



PATENTE DE INVENCION

SC. 2665/2767/2796.

325756

325756

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRI(ORGANOPEROXI)BORANOS".

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, París-8e.

La presente invención tiene por objeto
un nuevo procedimiento para la preparación de per-
ésteres orgánicos del ácido ortobórico y más par-
ticularmente de tri(organoperoxi)boranos.

5.

Ya es conocido oxidar trialcoholbo-



ranos con oxígeno y es de hacer notar que este procedimiento de oxidación no afecta más que a uno ó a dos de los tres enlaces boro-carbono del trialcoholborano llegando así a perésteres borínicos ó borónicos, es decir a mono(alcoholperoxi)dialcoholboranos ó a di(alcoholperoxi)alcoholboranos.

5. Se ha descrito muchas veces la obtención de tri(butilperoxi)boranos por acción de tricloruro de boro sobre los hidroperóxidos de butilo correspondientes. (Davies et Moodie - J. Chem. Soc., 2372 (1958)).

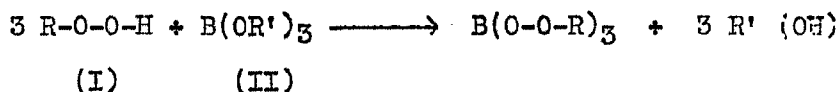
10. Los mismos autores han tratado de hacer reaccionar el ortoborato de propilo con diversos hidroperóxidos en exceso, pero en estas condiciones, no han tenido éxito en preparar los tri(organoperoxi)boranos correspondientes.

15. Se ha encontrado ahora, y este es el objeto de la presente invención, un nuevo procedimiento de obtención de tri(organoperoxi)boranos que consiste en hacer reaccionar, a una temperatura inferior a 90°C, un hidroperóxido orgánico con un ortoborato de alcohol inferior en un medio diluído bien por ortoborato en exceso, bien por un disolvente inerte, bien simultáneamente por una mezcla de ortoborato en exceso y disolvente inerte, siendo eliminado el alcohol liberado, durante la reacción, a medida que se forma. Quede entendido que, en todo lo que sigue, la palabra disolvente, significará cualquier producto orgánico distinto del ortoborato de alcohol, utilizado para diluir los reactivos, y que disolvente inerte significa un disolvente inerte en las condiciones operatorias.



Se puede dar una representación general del nuevo procedimiento por el esquema siguiente, que es comparable al de una transesterificación y en el que los símbolos R y R' representan radicales monovalentes cuyo significado se dará más adelante.

5.



Los hidroperóxidos utilizables en la invención son los compuestos orgánicos de fórmula (I) en la que el símbolo R representa el resto de un alcohol primario, secundario o terciario de fórmula ROH conteniendo al menos 4 átomos de carbono y perteneciendo a las series alifática, alicíclica ó arilalifática. Más específicamente R puede representar un radical alcohilo ó alquenilo conteniendo al menos 4 átomos de carbono; un radical cicloalcohilo ó cicloalquenilo conteniendo de 5 a 12 átomos de carbono en el ciclo y eventualmente sustituido por radicales alcohilos inferiores; un radical aralcohilo; y en particular fenilalcohilo; o un radical bicíclico saturado o comprendiendo un núcleo bencénico. Más específicamente todavía R puede representar por ejemplo un radical butilo, pentilo, hexilo, octilo, dodecilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, ciclohexenilo, bencilo, feniletilo, cumilo, p.nitrocumilo, tetrahidronaftilo, metiltetrahidronaftilo, decahidronaftilo, indanilo y pinanilo.

25.

Estos compuestos son ahora fácilmente accesibles a partir de los alcoholes o hidrocarburos correspondientes. El modo de su preparación y sus propiedades están



extensamente descritos en la literatura y, en este sentido, se puede por ejemplo consultar la obra de A.G. DAVIES titulada "Organic Peroxydes".

- Como ortoboratos de alcohol, se utilizan preferentemente aquellos de fórmula (II) en la que el símbolo R' representa un radical alcohol monovalente de cadena recta o ramificada conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono. Más específicamente, R' puede representar un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, así como cada una de las formas isómeras del radical butilo. Sobre todos los demás, se emplea el ortoborato de metilo que es un producto comercial fácilmente accesible. Se puede así emplear ventajosamente el ortoborato de etilo.
- 5.
- 10.

