



307832

Núm. 307.832

P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía,  
a favor de :

SOCIETÀ EDISON - Società per Azioni

entidad italiana, domiciliada en Foro  
Bonaparte 31, MILAN, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS  
ORGANICOS DE BORO".

=====

Inventor: Antonio Salvemini y Franco Smai.

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia  
nº 8/64 del 2 enero 1964.



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de boro, en los cuales aparecen enlaces directos entre el carbono y el boro, de la fórmula general  $BR_3$  (en la cual R puede ser un radical de hidrocarburo alquilo-arilo, cicloalquilo, alquilarilo). - - - - -

10. Es conocido preparar compuestos orgánicos de boro del tipo  $BR_3$  haciendo reaccionar un compuesto orgánico de aluminio apropiado del tipo  $AlR_3$  (en donde R es un radical de hidrocarburo alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo) con compuestos de boro, tales como por ejemplo  $BF_3$ ,  $BCl_3$ , y boratos de alquilo. - - - - -

15. Estos compuestos de boro son, sin embargo, muy caros por lo que estos métodos de preparación resultan ser muy ineconómicos. - - - - -

20. Por otra parte, los compuestos de boro que son utilizables fácilmente desde el punto de vista económico, tales como óxido de boro, cuando están solos reaccionan con los compuestos orgánicos de aluminio con rendimientos muy bajos. - - - - -

25. Así, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para preparar compuestos orgánicos de boro partiendo de los compuestos orgánicos de aluminio correspondientes, que sea conveniente desde el punto de vis-



ta económico, empleando un derivado de boro utilizable a bajo coste, haciendo así posible explotar el procedimiento a escala industrial. - - - - -

5. Este y otros objetos aún se alcanzarán por medio del procedimiento de esta invención, que consiste en la preparación de compuestos orgánicos de boro, en los cuales aparecen enlaces directos boro-carbono, haciendo reaccionar un compuesto orgánico de aluminio del tipo  $AlR_3$  o  $AlR_mX_n$  (en donde R representa un radical de hidrocarburo alquilo, arilo, cicloalquilo y aralquilo, X un halógeno tal como bromo, cloró y yodo y en donde  $m$  y  $n$  son números enteros cuya suma es igual a 3) con óxido de boro en presencia de cierta cantidad de fluoruro de boro. - - - - -

10.

Más particularmente, el procedimiento según esta invención prevé la reacción de óxido de boro ( $B_2O_3$ ) con un compuesto orgánico de aluminio del tipo  $AlR_3$  o  $AlR_nX_m$  en presencia de cantidades a lo más equimolares con respecto al  $B_2O_3$ , de fluoruro de boro. - - - - -

15.

En esta reacción un compuesto tal se conducirá como un activador del óxido de boro, puesto que el último por sí mismo no reaccionaría (o por lo menos reaccionaría solamente en pequeño grado) con el compuesto orgánico de aluminio; además, como compuesto que contiene boro, el fluoruro de boro con respecto a su contenido de boro contribuirá a la formación del compuesto orgánico de boro reaccionando con el compuesto orgánico de aluminio. - - - - -

20.

25.

Quando se opera de este modo se obtienen compues-



tos orgánicos de boro de la fórmula  $BR_3$  en donde R varía según la naturaleza del compuesto orgánico de aluminio de partida, y así puede ser un radical de hidrocarburo alquilo, arilo, cicloalquilo y aralquilo. - - - - -

5. Los compuestos orgánicos de aluminio que pueden utilizarse en el procedimiento de esta invención se eligen de una amplia gama de compuestos. - - - - -

10. Se obtienen resultados particularmente satisfactorios cuando se utilizan compuestos del tipo  $AlR_3$  (en donde R representa un radical alquilo de un bajo número de átomos de carbono tal como metilo, etilo, propilo, butilo y semejantes). - - - - -

15. De una forma semejante, demuestran ser apropiados para este fin los haluros de alquilaluminio del tipo  $AlX_mR_n$  (en donde X representa un halógeno tal como cloro, bromo y yodo, R es un radical alquilo de un bajo número de átomos de carbono tal como metilo, etilo, propilo, butilo y semejantes, y en donde  $m$  y  $n$  son dos números enteros cuya suma es igual a 3, tales como por ejemplo  $AlCl_2C_2H_5$ ,  $AlCl(C_2H_5)_2$  o mezclas de los mismos, como  $Al_2Cl_3(C_2H_5)_3$ . - - - - -

