonables mediante ensayos de explosión normales, por ejemplo el ensayo citado en Shanley & Perrin, "Propulsión a Reacción", 382 (1958). A pesar de las bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno que se emplean para permitir una operación segura, las reacciones secundarias se mantienen en un mínimo y se obtiene un rendimiento elevado de hidroperóxido. Esto es particularmente sorprendente en vista de las temperaturas harto elevadas, hasta de 75°C, a las cuales se realiza



la reacción. Además, debido a la naturaleza directa de la reacción y su carencia de reacciones secundarias, la reacción puede ser realizada convenientemente de manera continua, haciéndose recircular las aguas madres como fuente de reactantes. Esto permite una utilización substancial del per-
55 óxido de hidrógeno cargado.

Los diversos alcoholes terciarios que tengan uno o más grupos hidroxilo, cada cual unido a un átomo de carbono terciario, se emplean como precursores de los hidroperóxidos deseados. Estos alcoholes pueden ser representados
60 por las fórmulas:



En estas fórmulas, cada R representa un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo igual o diferente, dos de los cuales pueden formar conjuntamente un compuesto de anillo alicíclico, y A representa un grupo alquilo divalente. Cuando así
65 se desee, estos alcoholes terciarios pueden contener sustituyentes que son inertes con respecto a las presentes mezclas de reacción, por ejemplo grupos éter o halógeno. Alcoholes terciarios útiles son ejemplificados por los siguientes: alcohol de butilo terciario, alcohol de amilo terciario,
70 2,4,4-trimetil-2-pentanol, 2,5-dimetil-2-hexanol, 3,6-dimetil-3-octanol, 2,5-dimetil-2,5-dihidroxihexano, 3,6-dimetil-
75



17

- 4 -

2590

3,6-dihidroxi octano, 1,1'-etilenobis)ciclohexanol), 1-fenil-2-metil-propanol, 1,4-dimetil-1,4-dihidroxiciclohexano, dimetilciclohexilcarbinol, y 2,7-dimetil-2,7-dihidroxi octano.

80

El peróxido de hidrógeno empleado en esta reacción es peróxido de hidrógeno acuoso, conteniendo por lo menos un 50 % ponderal de peróxido. Se lo emplea en una cantidad de por lo menos aproximadamente 2 moles por cada mol de grupos hidroxilo en el alcohol a reaccionar. El límite superior de la cantidad de peróxido es la cantidad que proporciona una mezcla de reacción que contiene aproximadamente un 35 % ponderal de peróxido de hidrógeno. Esta cantidad se elige porque el trabajo con una concentración de peróxido más elevada resulta a menudo en la formación de mezclas de reacción de tonables. Se prefiere emplear aproximadamente 2 a 8 moles de peróxido de hidrógeno por cada mol de grupos hidroxilo a reaccionar en el alcohol; el uso de más de aproximadamente 5 moles de peróxido de hidrógeno, normalmente no es necesario para proporcionar grandes conversiones del alcohol en hidroperóxido.

85

90

95

La reacción se realiza en un medio de ácido ortofosfórico. Normalmente, se empleará ácido ortofosfórico que tiene una concentración del 70 al 95 % aproximadamente. El ácido ortofosfórico se emplea en una cantidad de por lo menos aproximadamente 2 moles por cada mol de grupos hidroxilo

100



- 5 -

259029

105 a reaccionar en el alcohol, y preferentemente se emplea en una cantidad de aproximadamente 4 a 8 moles sobre esta base. El uso de cantidades mayores de ácido fosfórico baja la concentración del peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción total, asegurando así que la mezcla de reacción quede bien fuera de la gama detonable; por cantidades mayores, se entienden cantidades dentro del límite superior de la gama indicada.

110 La presente reacción se realiza a una temperatura del orden de 30 a 75°C aproximadamente, y con preferencia de 40 a 50°C aproximadamente. El trabajo a temperaturas inferiores a 30°C reduce el rendimiento de hidroperóxido, mientras que el trabajo a temperaturas superiores a 75°C tiende a descomponer muchos hidroperóxidos.

115 El producto hidroperóxido puede ser empleado tal como se obtiene de la reacción, por ejemplo como reactante para ser usado con un alcohol en la formación de un peróxido. Empero, cuando se desea obtener un producto más puro, se lo puede aislar y purificar con técnicas normales. Una técnica típica de purificación comprende separar la capa orgánica que se forma en la mezcla de reacción, lavarla con agua y con un material alcalino acuoso tal como bicarbonato de sodio, separar el material alcalino con lavados adicionales con agua, y secar el producto. En algunos casos, el producto se precipita a partir de la mezcla de reacción, y la re-

120

125



- 6 -

259029

130 cuperación sólo requiere separar y lavar el precipitado.
Otros métodos de purificación serán obvios para las perso-
nas prácticas en la materia.