- Quede entendido que el procedimiento según la invención no está limitado a reacciones entre un hidroperóxido determinado con un ortoborato de alcohol determinado. Se puede así hacer reaccionar una mezcla de hidroperóxidos tales como los definidos anteriormente con uno o varios ortoboratos considerados anteriormente. En la práctica interesan sin embargo reacciones entre un compuesto definido de cada categoría.
- 15.
- 20.

Como se desprende del esquema de reacción dado anteriormente, basta teóricamente que la proporción

- 25.
- número de moles de ortoborato
número de moles de hidroperóxido
- sea igual a 1/3. Prácticamente esta proporción puede variar entre grandes límites, según que se utilice o no un disolvente para diluir los reactivos.

- 30.
- Cuando la reacción se verifica sin disolven-



tes, es indispensable operar con un exceso de ortoborato. En la práctica se prefiere que este exceso sea grande y se opera generalmente con cantidades de ortoborato tales que la proporción anterior sea, al menos, igual a 5. Sin querer asignarle un límite superior riguroso, no interesa, generalmente, que esta proporción sea superior a 25.

El empleo de un disolvente líquido en las condiciones operatorias permite disminuir considerablemente la proporción de ortoborato de alcohol necesario. Aunque la reacción pudiese, en estas condiciones, efectuarse con cantidades estequiométricas de hidróperóxido y de ortoborato, es decir cantidades tales que hagan que la proporción

15.
$$\frac{\text{número de moles de ortoborato}}{\text{número de moles de hidróperóxido}}$$

sea igual a $1/3$, es sin embargo ventajoso operar con un exceso de ortoborato de alcohol que puede variar según la naturaleza del ortoborato. Generalmente, son convenientes cantidades de ortoborato que confieran a la proporción anterior valores comprendidos entre 0,4 y 2.

Como disolvente, conviene no emplear más que productos líquidos, que en el intervalo de temperatura en la que la reacción se efectúa no den prácticamente, reacciones secundarias, tanto con los productos reaccionantes como con los productos de reacción. A título indicativo, se pueden utilizar, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y alicíclicos saturados e hidrocarburos aromáticos, estos distintos hidrocarburos pueden, por otra



parte, contener sustituyentes tales como átomos de halógeno, como cloro y fluor.

5. La reacción efectuada según el procedimiento de la invención conduce, a costa del tri(peroxi)borano, a un alcohol que es ventajoso eliminar del medio reaccional a medida que se forma.

10. Esta eliminación que consiste generalmente en una simple destilación a las condiciones operatorias, es tanto más fácil cuanto más elevada sea la diferencia entre el punto de ebullición del alcohol y el del hidropéroxido reaccionante.

15. Se utilizan preferentemente disolventes que permitan la eliminación de la mezcla reaccional, del alcohol liberado por la reacción entre el ortoborato de alcoholilo con el hidropéroxido puesto en reacción. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, cuando el disolvente escogido posee un punto de ebullición superior al del alcohol que conviene eliminar. Pero la invención apunta particularmente hácia el empleo de disolventes que favorezcan el arrastre del alcohol liberado en el transcurso de la reacción, por ejemplo aquellos que formen con él un azeótropo binario que se pueda eliminar por una simple destilación a las condiciones operatorias; el empleo de tales disolventes es particularmente ventajoso

20. cuando el ortoborato de alcoholilo reaccionante es el ortoborato de metilo ó el ortoborato de etilo ya que se puede entonces eliminar a la presión atmosférica un azeótropo binario disolvente/alcohol más volátil que el azeótropo binario ortoborato/alcohol.

25. 30. Cuando el ortoborato de alcoholilo utilizado



- para la reacción con el hidroperóxido es el ortoborato de metilo, se puede utilizar ventajosamente, por ejemplo, como disolvente el cloro-1 propano, el cloro-2 butano, el cloro-1 metil-2 propano, el cloro-2 metil-2,propano, el ciclohexano, el metilciclopentano, el dimetil-2,3 butano, el hexano. Con el ortoborato de etilo, se pueden emplear por ejemplo el dicloro-2,2 propano, el cloro-1 butano, el cloro-2 butano, el benceno, el ciclohexano, el metilciclopentano, el di metil-2,3 butano, el metilciclohexano, el hexano y el heptano.
- 5.
- 10.

