

258846

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS", a favor de la firma alemana BERGWERKSGESELLSCHAFT H I - B E R N I A AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en HERNE (Alemania).

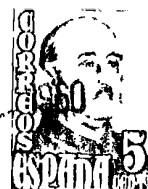
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos.

- Es conocido que se puede transponer hidroperóxidos terciarios en dialkilperóxidos diterciarios con alcoholes terciarios, en presencia de ácidos, como ácido sulfúrico o ácido perclórico. No obstante, según el estado del arte, no era posible hasta el presente transformar los hidroperóxidos terciarios que contienen por lo menos un radical aromático, por esta vía, en éteres, ya que son descompuestos por la acción de los ácidos. Así, por ejemplo, no es posible la preparación de peróxido de dicumilo a base del hidroperóxido de cumol mediante eterificación, puesto que el hidroperóxido de cumol se escinde, en presencia de ácidos, en fenol y acetona. Únicamente mediante tratamiento térmico se lograba, con observación de condiciones particulares, obtener, por ejemplo, a base de
- 5.
- 10.
- 15.

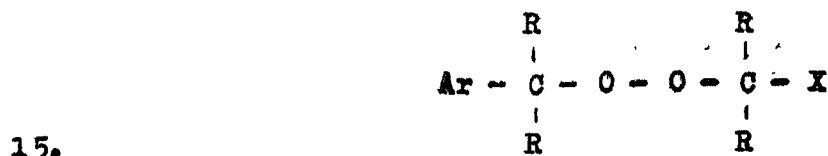
259840

20 JUL 1960



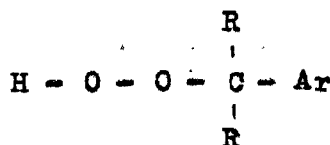
5. hidropéroxido de cumol al péroxido de dicumilo. Esto se puede lograr, ya sea por calentamiento durante 36 horas con carbón activo a 95°C. (rendimiento hasta un 40%), ya sea por calentamiento con ácido acético glacial a 105°C. (rendimiento del 20 al 35%), ya sea, aún mejor, mediante calentamiento durante 48 horas con fenildimetilcarbinol a 95°C., a cuyo efecto, ante todo en el último de los casos citados, se presentan muy considerables cantidades de productos secundarios. Todos estos procedimientos no resultan apropiados para una aplicación de servicio.
- 10.

Constituye un objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de fórmula:



en la que significan: Ar un radical aromático, eventualmente sustituido; R un radical hidrocarburo alifático; y X un grupo arilo sustituido, o un grupo arilo, o alquilo.

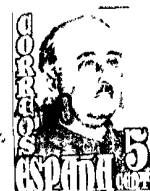
20. El procedimiento consiste en transponer hidropéroxidos terciarios con un radical arilo de fórmula:



25. en la que R y Ar tienen el significado antes indicado, alcoholes alifáticos y/o aromáticos en presencia de ácido perclórico.

30. La presente invención se basa en el conocimiento sorprendente de que los hidropéroxidos aromáticos terciarios pueden ser transpuestos muy fácil, rápida y casi cuantitativamente con los alcoholes indicados en presencia de ácido perclórico,

