

EX-I
13951



323882

PATENTE DE INVENCION
=====

por VEINTE años

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

SOCIETÀ EDISON

sociedad anónima española, domiciliada
en Foro Bonaparte 31, MILAN, Italia, re-
lativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS
ORGANICOS DE BORO"

=====

Inventores: Franco Smai y Antonio Salvemini

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
nº 3607/65 del 22 febrero 1965.



323882

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos orgánicos de boro, con enlaces directos carbono-boro, de la fórmula general BR_3 , en la cual R puede ser un radical hidrocarburo alquilo, arilo, cicloalquilo y alquilarilo. - - - - -

5.

Es bien conocida la preparación de compuestos orgánicos de boro por reacción entre un derivado apropiado de Grignard, de la fórmula general $RMgX$ (en la cual R puede ser un radical hidrocarburo alquilo, arilo, cicloalquilo y alquilarilo, y X un halógeno tal como cloro, bromo y yodo) con compuestos de boro tales como BCl_3 , BF_3 , alquilboratos o productos de reacción de estos últimos con cantidades variables de B_2O_3 . - - - - -

10.

Según estos métodos de preparación, el derivado de boro se hace reaccionar con el reaccionante de Grignard. - -

15.

Una característica esencial de estos métodos se debe al hecho de que la preparación del derivado de Grignard $RMgX$ se realiza separadamente y, por ello, este derivado debe prepararse primero independientemente y emplearse luego en la reacción con el derivado de boro. Este modo de operación presenta notables inconvenientes y desventajas, dado que re

20.

323882



5. quiere un tiempo de reacción particularmente largo; además, en la preparación independiente del derivado de Grignard deben emplearse grandes cantidades de éter cuya presencia resulta ser esencial puesto que, en su ausencia, la reacción no podría tener lugar. - - - - -

Por esta razón particular deben tomarse las convenientes precauciones por la presencia del éter, debido a su fácil inflamabilidad. - - - - -

10. El objeto de esta invención es, por ello, un procedimiento para preparar compuestos orgánicos de boro con enlaces directos boro-carbono, el cual procedimiento estará libre de las desventajas e inconvenientes anteriormente mencionados. - - - - -

15. Este y otros objetos se alcanzan por medio del procedimiento de esta invención, que prevé la preparación de compuestos orgánicos de boro, con enlaces directos carbono-boro, por medio de la reacción de derivados de boro con reaccionantes de Grignard en una etapa de reacción durante la cual tiene lugar, simultáneamente, la formación del derivado de Grignard y su reacción instantánea con el derivado de boro, dando así lugar a los compuestos orgánicos de boro con enlaces directos boro-carbono. - - - - -

25. Más particularmente, la presente invención proporciona un procedimiento según el cual se hacen reaccionar un compuesto tipo RX y un derivado de boro con una suspensión de

323882



magnesio en un solvente hidrocarburo orgánico en presencia de cantidades catalíticas de un éter, realizándose esta reacción a una temperatura que varía preferentemente desde 80 a 180°C. - - - - -

5. El compuesto tipo RX a emplear en el procedimiento según esta invención puede elegirse de un amplio grupo de derivados halogenados orgánicos. - - - - -

10. Han demostrado ser particularmente apropiados para la presente invención los haluros de alquilo, de arilo, de cicloalquilo y de alquilarilo. - - - - -

15. Un grupo preferido de estos compuestos comprende los derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos con una cadena recta o ramificada que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, los haluros ciclohexílicos y los derivados halogenados aromáticos tales como clorobenceno, bromobenceno, cloruro y bromuro de bencilo y similares. - - - - -

El compuesto que contiene boro a emplear en el procedimiento según esta invención puede elegirse de un amplio grupo de derivados orgánicos e inorgánicos de boro. - - - - -

20. Han demostrado ser particularmente apropiados para la presente invención los haluros de boro tales como BCl_3 , BF_3 , $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ y similares, los ésteres orgánicos de los ácidos bóricos tales como boratos de metilo, de etilo y similares y los productos de reacción entre óxido de boro (B_2O_3) y los haluros de boro o los ésteres orgánicos de ácidos bóricos. - - - - -

323882

22 FEB



La suspensión de magnesio se prepara por simple adición del magnesio metálico a un solvente inerte en presencia de cantidades catalíticas de un éter. - - - - -