- Tal como se ha dicho anteriormente, el empleo de un disolvente tal como los definidos anteriormente, permite reducir considerablemente la proporción de ortoborato de alcohol que ha de ponerse en reacción. Por otra parte, cuando se opera en ausencia de disolvente se elimina el alcohol bajo la forma de un azeótropo alcohol/borato de alcohol del cual es necesario recuperar el borato por un tratamiento especial, cuando se elimina el alcohol formado en forma de un azeótropo con el disolvente empleado, se evita ventajosamente tener que efectuar tal tratamiento.
- 15.
- 20.

- El empleo de un disolvente permite, igualmente, obtener directamente soluciones de tri(organoperoxi) boranos, que, para ciertas aplicaciones, pueden ser utilizadas sin tratamiento ulterior.
- 25.

- La cantidad de disolvente puede variar según la naturaleza y, eventualmente el exceso de ortoborato empleado. Por regla general, es preferible que la concentración ponderal del hidroperóxido en la mezcla (hidroperóxido + ortoborato + disolvente) sea inferior al
- 30.



21 ABR 1966

25%. Generalmente, son adecuadas cantidades de disolvente tales que confieran a esta concentración valores comprendidos entre 3% y 20%.

- No es obligatorio utilizar un hidroxilo
5. del 100% de pureza. La reacción es ya posible con disoluciones diluídas de hidroperóxido en un disolvente conveniente. Se puede emplear en particular las disoluciones técnicas diluídas de hidroperóxido obtenidas por oxidación de hidrocarburos después de la eliminación de los derivados ácidos por cualquier método conocido; estas disoluciones contienen todavía subproductos tales como ésteres, alcoholes, cetonas que no interfieren en la preparación del organoperoxiborano.
 10. Se pueden así utilizar disoluciones diluídas de hidroperóxido de ciclohexilo obtenidas por oxidación del ciclohexano con aire y simplemente purificadas de los derivados ácidos producidos durante esta oxidación.
 15. En cuanto a la temperatura de reacción, ésta puede variar algo, según la estabilidad del hidroperóxido y la naturaleza del ortoborato reaccionante. Conviene siempre que la temperatura sea la mas baja posible con el fin de evitar la descomposición del hidroperóxido introducido y del peroxiborano formado cuya estabilidad es generalmente inferior a la del hidroperóxido correspondiente. Prácticamente no conviene sobrepasar los 90°C.
 20. La reacción se puede efectuar a presión atmosférica.
 25. Sin embargo, cuando la mezcla reaccional tiene un punto de ebullición superior a 90°C, conviene operar bajo una presión inferior a la atmosférica de modo
 - 30.

325756



que descienda el punto de ebullición de la misma.

- Prácticamente se puede operar de la forma siguiente: después de reemplazar el aire contenido en el aparato por un gas inerte, (nitrógeno, argon) se calienta la mezcla de hidroperóxido, ortoborato y, eventualmente, disolvente a una temperatura inferior a 90°C y se establece en el aparato una presión tal que el alcohol formado pueda ser eliminado a medida que se forme.
- 5.

- En el caso en el que el ortoborato empleado sea el ortoborato de metilo ó el ortoborato de etilo, la elección adecuada del azeótropo binario permite operar ventajosamente a presión atmosférica.
- 10.

- Se puede recuperar a continuación la mayor parte del exceso de ortoborato y, eventualmente de disolvente, por calentamiento del producto residual a vacío progresivo.
- 15.

- Los tri(organoperoxi)boranos así obtenidos se presentan en forma de líquidos muy viscosos. Tienen la propiedad de combinarse con ciertas aminas tales como la piridina para formar complejos generalmente sólidos e insolubles en los hidrocarburos saturados tales como el pentano y el heptano.
- 20.