135 Es a menudo conveniente realizar la reacción sobre
una base continua. En el trabajo continuo, el producto hi-
droperóxido se separa a partir de la fase orgánica de la mez-
cla de reacción a medida que se va formando, y las aguas ma-
dres de la reacción se recirculan al recipiente de reacción.
Ingredientes de reposición se agregan continuamente a las
140 aguas madres recicladas, según se requieran. Este método de
trabajar es sumamente económico, y es hecho factible por el
hecho de que pocas o ninguna reacción secundaria tienen lu-
gar, sin competencia con la deseada reacción formadora del
hidroperóxido, y sin descomposición del producto hidroper-
óxido.

145 Los hidroperóxidos formados con arreglo al presente
método se aplicarán menudo como agentes para blanqueo, fun-
gicidas y germicidas, y como productos intermedio en la pro-
ducción de peróxidos y otros productos químicos. Por ejemplo,
la conversión del hidroperóxido en un peróxido puede ser
150 efectuada por reacción del hidroperóxido con un alcohol.

Los siguientes ejemplos se ofrecen tan sólo a títu-
lo ilustrativo, y no han de limitar el alcance del presente
método. Cada una de las mezclas de reacción descriptas en los
ejemplos fué ensayada con respecto a su detonabilidad median-



- 7 -

259029

166 te el ensayo descrito en Shalley & Perrin, "Propulsión a
reacción", 382 (1958). Ninguna de las mezclas resultó ser
detonable.

EJEMPLO 1:

160 272 g (4 moles) de peróxido de hidrógeno al 50 % se
agregaron a 460 g (4 moles) de ácido ortofosfórico al 85 %
en un recipiente de tres golletes equipado con un agitador,
un termómetro y un embudo cuentagotas. Durante esta adición,
la temperatura del líquido subió de 10°C a 15°C. A este me-
dio se agregaron 158 g (1 mol) de alcohol de decilo tercia-
165 rio (3,6-dimetil-3-octanol), y la mezcla resultante se calen-
tó a 45°C. Esta mezcla se agitó a esta temperatura durante
6 horas, y luego se dejó enfriar a temperatura de ambiente
con agitación, durante la noche.

170 La mezcla de reacción se separó en dos capas, la ca-
pa orgánica se lavó con agua, y se disolvió en 250 ml de é-
ter. La solución etérea se lavó con bicarbonato de sodio a-
cuoso al 5 % y con agua, y se secó sobre sulfato de magnesio.
Luego el éter se evaporó bajo presión reducida para propor-
cionar 173 g de un producto incoloro, hidroperóxido de deci-
175 lo terciario. Esto corresponde a un rendimiento del 95 %.

Análisis calculado para $C_{10}H_{22}O_2$: O peroxídico,
9,18. Encontrado: O peroxídico, 877.

EJEMPLO 2:

En este ejemplo, 4,41 g (0,05 mol) de alcohol de



- 8 -

259029

180 amilo terciario se agregaron a una solución de 13,6 g (0,2
mol) de peróxido de hidrógeno al 50 % y 23,3 g (0,2 mol) de
ácido ortofosfórico al 85 %. La mezcla de reacción se calen-
tó a 32°C durante dos horas y media, después de lo cual se
185 la enfrió a temperatura de ambiente durante la noche, con
agitación. La capa orgánica se disolvió en éter, se lavó con
solución de bicarbonato de sodio acuosa al 5 % y con agua,
y se secó. Se obtuvo un rendimiento de 3,8 g de hidroperóxido
de amilo terciario incoloro, aceitoso.

190 Este material se convirtió en 4,5 g de la sal blan-
ca cristalina del aceite, por reacción con hidróxido de
sodio acuoso al 25 %.

EJEMPLO 3:

195 En este ejemplo, 7,3 g (0,05 mol) de 2,5-dihidroxi-
2,5-dimetilhexano se agregaron con agitación a una mezcla de
13,6 g (0,2 mol) de peróxido de hidrógeno al 50 % y 20,7 g
(0,2 mol) de ácido ortofosfórico al 95 %. La mezcla de reac-
ción se calentó entonces a 45°C, temperatura a la cual el
producto empezó a separarse en pocos minutos. Después de una
hora de agitación a esta temperatura, el producto que se ha-
200 bía precipitado se separó por filtración y se lavó con agua.
El rendimiento de 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido era
de 5,3 g. El contenido teórico de oxígeno peroxídico era del
5,62 %; un 4,80 % se encontró en el producto.

EJEMPLO 4:



- 9 -

259029

205 Este ejemplo ilustra la viabilidad de una preparación
continua de 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano a partir
de 2,5-dihidroxi-2,5-dimetilhexano, demostrando que el medio
de reacción puede ser usado nuevamente. A una mezcla de
13,4 g (0,2 mol) de peróxido de hidrógeno al 50 % y 23,3 g
210 (0,2 mol) de ácido ortofosfórico al 85 %, se agregaron 7,3 g
(0,05 mol) de 2,5-dihidroxi-2,5-dimetilhexano.