20. Los compuestos orgánicos de aluminio anteriormente mencionados pueden utilizarse solos o en mezcla mútua.

25. Los compuestos orgánicos de aluminio que se utilizan en el procedimiento para la preparación de derivados orgánicos de boro de esta invención se preparan siguiendo los métodos usuales bien conocidos por los técnicos en la



materia. -----

El óxido de boro utilizado en el procedimiento de esta invención puede ser en forma de cristales o de polvo.

5. Se obtendrán resultados particularmente apreciables utilizando B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, perfectamente seco y molido a un grado de finura de molido de 30-120 mallas. -----

10. En el procedimiento de esta invención el óxido de boro se utiliza en la forma de solución en un solvente orgánico. Una tal solución se obtiene calentando el óxido de boro y el fluoruro de boro en un solvente orgánico, durante un período de 2 a 12 horas, a una temperatura ligeramente más alta que 100°C. -----

15. A este fin se utiliza un solvente orgánico que se elige de un grupo formado por hidrocarburos y éteres ambos caracterizados por un punto de ebullición, bajo las condiciones de trabajo, más alto que 100°C. -----

20. Se alcanzan resultados más particularmente apreciables cuando se hace uso de benceno, tolueno, etilbenceno, dietilbenceno, xileno, isoctano, dinormalbutileter y dietilglicoldietileter, solos o en mezcla mutua. -----

25. La relación en peso entre el óxido de boro y el solvente orgánico utilizado varía dentro de un amplio intervalo. Se alcanzarán resultados particularmente apreciables cuando se utilizan de 500 a 2000 ml. de solvente por cada 100 gr. de óxido de boro. -----

3 0 7 8 3 2<sup>9</sup>



El fluoruro de boro puede utilizarse como tal en su estado gaseoso en cuyo caso se burbujea a través de la suspensión de óxido de boro en el solvente orgánico, o puede también utilizarse en la forma de eterato de

5.  $\text{BF}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , y en tal caso se añade directamente al óxido de boro antes de disolverlo en el solvente orgánico. - - -

En el procedimiento para preparar los compuestos orgánicos de boro según esta invención, la relación molar entre el fluoruro de boro y el óxido de boro puede variar de 0.5 a 1; se obtendrán resultados particularmente satisfactorios operando con una relación molar de aproximadamente 0.75. - - - - -

10.

Según una realización preferida de esta invención, la reacción de preparación para los compuestos orgánicos de boro se realiza a través de cuatro etapas: - - - - -

15.

1) Calentamiento bajo agitación constante durante un cierto período de tiempo a una temperatura ligeramente más alta que 100°C de la mezcla formada de óxido de boro y  $\text{BF}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . - - - - -

20.

2) Adición del solvente orgánico en cantidades apropiadas para formar una suspensión. - - - - -

25.

3) Nuevo calentamiento de la mezcla de óxido de boro y eterato de fluoruro de boro en el solvente orgánico durante un período de tiempo suficiente para disolver completamente el óxido de boro a una temperatura ligeramente más alta que 100°C. - - - - -

3 0 7 8 3 2 2



4) Adición, a la solución así obtenida, del compuesto orgánico de aluminio previamente preparado, y al final de la reacción, separación del compuesto orgánico de boro así formado. - - - - -

5. Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar mejor la idea inventiva de esta invención. - - - - -

Ejemplo 1

10. Se alimentaron en un matraz de 500 ml provisto de un termómetro, un refrigerador a reflujo, un agitador y de una conducción de entrada para nitrógeno, 6.9 gr (0.1 mol) de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo (100 mallas) y, después de haber lavado el matraz con una corriente de nitrógeno, se añadieron en él 15.1 gr (aproximadamente 0.1 mol) de BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O. - - - - -