- Los productos preparados por el procedimiento de la invención pueden ser objeto de empleos diversos. Son potentes oxidantes y, por esta cualidad permiten efectuar en química orgánica numerosas reacciones de oxidación en las que el empleo de un hidroperóxido de alcohol no es satisfactorio. Se puede por ejemplo formar un hidroxilo fenólico sobre compuestos aromáticos conteniendo al menos un átomo de hidrógeno nuclear. Estos compuestos pueden ser hidrocarburos monocíclicos ó policíclicos y contener eventualmente grupos no oxidables tales como átomos
- 25.
- 30.



de halógeno ó grupos éter-óxido.

Para esta oxidación se utiliza preferentemente el tri(ciclohexilperoxi)borano que es fácilmente accesible a partir del hidroperóxido de ciclohexilo.

5.

Las condiciones operatorias y la concentración de los reactivos dependen del compuesto aromático a oxidar y del peroxiborano utilizado. De un modo general, la temperatura de reacción está ligada a la temperatura de descomposición del peroxiborano y también a la aptitud a la oxidación del compuesto aromático. Basta generalmente con calentar durante 1 a 10 horas a una temperatura comprendida entre 50 y 250°C.

10.

La reacción, que se efectúa en fase líquida, debe verificarse en medio anhidro; eventualmente en el seno de un disolvente inerte en las condiciones de la reacción. También se puede, para evitar el empleo de otro disolvente, hacer reaccionar el peroxiborano sobre un exceso del compuesto aromático que actuará entonces de disolvente. En este caso, la proporción molar del compuesto aromático al peróxido es muy superior a la proporción teórica de 3:1 necesaria para realizar la oxidación. Por esta razón una concentración de 1 a 10% del peroxiborano en el compuesto aromático permiten efectuar ventajosamente la reacción. Esta está terminada cuando no haya más peroxiborano presente en la masa y el compuesto aromático no transformado puede ser reciclado. Se puede entonces efectuar una hidrólisis del residuo, el fenol se aísla a continuación por lavado alcalino de la fase orgánica.

15.

20.

25.

30.



Igualmente se puede someter el residuo a una alcoholisis por un alcohol ligero tal como el metanol o el etanol eliminando el borato ligero a medida que se va formando, después se separa el fenol del producto residual por medios convencionales, tales como destilación o extracción. Los ejemplos siguientes muestran a título no limitativo como puede ponerse en práctica la invención.

- 5.

EJEMPLO 1 - El aparato empleado se compone de un balón de 500 cc provisto de una entrada de nitrógeno y de una camisa de vapor, unido a una columna de destilación y a un analizador, un refrigerante de reflujo y un receptor unido a un cuenta-gotas por medio de una columna desecante.

- 10.

15. Se purga seguidamente el aparato con nitrógeno y se introducen en el balón 30 g de hidroperóxido de ciclohexilo (grado de pureza: 97%) y 185 g de borato de metilo. Se calienta a continuación progresivamente la mezcla hasta ebullición que comienza cuando la mezcla tiene una temperatura de 71°C.

- 20.

Se destila así, el metanol a medida que se va formando en forma de un azeótropo binario metanol-borato de metilo (Eb = 55°C) que contiene un 32% de metanol. Al cabo de 30 minutos, la temperatura de los vapores que destilan se estabilizan en 56-57°C y se prosigue la destilación hasta que se obtiene un borato de metilo puro (Eb = 68°C).

- 25.

La temperatura de la mezcla reaccionales entonces de 82°C.

- 30.

Se deja enfriar la mezcla hasta la temperatura



ambiente y se prosigue la destilación del borato de metilo en exceso primeramente bajo una presión absoluta de 15 mm de mercurio, después durante 30 minutos a 40°C bajo 0,5 mm de mercurio.

5. Finalmente quedan 31,7 g de un líquido incoloro y muy viscoso que contiene un 3,3% de boro [calculado para $B(OOC_6H_{11})_3$: 3,09%].

10. El análisis de este líquido por espectrografía infra-roja y por resonancia magnética nuclear (RMN) muestran que la estructura del constituyente esencial es idéntica a la del tri(ciclohexilperoxi)borano.

Después del análisis del oxígeno activo, se encuentra que el producto final contiene 82,5% de tri(ciclohexilperoxi)borano.

15. Teniendo en cuenta la pureza del hidroperóxido de partida, la pérdida en oxígeno activo en el transcurso de la operación ha sido del 11,8%.