5. El magnesio metálico se activa preferente, pero no necesariamente, por la adición de pequeñas cantidades de yoduro de etilo, antes de la reacción con la mezcla formada por el derivado de boro y por el compuesto tipo RX. - - - - -

10. En el procedimiento según la presente invención el éter se emplea en cantidades muy pequeñas puesto que se ha hallado, sorprendentemente, y esto es una ventaja notable relacionada con la presente invención, que ya son suficientes incluso trazas de un éter para fomentar la formación de los compuestos de tipo BR_3 con rendimientos industriales. - - - - -

15. Se han obtenido resultados perfectamente apreciables trabajando con una cantidad tal que se tenga una relación molar éter/compuesto tipo RX que varíe desde 0.01 a 0.5. - -

Los productos más comunmente utilizados son el éter de dietilo y el éter dinormalbutilo. - - - - -

20. En el procedimiento según la presente invención las relaciones molares entre los compuestos que, por reacción, dan lugar al compuesto orgánico de boro con enlaces directos boro-carbono, pueden variar dentro de un amplio intervalo. -

25. Según una realización preferida de la presente invención, se colocan en un frasco, en el orden siguiente, el magnesio metálico en virutas, el éter en cantidades catalíticas

323882

22 FEB



y un solvente hidrocarburo, y después de calentamiento a 80-100°C se añade el derivado de boro en mezcla con el compuesto tipo RX. - - - - -

5. La temperatura de la mezcla se mantiene entre 100 y 120°C por medio de la regulación apropiada del régimen de la adición de los reaccionantes. - - - - -

El compuesto orgánico de boro, con enlaces directos boro-carbono, se obtiene por medio de destilación de la mezcla de reacción. - - - - -

10. Los ejemplos siguientes se dan a fin de ilustrar mejor la idea inventiva de la presente invención. - - - - -

Ejemplo 1

15. Se colocaron en un frasco de 500 ml, provisto de un agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, 18 g de magnesio metálico en forma de virutas (0.75 moles), 2.8 g de éter de etilo (0.037 moles), 1 ml de yoduro de etilo para facilitar el ataque del magnesio y, al final, 200 ml de benceno de dietilo. - - - - -

20. La mezcla, bajo agitación, se calentó hasta una temperatura de 80-100°C y se goteó en ella una mezcla de 26 g (0.25 moles) de borato de metilo y 81.8 g de bromuro de etilo (0.75 moles). La adición de los reaccionantes se reguló de modo que la temperatura de reacción se mantuviera entre 80 y 100°C. - - - - -

25. Tuvo lugar una reacción exotérmica que produjo la disolución del magnesio y la formación de boro de trietilo que

323882

20 FEB.



se separó entonces por destilación de la mezcla de reacción. El boro de trietilo se obtuvo con un rendimiento de 65%, basado en el boro de partida como $B(OCH_3)_3$.

Ejemplos 2-6

5. Se repitió el ejemplo 1 utilizando las mismas cantidades de magnesio, yoduro de etilo y benceno de dietilo, pero, en este caso, se utilizaron cantidades variables de éter de etilo y diferentes tipos de ésteres bóricos y de haluros de alquilo.

10. La reacción se realizó a una temperatura de 100-110°C.

En la tabla I se indican los resultados obtenidos bajo estas condiciones.

T A B L A I

Ejemplo	2	3	4	5	6	
éster bórico	{ tipo	$B(OCH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$	$B(OC_2H_5)_3$	$B(OCH_3)_3$
	{ cantidades g.	26	26	26	36.5	26
	{ moles	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
éter etílico	{ cantidades g.	2.8	5.6	5.6	11.2	11.2
	{ moles	0.037	0.075	0.075	0.15	0.15
Haluro de alquilo	{ tipo	C_2H_5Cl	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5Br	C_2H_5Br
	{ cantidades g.	48.5	48.5	81.8	81.8	81.8
	{ moles	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Rendimiento como BR_3 %	52	58	80	86	82	

323882

22 FEB. 1988



Después de la comparación del ejemplo 2 con el ejemplo 3 y del ejemplo 4 con el ejemplo 6 puede verse cómo la reducción a la mitad de las cantidades ya pequeñas del éter no conduce a un descenso substancial del rendimiento final como