15. Después de ello se calentó la mezcla durante aproximadamente 45 minutos a 110-120°C bajo agitación vigorosa y se gotearon lentamente 50 ml de dietilbenceno (mezcla de tres isómeros) manteniendo el calentamiento a 110°C durante aproximadamente 6 horas. - - - - -

20. Se añadieron luego a esta mezcla 34.2 gr de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> disueltos en 100 ml de dietilbenceno, ajustando la adición de tal modo que se mantuviera la temperatura de reacción de 110 a 120°C. - - - - -

25. El trietilboro así formado, se separó entonces de la mezcla de reacción por destilación bajo una corriente de nitrógeno, colectando la fracción con un punto de ebullición de 94-95°C. - - - - -



307832

29

El rendimiento como  $B(C_2H_5)_3$ , calculado sobre el boro total, (tal como  $B_2O_3$  y  $BF_3 \cdot Et_2O$ ), fue igual a 45%. -----

Ejemplo 2

5. La reacción se realizó en el mismo matraz y bajo las mismas condiciones del ejemplo precedente, utilizando las cantidades siguientes de reactivos: 6.9 gr (0.1 mol) de  $B_2O_3$  (100 mallas); 15.1 gr (aproximadamente 0.1 mol) de  $BF_3 \cdot Et_2O$  disueltos en 50 ml de n-heptano. -----

10. Se añadieron luego a la solución así obtenida 34.2 gr de  $Al(C_2H_5)_3$  disueltos en 100 ml de n-heptano siguiendo el calentamiento a  $110^\circ C$  durante 6 horas. -----

El rendimiento como  $B(C_2H_5)_3$  fué igual a 60%.

Ejemplo 3

15. De la misma manera y bajo las mismas condiciones de trabajo que las de los ejemplos precedentes, se preparó una solución de 50 ml de dietilbenceno que contenía 6.9 gr (0.1 mol) de  $B_2O_3$  y 11.3 gr de  $BF_3 \cdot Et_2O$  (aproximadamente 0.075 mol; 75% de las cantidades estequiométricas con respecto al  $B_2O_3$ ). Se añadieron a la solución así obtenida

20. 31.2 gr de  $Al(C_2H_5)_3$  disueltos en 100 ml de dietilbenceno.

El rendimiento como  $B(C_2H_5)_3$  fué igual a 45%.

Ejemplo 4

Bajo las mismas condiciones de los ejemplos pre-



307832

cedentes, se preparó una solución de 50 ml de dietilbenceno que contenía 6.9 (0.1 mol) gr de  $B_2O_3$  (100 mallas) y 7.5 gr de  $BF_3 \cdot Et_2O$  (aproximadamente 0.05 mol; 50% de las cantidades estequiométricas con respecto al  $B_2O_3$ ). Se añadieron a la solución así obtenida 28.2 gr de  $Al(C_2H_5)_3$  disueltos en 100 ml de dietilbenceno. - - - - -

El rendimiento como  $B(C_2H_5)_3$  fué igual a 35%. - -

Ejemplo 5

Bajo las mismas condiciones de los ejemplos precedentes, se preparó una solución de 50 ml de dietilbenceno que contenía 6.9 gr (0.1 mol) de  $B_2O_3$  (100 mallas) y 15.1 gr (aproximadamente 0.1 mol) de  $BF_3 \cdot Et_2O$ . Se añadieron a la solución así obtenida 59.4 gr de  $Al(i C_4H_9)_3$  disueltos en 100 ml de dietilbenceno. - - - - -

Se obtuvo triisobutil-boro con un rendimiento de 40%. - - - - -

Ejemplo 6

Bajo las mismas condiciones de los ejemplos precedentes se preparó una solución de 50 ml de dietilbenceno que contenía 6.9 gr de  $B_2O_3$  y 15.1 gr de  $BF_3 \cdot Et_2O$ . - - -

Se añadió lentamente, gota a gota, una solución de 74.5 gr de  $Al_2Cl_3(C_2H_5)_3$  disueltos en 100 ml de dietilbenceno, teniendo cuidado de mantener la temperatura a aproximadamente 110°C. - - - - -

Se obtuvo trietil-boro con un rendimiento de 52%. - - -



Ejemplo 7

Se introdujeron 75.9 gr (1.1 mol) de  $B_2O_3$  en polvo (100 mallas) en un matraz de 5000 ml provisto de un termómetro, un agitador, un refrigerador de reflujo y de una conducción de entrada para nitrógeno y después del lavado completo del recipiente con una corriente de nitrógeno seco se añadieron también 166.1 gr (1.1 mol) de  $BF_3 \cdot Et_2O$ . - - -

5.

