



P - 19.669.-

419 E

259850

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de U C L A F, entidad francesa, establecida en 35,
Boulevard des Invalides, Paris, Francia, por:

«UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE TRIALCOHILBORANOS».

El objeto del presente invento es un nuevo procedimiento de preparación de alcoholboranos entre los cuales, algunos términos, particularmente el trietilborano y el tri-n-butilborano, pueden encontrar aplicaciones industriales bien sea para la polimerización de ciertos monómeros, o bien como agentes reductores.

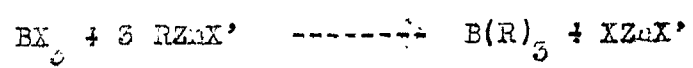
Las vías de acceso descritas hasta ahora en la bibliografía son bastante laboriosas e implican, bien sea la manipulación del trietilaluminio, en la que hay que evitar descomposiciones violentas y que no es fácilmente accesible, o bien todavía la acción de alcohol-litio sobre halogenuros de boro, siendo estos últimos derivados metálicos muy costosos.



250850

Se ha encontrado ahora que las soluciones de los derivados
 cíclicos de los halogenuros de alcoholo en las N,N-dialcoholami-
 das y, particularmente, la dimetilformamida, fácilmente accesibles
 por ataque directo del cinc por los halogenuros de alcoholo
 en el seno de una dialcoholamida, pueden dar directamente y sin
 ningún peligro los alcoholboranos buscados por la acción de los
 halogenuros de boro tales como el trifluoruro o el tricloruro
 de boro del comercio. La preparación de estas soluciones de orga-
 nocíclicos mixtos está descrita detalladamente en la solicitud de
 patente n° 258.635 y permite sobre todo utilizar no solamente los
 yoduros de alcoholo como se venia haciendo hasta ahora, sino tam-
 bién los cloruros y bromuros de alcoholo, mucho menos caros.

De acuerdo con el procedimiento del invento, se hace reaco-
 cionar sobre estas soluciones de organocíclicos mixtos el haloge-
 nuro de boro, de preferencia en estado gaseoso en caliente. La
 reacción transcurre de acuerdo con la ecuación:



(X y X' significan un halógeno idéntico o no, y R es un radical
 alcoholo).

Se puede, sin embargo, introducir igualmente en la solución
 caliente del organocíclico mixto en la N,N-dialcoholamida una so-
 lución de trifluoruro o de tricloruro de boro en la amida dial-
 coholada, e incluso el complejo de esta última con el trifluoruro
 de boro, por ejemplo. Una vez terminada la reacción, se calien-
 ta para aislar por destilación los alcoholboranos que tengan un
 punto de ebullición inferior al de la N,N-dialcoholamida utiliza-
 da como disolvente, destilando el trimetilborano gaseoso a medida
 que se va formando. Si el trialcoholborano que se quiere aislar
 tiene un punto de ebullición superior al de la N,N-dialcoholamida
 utilizada como disolvente, se puede, o bien destilar primeramente



el disolvente, lo cual determina, sin embargo, pérdidas por arrastre, o bien, de preferencia, diluir la mezcla reaccional con agua y aislar el trialcoholborano superior por extracción con un disolvente de bajo punto de ebullición, tal como el éter, el éter isopropílico, el éter de petróleo, el benceno, el cloroformo, etc.

5 Destilando el disolvente de extracción, se obtiene el alcoholborano buscado. Los rendimientos son buenos y la N,N-dialcoholamida en la que se ha efectuado la reacción pueda recuperarse y purificarse, pudiendo transformarse de nuevo el halogenuro de cinc por electro-

10 lisis en cinc, para utilizarse en la preparación del organocínceo mixto de partida, por lo cual el procedimiento de acuerdo con el invento consume esencialmente halogenuros de alcoholo y trifluoruro o tricloruro de boro, todos productos comerciales.

Se sobrentiende que, dado la facilidad con que se inflama al

15 contacto con el aire los alcoholboranos buscados, las operaciones se efectúan bajo atmósfera de nitrógeno, estando situada la temperatura óptima de reacción entre 50 y 160°.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento pero sin limitarlo.

20 Ejemplo 1: Preparación del trimetilboro

Se calientan, a 92°, bajo corriente de nitrógeno, 222 gr. de bromuro de metilcinc en solución en 235 gr. de dimetilformamida obtenida como se ha descrito en la solicitud de patente nº 258.635.

Manteniendo esta solución entre 90 y 100°, se hace burbujear

25 durante 1 hora y media una ligera corriente gaseosa de trifluoruro de boro. Se condensa en un colector enfriado por la mezcla acetona-nieve carbonica a - 50, - 60°, el trimetilboro que escapa del medio reaccional a medida que se forma. Se recogen unos



259850

40 cc. de trimetilboro bruto. Por recalentamiento al aire, se le redestila en un segundo colector. Destila a -20° y se obtienen así 32 cc. de trimetilboro puro.