5. BR_3 , el cual rendimiento, por el contrario, resulta estar más influenciado por la variación de las otras características tales como la naturaleza del haluro de alquilo (véanse ejemplos 3 y 4) y el tipo de éster bórico (véanse ejemplos 5 y 6). - - - - -

10. Ejemplo 7

La reacción se realizó en un frasco de 500 ml provisto de un agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y de dos goteadores, uno de los cuales estaba convenientemente provisto de una camisa para la circulación de agua caliente. - - -

15. Se colocaron en este frasco 18 g de magnesio metálico en virutas (0.75 moles), 5.6 g de éter de etilo (0.075 moles), 1 ml de yoduro de etilo para facilitar el ataque del magnesio y, por último, 125 ml de benceno de dietilo. - - -

20. La mezcla bajo agitación se calentó hasta la temperatura de 80-100°C. Luego se gotearon, simultánea y lentamente, 81.8 g (0.75 moles) de bromuro de etilo desde un goteador y una solución de 5.8 g de B_2O_3 (0.0835 moles) y 8.65 g de $B(OCH_3)_3$ (0.0835 moles) en benceno de dietilo desde el otro goteador. - - - - -

25. La solución en benceno de dietilo se mantuvo a 70-80°C

323882

22 FEB.



por medio de la circulación de agua caliente en la camisa del goteador. - - - - -

5. Ambos reaccionantes (C_2H_5Br y la mezcla de $B(OCH_3)_3$ con B_2O_3) se añadieron a la suspensión de magnesio en un período de tres horas. - - - - -

Al final de la adición de los reaccionantes la mezcla de reacción se calentó a $100-110^{\circ}C$ durante aproximadamente 30 minutos. - - - - -

10. El boro de trietilo así formado se separó por destilación de la mezcla de reacción, colectándose la fracción que hervía entre 94 y $95^{\circ}C$. El boro de trietilo se obtuvo así con un rendimiento de 75% basado en el boro de partida tanto según $B(OCH_3)_3$ como según B_2O_3 . - - - - -

Ejemplos 8-12

15. Se operó utilizando la misma cantidad de magnesio, yoduro de etilo y benceno de dietilo, y trabajando a la misma temperatura de reacción del ejemplo precedente. - - - - -

20. Por el contrario, se utilizaron cantidades variables y tipos diferentes de ésteres bóricos, cantidades variables de B_2O_3 , y cantidades variables de tipos diferentes de haluros de alquilo. - - - - -

En la Tabla II siguiente se indican los resultados obtenidos bajo estas condiciones. - - - - -

323882



T A B L A II

Ejemplo	8	9	10	11	12	
éster bórico	{ tipo	$B(OCH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$	$B(OC_2H_5)_3$	$B(OC_2H_5)_3$	$B(OC_2H_5)_3$
	{ cantidades g.	8.65	8.65	7.3	12.2	7.3
	{ moles	0.0835	0.0835	0.05	0.0835	0.05
B_2O_3	{ cantidades g.	5.8	5.8	6.9	5.8	6.9
	{ moles	0.0835	0.0835	0.1	0.0835	0.1
éter de etilo	{ cantidades g.	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
	{ moles	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
haluro de alquilo	{ tipo	C_2H_5Br	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5Br	C_2H_5Cl
	{ cantidades g.	81.8	48.5	81.8	81.8	48.5
	{ moles	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Rendimiento como BR_3 %	70	73	72	78	82	

Después de una comparación de estos ejemplos puede verse cómo el rendimiento según BR_3 resulta estar influenciado por la naturaleza del haluro de alquilo y el tipo del éster bórico. - - - - -

Ejemplo 13

Se colocaron en un frasco de 500 ml dotado de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, conducción de entrada para BF_3 gaseoso y goteador, 200 ml de benceno de dietilo, 18 g (0.75 moles) de virutas de magnesio metálico y 11.2 g (0.15 moles) de éter de etilo. - - - - -

323882

22 FEB.



Se inició entonces la agitación y la mezcla se calentó hasta una temperatura de 100-110°C. Se gotearon lentamente 81.8 g de bromuro de etilo y, simultáneamente, se burbujearon 17 g de BF_3 gaseoso. - - - - -

5. La adición de estos reaccionantes se realizó en un período de aproximadamente 3 horas, ajustando la adición de tal manera que se mantuviera la temperatura a 100-110°C. - -

Se destiló boro de trietilo de la mezcla de reacción. El rendimiento fué de 66%. - - - - -

10. Ejemplo comparativo

Se realizó un ejemplo comparativo similar al descrito en el ejemplo 3, pero en este caso la reacción se realizó en dos etapas en el sentido de que el reaccionante de Grignard se preparó aparte y luego se hizo reaccionar el borato de metilo con este último. - - - - -

15.