Después de ello la mezcla se calentó durante 45 minutos aproximadamente a 110-120°C mientras se mantenía durante todo el tiempo bajo agitación; entonces se gotearon lentamente 550 ml de n-heptano sobre ella. - - - - -

10.

El calentamiento de la mezcla así obtenida se mantuvo durante aproximadamente 6 horas a 110°C. - - - - -

15.

Se añadieron a la mezcla así obtenida 376.2 gr de  $Al(C_2H_5)_3$  disueltos en 1100 ml de n-heptano. - - - - -

La adición de  $Al(C_2H_5)_3$  se ajustó de tal manera que se mantuviera la temperatura de reacción a 110-120°C. -

20.

El trietil-boro así formado se separó y se extrajo de la mezcla de reacción por medio de destilación en una corriente de nitrógeno, colectando la fracción con un punto de ebullición de 94-95°C. - - - - -

El rendimiento como  $B(C_2H_5)_3$ , calculado sobre el boro total ( $B_2O_3$  y  $BF_3 \cdot Et_2O$ ) fué igual a 60%. - - - - -



23

Aunque esta invención se ha descrito anteriormente en términos de formas específicas de realización con muchos detalles, debe sobrentenderse que se ha hecho solamente con objeto de ilustrar la idea inventiva y que la misma invención no estará necesariamente limitada por ello, dado que pueden hacerse evidentes para los técnicos en la materia otras formas de realización y técnicas operacionales alternativas sobre la base de esta descripción. Por ello, pueden estudiarse variaciones que no saldrán sin embargo del marco de esta invención. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para preparar compuestos orgánicos de boro, del tipo  $BR_3$  (en donde R es un radical de hidrocarburo alquilo, arilo, cicloalquilo y aralquilo), caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto orgánico de aluminio con óxido de boro ( $B_2O_3$ ) en presencia de un activador del último compuesto de fluoruro de boro. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha reacción se realiza en cuatro etapas en el sentido que primero dicho  $B_2O_3$  se calienta junto con dicho activador, luego se añade un solvente orgánico de tal modo que forme una suspensión de dichos derivados de boro en dicho solvente orgánico, después de ello dicha suspensión se calienta todavía hasta la completa solución de  $B_2O_3$ ,

25.



y por último dicho compuesto orgánico de aluminio se añade a dicha solución. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho solvente se elige del grupo que comprende hidrocarburos y éteres con un punto de ebullición, bajo las condiciones de trabajo, más alto que 100°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque dicho fluoruro de boro se utiliza como tal en forma gaseosa. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque dicho fluoruro de boro se utiliza en forma líquida como un eterato. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la relación molar entre dichos fluoruro de boro y óxido de boro varía de 0.5 a 1, pero preferentemente queda alrededor de 0.75. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque la reacción entre dicho compuesto orgánico de aluminio y dicha mezcla de derivados de boro se realiza a una temperatura más alta que 100°C y preferentemente entre 110 y 120°C. - - - - -

25. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de aluminio se elige del grupo que comprende los compuestos de la fórmula general  $AlR_3$ , (en donde R es un radical de hidrocarburo alquilo, arilo, cicloalquilo y aralquilo) y  $AlR_mX_n$



29 0

(en donde X es un halógeno tal como cloro, bromo y yodo, y m y n son dos números enteros cuya suma es 3) utilizándose dichos compuestos solos o en mezcla mutua. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de aluminio es  $Al(C_2H_5)_3$ . - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de aluminio es  $Al(iC_4H_9)_3$ . - - - - -

10. 11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de aluminio es un sesquicloruro de etilaluminio de fórmula  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ . - - - - -

15. 12.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS ORGANICOS DE BORO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 23 DIC 1964

P.A.

*Karmonen*  
M. CURELL SUÑER