20. EJEMPLO 2 - Se opera como en el ejemplo 1, pero reemplazando el hidroperóxido de ciclohexilo por 35,2 g de hidroperóxido de cumilo puro. La destilación del azeótropo borato de metilo-metanol formado en la reacción dura alrededor de 1 hora. Se prosigue entonces la destilación hasta que la temperatura de la mezcla de reacción alcance 75°C.

25. Se termina a continuación la operación bajo vacío como se ha indicado en el ejemplo precedente y se obtienen finalmente 38,2 g de un líquido incoloro muy viscoso cuya composición esencial (87,8% con arreglo a la valoración del oxígeno activo) se identifica, después
30. por la espectrografía IR y la RMN, idéntico al tri(fenil-



-1 metil-1 etil peroxi)borano.

Durante el curso de la reacción se ha perdido el 7% del oxígeno activo.

EJEMPLO 3 - En un balón de 250 cc, siendo, por otra parte,

5. el resto del aparato idéntico al descrito en el ejemplo 1, se introducen 9,2 g de hidroperóxido de bencilo (grado de pureza: 91,5%) y 65 g de borato de metilo. A continuación se opera de la misma manera que en el ejemplo 1 y se obtienen finalmente, 9,6 g de un líquido espeso, amarillo claro, conteniendo, con arreglo a la valoración del oxígeno activo, 70% de un producto identificado como idéntico al tri(bencilperoxi)borano.
- 10.

EJEMPLO 4 - Se opera del mismo modo descrito en el ejemplo

15. precedente con 4,6 g de hidroperóxido de metilciclohexilo (grado de pureza: 90%) y 82 g de borato de metilo. Se obtienen finalmente 5,2 g de un líquido límpido y viscoso que contiene 80,5% del producto identificado por espectrografía IR y RMN como idéntico al tri(metilciclohexilperoxi)borano.

20. La pérdida de oxígeno activo en el curso de la reacción es del 5,5%.

EJEMPLO 5 - Se emplea el mismo aparato del ejemplo precedente.

25. Se introducen en el balón de reacción 5,15 g de hidroperóxido de ciclohexilo (al 90,5%) y 130 g de borato de etilo, Se establece a continuación progresivamente en el aparato una presión reducida (150 mm de mercurio) y se lleva la mezcla a 73°C, temperatura a la cual entra en ebullición. Se prosigue la destilación durante una hora bajo esta presión, a continuación bajo 15 mm de mercurio durante 30 minutos y se termina la eliminación del borato de etilo en
- 30.

32575621



exceso igual que en los ejemplos precedentes.

Se obtienen finalmente 6,45 g de un líquido límpido y viscoso conteniendo (con arreglo a la valoración del oxígeno activo) un 70% de un producto identificado como idéntico al tri(ciclohexilperoxi)borano.

5.

EJEMPLO 6 - Se opera como en el ejemplo precedente con 5 g de hidropéroxido de ciclohexilo (al 89,6%) y 125 g de borato de isopropilo. Después de reducir la presión a 70 mm de mercurio en el aparato, se calienta la mezcla hasta el momento en que entra en ebullición (alrededor de 75°C). Se prosigue la destilación durante una hora bajo esta presión, a continuación bajo una presión reducida de 2,5 mm de mercurio durante 30 minutos.

10.

Se termina la operación como en el ejemplo precedente y se obtienen finalmente 5,9 g de un líquido límpido que contiene un 72,5% de tri(ciclohexilperoxi)borano.

15.

EJEMPLO 7 - Se opera según el ejemplo 6 con 5 g de hidropéroxido de cumilo (al 97,5%) y 125 g de ortoborato de propilo. Después de reducir la presión a 11 mm de mercurio en el aparato, se calienta la mezcla a cerca de 77°C,

20.

temperatura a la que entra en ebullición. Se prosigue la destilación durante una hora en estas condiciones después se prosigue la eliminación del ortoborato de propilo residual a 50°C bajo una presión reducida de 0,5 mm de mercurio durante 45 minutos.

25.

Se obtienen finalmente 16,9 gramos de una mezcla que contiene 68% de ortoborato de propilo y 29% de tri(fenil-1 metil-1 etil peroxi)borano.