Por esta razón se suspendieron 18 g de virutas de magnesio metálico (0.75 moles) en 200 ml de benceno de dietilo y se añadieron además 1 ml de yoduro de etilo para facilitar el ataque del magnesio. Se añadieron también 5.6 g de éter de etilo (0.075 moles). - - - - -

20.

La mezcla se calentó hasta 100°C y entonces se añadió gota a gota el cloruro de etilo en un período de aproximadamente 3 horas. - - - - -

Se obtuvo cloruro de etilmagnesio con un rendimiento

323882

22



del 22% basado en el magnesio. - - - - -

A fin de obtener, bajo las mismas condiciones y utilizando los mismos reaccionantes, un rendimiento del 70% como C_2H_5MgCl se hubiera hecho necesario operar en un recipiente cerrado, bajo agitación, a una presión de 5-6 atm. - - - - -

El derivado de Grignard se hizo reaccionar con 26 g de $B(OCH_3)_3$ y se obtuvo boro de trietilo con un rendimiento de 18%, mientras en el ejemplo 3 el rendimiento había sido del 58%. - - - - -

10. Ejemplos 14-17

Se operó bajo las mismas condiciones del ejemplo 7, Los resultados así obtenidos se indican en la tabla siguiente: -

T A B L A III

Ejemplo	14	15	16	17
Borato de etilo g	12.2	10.5	8.5	8.5
Oxido de boro g	5.8	6.2	6.67	6.67
Eter de etilo g	11.2	11.2	11.2	11.2
Compuesto tipo RX	$C_6H_5Br^*$	C_4H_9Br	$C_6H_{11}Cl^{**}$	$C_6H_5CH_2Br^{***}$
(tipo g)	118	106	89	128.5
Temperatura °C	150	140	140	160
Compuesto tipo BR_3	$C_6H_5^*$	C_4H_9	$C_6H_{11}^{**}$	$C_6H_5CH_2^{***}$
Rendimiento obtenido	65	72	68	67

* C_6H_5 = fenilo
 ** C_6H_{11} = ciclohexilo
 *** $C_6H_5CH_2$ = bencilo

323882



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

5. 1.- Procedimiento para preparar compuestos orgánicos de boro, con enlaces directos boro-carbono, haciendo reaccionar un derivado de Grignard con compuestos de boro, caracterizado porque la reacción se realiza en una etapa durante la cual tiene lugar la formación del derivado de Grignard y su

10. reacción simultánea con compuestos de boro, dando lugar a la formación del compuesto orgánico de boro con enlaces directos boro-carbono. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque se hacen reaccionar un compuesto tipo RX y un compuesto que contiene boro con una suspensión de magnesio en un solvente hidrocarburo orgánico en presencia de cantidades catalíticas de un éter. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque, en dicho compuesto tipo RX, X es un halógeno tal como cloro, bromo y yodo y R es un radical hidrocarburo elegido de la clase que comprende los radicales alquilo con cadena recta o ramificada, que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, los radicales cicloalquilo, tales como el ciclohexilo, los radicales aromáticos, tales como el fenilo y los

25. radicales alquilarilo tales como el bencilo y similares. - - -

323882

22 FEB.



4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho compuesto que contiene boro se elige de la clase que comprende haluros de boro tales como BF_3 , BCl_3 y similares, los ésteres orgánicos de ácidos bóricos tales como los boratos de metilo, de etilo y similares, y los productos de reacción entre los haluros de boro y los ésteres orgánicos de ácidos bóricos con B_2O_3 . - - - - -

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha reacción se realiza en presencia de un éter en tal cantidad que se tenga una relación molar éter/compuesto tipo RX que varíe entre 0.01 y 0.5. - - - - -

6.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS ORGANICOS DE BORO". - - - - -

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

BARCELONA, 22 FEB. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder
Firmado: J. Carbonell