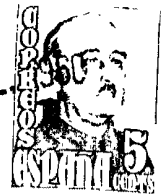
259846



- en los compuestos orgánicos deseados. El ácido perclórico tiene evidentemente una eficacia del todo específica que ante todo estriba en el hecho de que prácticamente no se producen descomposiciones de índole alguna del hidroperóxido aplicado y
5. que la reacción es conducida especialmente en la dirección de la condensación deseada. Este efecto es tanto mas sorprendente porque hasta el presente se consideraba como definitivo conocimiento, después de trabajos y estudios científicos, que a causa del riesgo de una descomposición del hidroperóxido, de principio no se debía operar en presencia de ácido. El estudio muy detenido de Kharasch, Fono y Nudenberg (J.org.Chem. 15, 748 ss. - 1950) llega por ejemplo al resultado de que hidroperóxido de cumol disuelto en ácido acético glacial ya, a temperatura ambiente, se disocia en reacción exotérmica, si se adiciona 0.01 a 0,2% de ácido perclórico. Pero las investigaciones del inventor han demostrado de un modo absolutamente claro que, en presencia de ácido perclórico, y si no están presentes otros ácidos, se presenta casi exclusivamente una reacción en el sentido de la condensación deseada.
- 10.
- 15.
20. La concentración de ácido aplicada depende de la temperatura operatoria a la que ha de llevarse a cabo la reacción. Se ha comprobado que, a temperaturas mas bajas pueden aplicarse mas elevadas concentraciones de ácido que a temperaturas más altas, lo cual influye simultáneamente también, según el hidropéroxido aplicado, en la formación de productos secundarios.
25. Es particularmente ventajoso operar a tales temperaturas que estén situadas por bajo de la temperatura de descomposición de los hidroperóxidos. Se puede operar, por ejemplo, en la preparación de peróxido de dicumilo a base de hidroperóxido de cumol y dimetilfenil carbinol, aproximadamente, a 0-95°C., de
- 30.

23 JUL

259846



- preferencia entre 20 y 60°C., con rendimientos de un 90% y aun más, si la concentración de ácido, referida a la cantidad de alcohol utilizada, está situada aproximadamente entre 0,001 y 50%, de preferencia entre 0,1 y 30%. En este procedimiento ha
5. resultado particularmente favorable que las reacciones transcurran a bajas temperaturas operatorias, incluso a las ambiente, sin dificultades, de modo prácticamente cuantitativo, y que los tiempos reaccionales, en comparación con la preparación térmica usual, son mas breves por un múltiplo. Así, por ejemplo,
10. es posible obtener el peróxido de dicumilo, con los elevados rendimientos antes indicados, a temperatura ambiente y en un período de 1 a 2 horas como máximo, mientras que con la preparación térmica a base de hidropéroxido de cumol se necesitan 48 horas a 95°C., a cuyo efecto, según comprobó el inventor, no se
15. logran, ni con mucho, similares rendimientos. Por ejemplo, según el procedimiento de la Patente estadounidense 2.691.683, a temperaturas de 106 a 132°C. el máximo rendimiento es solo de un 30%.

- Substancias de partida apropiadas son, por ejemplo:hidro-
20. péroxido de cumol y fenildimetilcarbinol; hidropéroxido de cumol y butanol; hidropéroxido de diisopropilbenceno y carbinol o butanol; hidropéroxido de cumol y trifenilcarbinol.

- Al llevar a cabo por cargas el procedimiento, se procede convenientemente del modo siguiente: se deja afluir paulatinamente, bajo agitación, el peróxido en el alcohol mezclado con
25. el ácido, a una temperatura que está situada por bajo de la de descomposición del hidropéroxido aplicado. Al cabo de pocos minutos se manifiesta una sensible formación de agua que puede ser eliminada, continuamente en parte o totalmente, según métodos conocidos. Se opera convenientemente de tal manera que
- 30.

259846



- la proporción molar de peróxido al alcohol se selecciona de modo que esté presente un exceso suficiente de alcohol. Transcurridas de 1 a 2 horas el producto, en tanto que se trata de un peróxido sólido, es enfriado, separado por filtración y lavado. Con los peróxidos líquidos y disueltos se puede eliminar el exceso de alcohol del peróxido formado mediante una destilación apropiada, convenientemente por evaporación en capa delgada.
5. Asimismo se puede llevar a cabo el procedimiento de modo continuo. Para ello se procede de modo que se alimenta en el recipiente reaccional, al principio de la reacción, el ácido perclórico, adicionando entonces continuamente alcohol, hidroperoxido y ácido en la misma medida como corresponde a la cantidad del producto descargado. Convenientemente se cuida de que la concentración de ácido quede durante toda la reacción dentro de los órdenes indicados; por regla general se operará a concentración de ácido aproximadamente constante.
10. EJEMPLO 1º.- En un recipiente de un litro de capacidad, con agitador, se cargan previamente 500 g. de dimetilfenilcarbinol y 0,5 g. de ácido perclórico. Se deja entonces afluir, bajo agitación, hidroperoxido de cumol al 87%, aproximadamente, que aun contiene un 1,5% de acetofenona, aproximadamente, así como también aproximadamente un 6% de alcohol dimetilbencílico y poco mas o menos un 6% de cumol, a temperatura de 60°C., en la mezcla citada de carbinol y ácido perclórico previamente cargada. Así se alimentan, dentro de 2 horas, 290 g. de hidroperoxido de cumol al 87%. Se enfría entonces el producto hasta unos 10°C. y el peróxido de alfa-cumol segregado es separado por centrifugación. Después de la elaboración de las lejías madre, ulterior, se obtiene alrededor de 160 g. de peróxido
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