La mezcla de reacción se calentó hasta 45 a 50°C
durante un hora, se enfrió a 5°C y se filtró para separar el
producto precipitado, 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano.
215 Este producto se purificó por lavado con agua, con bicarbonato
de sodio acuoso al 5 %, y luego con agua; se obtuvieron
5,3 g de 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano. Las aguas ma-
dres, que pesaban 32,5 g, se realimentaron entonces al reci-
piente de reacción donde se les agregaron 4,2 g de ácido fos-
220 fórico al 85 %, 3,2 g de peróxido de hidrógeno al 90 %, y
4,9 g de 2,5-dihidroxi-2,5-dimetilhexano. Esta mezcla de reac-
ción se calentó a 45°C durante una hora, y se enfrió a 5°
C, temperatura a la cual el producto, 2,5-dihidroperoxi-2,5-
dimetilhexano, se precipitó y se separó por filtración. Este
225 producto se lavó y se purificó de la manera arriba descrita,
para proporcionar 3,0 g de 2,5-dihidroxi-2,5-dimetilhexano.
Las aguas madres, que pesaban 31,8 g se realimentaron enton-
ces al recipiente de reacción, y se les agregaron 4,2 g de
ácido fosfórico al 85 %, 3,2 g de peróxido de hidrógeno al



- 10 -

259029

230 90%, y 4,9 g del alcohol. Esta mezcla de reacción se calentó hasta 45 a 50°C durante una hora, se enfrió a 5°C, y el producto precipitado se separó por filtración y se purificó. En este caso se obtuvieron 2,7 g de producto. Luego las aguas madres se realimentaron al recipiente de reacción y el procedimiento se repitió.

235 El producto, 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetilhexano, se analizó y resultó contener un 4,85 % de oxígeno peroxídico; esto podía compararse con el contenido teórico del 5,62 %.

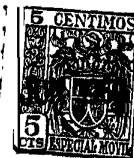
EJEMPLO 5:

240 Una mezcla de 22,6 g de 1,1'-etilenobis(ciclohexanol), 27,2 g de peróxido de hidrógeno al 50 % y 46 g de ácido ortofosfórico al 85 % se calentó hasta 50°C durante 45 minutos. El producto se separó por filtración y se purificó por su sal disódica. El dihidroperóxido se aisló por acidificación de la sal sódica. El producto se fundió a 82,5-85°C.

245 Análisis calculado para $C_{14}H_{26}O_4$: O peroxídico, 12,4. Encontrado: O peroxídico, 11,0.

EJEMPLO 6:

250 A una solución de 138,5 g de ácido ortofosfórico y 164 g (2,4 moles) de peróxido de hidrógeno al 50 % se agregaron 52 g (0,3 mol) de 2,7-dihidroxi-2,7-dimetiloctano. La mezcla se calentó hasta 45 a 50°C durante dos horas. Al enfriarse, la mezcla de reacción se separó en dos capas. La capa superior se disolvió en éter, y la solución etérea se la



- 11 -

vó con agua, bicarbonato de sodio al 5 %, y se secó. La evaporación del éter bajo presión reducida proporcionó 54 g de 2,7-dihidroperoxi-2,7-dimetiloc-tano, que se fundió a 62,5-65°C.

255

Análisis calculado para $C_{10}H_{22}O_4$; O peroxídico, 7,75. Encontrado: O peroxídico, 7,43.

EJEMPLO 7:

260

En una preparación similar, a partir de 138 g de 1-fenil-2-metil-2-propanol, 272 g de peróxido de hidrógeno al 50 % y 460 g de ácido ortofosfórico al 85 %, se obtuvo el correspondiente 1-fenil-2-metilpropano-2-hidroperóxido.-

- - - -

255

NOTA. - Descrito suficientemente lo que antecede, sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es el contenido de las reivindicaciones que figuran a partir de la página siguiente:



17 JUN 1968

253028

REIVINDICACIONES

Habiendo así especialmente descripto y determinado la naturaleza del presente invento y la forma en que el mismo puede ser llevado a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivos:

1. El procedimiento para producir un hidroperóxido terciario a partir de peróxido de hidrógeno y un alcohol terciario, caracterizado por el hecho de que un alcohol terciario se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en un medio de ácido ortofosfórico, a una temperatura del orden de 30°C a 75°C.

2. El procedimiento con arreglo a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la concentración del peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción total es inferior al 35 % ponderal y la cantidad de peróxido de hidrógeno usada es por lo menos de 2 moles por cada mol de grupos hidroxilo en el alcohol a reaccionar.

3. El procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1-2, caracterizado por el hecho de que el peróxido de hidrógeno usado es peróxido de hidrógeno acuoso que contiene por lo menos un 50 % ponderal del peróxido.

4. El procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1-3, caracterizado por el hecho de que la cantidad de ácido ortofosfórico presente es aproximadamente de 2 a 8 moles por mol de grupos hidroxilo en el alcohol a reaccionar.

5. El procedimiento con arreglo a las reivindicaciones



- 13 -

259029

295

ciones 1-4, caracterizado por el hecho de que la temperatura es aproximadamente de 40°C a 50°C.---

6 - PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN HIPOXIDO TERCIARIO.

300

Todo según queda descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sólo cara, con un total de trescientas líneas.

Madrid 17 Junio 1960.
p.a. *CH. GARCIA*

YAC