No ha habido pérdida de oxígeno activo en el curso de la operación.

30.



EJEMPLO 8 - El aparato empleado está compuesto por un balón de un litro, provisto del dispositivo previsto en el ejemplo 1.

5. Se purga cuidadosamente el aparato con nitrógeno y se introducen en el balón 52,5 gramos de hidropéroxido de ciclohexilo (grado de pureza: 95%), 442 gramos de ciclohexano anhidro y 66 gramos de ortoborato de metilo. Se calienta a continuación progresivamente la mezcla hasta ebullición que comienza a 75°C.

10. Se destila a continuación el metanol a medida que se va formando en forma de una mezcla de 2 azeótropos binarios metanol-ciclohexano (Eb = 54°C) y metanol-ortoborato de metilo (Eb = 55°C) y se prosigue la destilación hasta la aparición de ciclohexano puro (Eb = 80°C). Se deja volver la mezcla a la temperatura ambiente y se elimina el ciclohexano, primero bajo presión reducida de 15 mm de mercurio, después bajo 2 mm de mercurio a 30°C durante 30 minutos.

15. Finalmente quedan 57,5 gramos de un líquido incoloro y muy viscoso que contiene un 3,3% de boro. El análisis de este líquido por espectrografía IR y resonancia magnética nuclear (RMN) muestra que la estructura del constituyente esencial es idéntica a la del tri(ciclohexilperoxi)borano. Con arreglo a la valoración del oxígeno activo, se encuentra que el producto final contiene 83,2% de tri(ciclohexilperoxi)borano.

20. EJEMPLO 9 - Se opera como en el ejemplo precedente a partir de 15,8 grs. de hidropéroxido de ciclohexilo (grado de pureza: 90,2%), 13,1 grs. de ortoborato de

30.



metilo y reemplazando el ciclohexano por 135 grs. de hexano.

5. La mezcla se lleva a ebullición y se elimina el metanol en forma del azeótropo binario hexano-metanol (Eb = 50°C).

10. Después de haber eliminado el exceso de disolvente y de ortoborato de metilo bajo presión reducida (12 mm después un milímetro de mercurio), quedan finalmente 16,4 grs. de aceite límpido, viscoso conteniendo 78,6% de tri(ciclohexilperoxi)borano.

15. EJEMPLO 10 - En un balón de 500 cc equipado por otra parte como se ha dicho en el ejemplo 1, se introducen 15,8 grs. de hidroperóxido de ciclohexilo (grado de pureza: 95%), 135 grs. de ciclohexano anhidro y 10 grs. de ortoborato de etilo.

20. Se calienta progresivamente la mezcla hasta ebullición que comienza a 80°C, después se destila lentamente el etanol a medida que se va formando en forma del azeótropo binario ciclohexano-etanol (Eb = 65°C). Se prosigue la destilación hasta que ésta conduce al ciclohexano puro.

25. La mezcla final se trata a continuación como en el ejemplo 1 y finalmente quedan 19 grs. de un líquido límpido que contiene 76,3% de tri(ciclohexilperoxi)borano.

Teniendo en cuenta la pureza del hidroperóxido de partida, la pérdida de oxígeno activo en el transcurso de la operación ha sido del 5,5%.

30. EJEMPLO 11 - El aparato se compone de un recipiente de vidrio de 10 litros equipado, por otra parte, como se ha indicado en el ejemplo 1.



Se introducen en el balón 3.270 grs. de una solución ciclohexánica que contiene en peso 8,87% de hidropéroxido de ciclohexilo y 3,5% de subproductos compuestos sobre todo por ciclohexanol, ciclohexanona y ésteres.

5. Esta solución procede de una oxidación de ciclohexano con aire hasta un grado de oxidación cercano al 4%, seguido de una concentración y de un lavado por una solución acuosa de bicarbonato sódico.