de dicumilo, que corresponde, aproximadamente, a un rendimiento de un 95%. La lejía madre contiene poco mas o menos un 20% de hidroperóxido de cumol, pudiendo ser utilizada otra vez para una segunda carga. El punto de fusión del producto obtenido es de 39,8°C.

5.

EJEMPLO 2º.- En un recipiente de dos litros de capacidad, con agitador, se cargan unos 1000 g. de dimetilfenilcarbinol con 200 g. de ácido perclórico. Se alimenta, bajo agitación y paulatinamente en total 650 g. de hidroperóxido de cumol al

10.

87%, que todavía contiene un 1% de acetofenona, un 5% de alcohol dimetilbencílico, un 6% de cumol, y un 1,5% de alfa-metil-estireno, a la mezcla de carbinol y ácido perclórico previamente cargada, a una temperatura reaccional de 20°C. La reacción queda terminada en unos 45 minutos. Dentro de dicho lapso de

15.

tiempo el hidroperóxido de cumol adicionado ha quedado totalmente transpuesto. La mezcla reaccional es enfriada a unos 10°C. y el peróxido de alfa-cumilo es separado por centrifugación. Después de la ulterior elaboración de las lejías madre se obtiene en total 932 g. de peróxido de dicumilo, o sea un

20.

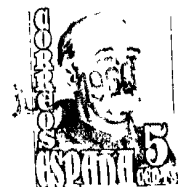
rendimiento de un 94%. El punto de fusión del producto obtenido es de 40,2°C.

N O T A

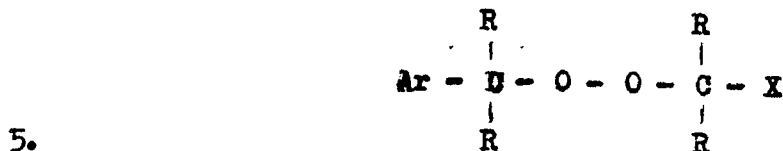
Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº B 54208 IVb/12 o, depositada el 28 de Julio de 1959, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

25.

259846

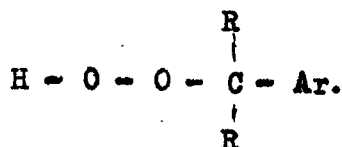


1.- Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, que corresponden a la fórmula;



en la que los significados son: Ar el de un radical aromático eventualmente substituido; R el de un radical hidrocarburo alifático; y X el de un grupo arilo substituido, o un grupo arilo, o alquilo, caracterizado porque se transponen hidropéroxidos terciarios con un radical arilo de la fórmula:

10.



en la que R y Ar tienen el significado antes indicado, con alcoholes alifáticos y/o aromáticos, en presencia de ácido perclórico.

15.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de ácido, referida a la cantidad utilizada de alcohol, queda situada, aproximadamente, en el orden de 0,001 a 50%, de preferencia de 0,1 a 30%.

20.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se opera a temperaturas entre 0 y 95°, de preferencia a la temperatura ambiente.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al llevar a cabo el procedimiento se mantiene de modo continuo la concentración de ácido prácticamente constante, mediante la continua adición de reducidas cantidades de ácido.

25.

5.- Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos.

30.

259846³ JUL. 1960



Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 23 de Julio de 1960.

BERGWERKSGESELLSCHAFT H I B E R N I A AKTIENGESELLSCHAFT

p. a.