Ejemplo 2 : Preparación del trietilboro

5 Se procede como se describe en el Ejemplo 1 haciendo pasar por una solución de 217 gr. de bromuro de etilcinc en 225 gr. de dimetilformamida previamente calentada a 92° , una corriente de trifluoruro de boro enfriado ligeramente, de manera que la temperatura no pase de 100° y manteniendo la mezcla reaccional bajo
10 nitrogeno. Cuando se han introducido como mínimo 30 gr. de trifluoruro de boro, lo que exige 10 a 15 minutos de burbujeo se detiene la corriente de trifluoruro de boro y se calienta durante 1 hora a $95-100^{\circ}$ bajo refrigerante ascendente. Hay un ligero reflujo. Se quita después el refrigerante, se sustituye por una
15 columna de destilación y se destila el trietilboro elevando progresivamente la temperatura interior. Se recogen 39,6 gr. de trietilboro, es decir, un rendimiento de 97 % de producto utilizable directamente en la industria. Rectificándolo una segunda vez, pase a $94-96^{\circ}$, 5, el 90% de producto.

20 Ejemplo 3: Preparación del tri-n-propilboro

Se opera como en los Ejemplos anteriores, partiendo de una solución de 225 gr. de bromuro de propilcinc en 200 gr. de dimetilformamida hasta fijar por lo menos 30 gr. de trifluoruro de boro, después se lleva la mezcla reaccional durante 1 hora y me-
25 dia a reflujo, elevando la temperatura interior a $150-155^{\circ}$ C. Se enfría a 0° y se introducen, enfriando, de manera que no se pase de 15° , unos 300 cc. de agua. El tripropilboro se separa en forma de un líquido que flota sobre la solución acuosa. Se diluye con agua y se extrae el tripropilboro con benceno. Se lava la so-
30 lución bencénica con agua, se seca sobre sulfato sódico, se fil-



250350

tra y se destila a la presión atmosférica, efectuando todas estas operaciones bajo corriente de nitrógeno. Después de eliminar el benceno y una fracción intermedia, destila el tripropilbora a 163-165° C.

5 Ejemplo 4: Preparación del tri-n-butilbora

Se opera como en el Ejemplo 3 partiendo de una solución de 242 gr. de bromuro de butilcinc en 225 gr. de dimetilformamida. Después de fijar por lo menos 30 gr. de trifluoruro de boro y calentar 1 hora a reflujo, siendo la temperatura del medio reaccional de 155°, se enfría a 15-20° y se añaden unos 500 cc. de agua. El tri-n-butilbora decanta en forma aceitosa en la superficie de la capa acuosa. Se le extrae con benceno, se lava la solución bencénica con agua, se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se destila a presión atmosférica. Después de destilar el benceno y eliminar una fracción intermedia, se recoge el tri-n-butilbora entre 205 y 222°.

Ejemplo 5: Preparación del trietilbora

Se hacen llegar, en el espacio de 1 hora, 47 gr. de tricloruro de boro en estado gaseoso a una solución de 210 gr. de bromuro de etilcinc en 225 gr. de dimetilformamida previamente calentada a 33°. La temperatura se eleva progresivamente hasta 71°. Se agita todavía durante 1 hora y 15 minutos dejando enfriar al aire. Se separa el trietilbora de la mezcla reaccional por destilación con ayuda de una columna como en el ejemplo 2.

Ejemplo 6: Preparación del tri-n-butilbora

Se hacen llegar en el espacio de 25 minutos, 46 gr. de tricloruro de boro en estado gaseoso a una solución agitada y mantenida a 50-55°, de 235 gr. de bromuro de n-butilcinc en 225 gr. de dimetilformamida. Se agita todavía durante 4 horas



259850

a 50-55° C. Se enfría a 15-20° C. Se diluye con 300 cc. de agua. El tri-n-butilboro que decanta en la superficie se extrae con benceno y se separa como en el Ejemplo 4.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 24 de julio de 1959, bajo el núm. PV. 801.045, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento de preparación de trialcoholboranos, caracterizado porque se trata una solución de un halogenuro de alcoholcino en una N,N-dialcoholamida en caliente, por un trihalogenuro de boro, y se aísla el trialcoholborano por destilación fraccionada o dilución de la mezcla reaccional por el agua, extracción del trialcoholborano por un disolvente no miscible con agua, de punto de ebullición inferior al de trialcoholborano.

2º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se realiza el aislamiento del trialcoholborano a medida que se forma, por destilación.

3º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la N,N-dialcoholamida utilizada preferentemente es la dimetilformamida.

4º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se opera de preferencia entre 50 y 160° bajo nitrógeno.

5º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el halogenuro de boro empleado es el trifluoruro o el tricloro-



259850

ruro de boro.

6º.- Un procedimiento de preparación de triacohilboranos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30.11.1911

P. A.

- 4 -

Alta