Se añaden a continuación 2.530 grs. de ciclohexano y 730 grs. de ortoborato de etilo, y la reacción se efectúa como en el ejemplo precedente. La mezcla final (5.890 grs.), que contiene 288 grs. (o sea 4,89% en peso) de tri(ciclohexilperoxi)borano, se somete a continuación a una destilación instantánea por alimentación progresiva en una zona calentada a 78°C bajo presión reducida (20 mm de mercurio). La fracción vaporizada, recogida después de condensación, cuyo importe es de 5.330 grs. contiene 30.3 grs. de hidropéroxido de ciclohexilo que no ha reaccionado. Se recoge otra parte de 558 grs. de productos no evaporados que contienen 251 grs. de tri(ciclohexilperoxi)borano, ortoborato de ciclohexilo, ciclohexanona y diversos ésteres procedentes de la disolución de partida.

10.

15.


20.

Teniendo en cuenta el hidropéroxido de ciclohexilo que no ha reaccionado la pérdida de oxígeno activo es del 5,2%.

25.

EJEMPLO 12 - En un balón de 500 cc, provisto de un sistema de agitación central, de un refrigerante de reflujo y de una entrada de nitrógeno, se introducen 4,5 grs. de tri(ciclohexilperoxi)borano al 80% de pureza, y 193 grs. de fenetol. Se calienta durante tres horas a 100°C. Des-

30.

325756²⁷ 

- pués de enfriamiento a 70°C, se añaden 50 cc de agua se mantiene esta temperatura durante 30 minutos. Se decanta y extrae la capa acuosa tres veces con 50 cc cada vez de éter. Se reúnen estos extractos etéreos
5. a la capa orgánica de decantación y se someten a extracción 5 veces, con 50 cc cada vez, de una solución acuosa de hidróxido sódico al 10%. La solución acuosa de extracción se acidifica por adición de 165 cc de una solución acuosa de ácido clorhídrico 6 N y se extraen los
10. fenoles cinco veces por 100 cc cada vez de éter. De esta solución fenólica etérea, después de lavada con ayuda de una solución acuosa de bicarbonato sódico al 10%, después de evaporación del disolvente y desecación, se aislan 3,13 grs. de una mezcla de o. y p. etoxifenoles.
15. El rendimiento es del 75% con arreglo al oxígeno activo empleado, valorado yodométricamente en la mezcla inicial.
- EJEMPLO 13 - Operando según el ejemplo precedente, se hacen reaccionar 3,5 grs. de tri(ciclohexilperoxi)borano
20. de un grado de pureza del 84,5% y 150 grs. de anisol. Se calienta durante tres horas y 30 minutos a 105-110°C. Se obtiene así una mezcla de 2,64 grs. de una mezcla de o. y p. metoxifenoles. Rendimiento: 85% con arreglo al oxígeno activo empleado.
25. EJEMPLO 14 - En un aparato idéntico al del ejemplo precedente pero de una capacidad de 1 litro, se introducen 10 grs. de tri(ciclohexilperoxi)borano al 79% de pureza y 465 cc de tolueno anhidro. Se calienta durante seis horas y 15 minutos al reflujo, después de enfriamiento y
30. de hidrólisis en las condiciones del ejemplo 12. El trata-

325756



miento de separación del compuesto fenólico efectuado como en este ejemplo, ha dado 3,67 grs. de una mezcla de o. y p. cresoles.

Rendimiento: 52% con arreglo al oxígeno activo empleado.

5.

EJEMPLO 15 - En un aparato idéntico al del ejemplo precedente, se introducen 27,5 grs. de tri(ciclohexilperoxi) borano que contiene un grado de pureza del 55% (los sub-productos preponderantes están constituidos por el orto-

10.

borato de ciclohexilo y la ciclohexanona) y 730 grs. de anisol. Se calienta la mezcla bajo atmósfera de nitrógeno durante 3 horas a 110°C. Después de enfriamiento, se elimina bajo presión reducida (30 mm de mercurio) 682 grs. de anisol después se añaden 200 cc de metanol al

15.

residuo de destilación, se lleva a ebullición y se elimina el ortoborato de metilo, a medida que se va formando, en forma de un azeótropo binario con el metanol (Eb = 55°C) después de haber eliminado el metano en exceso se extrae el compuesto fenólico con sosa después se le separa como indica el ejemplo 12, se obtienen así 9,5 grs. de una mezcla de o. y p. metoxifenoles.

20.

El rendimiento con arreglo al oxígeno activo empleado es del 60%.

N O T A

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

30.

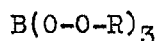
También se hace constar que el invento corresponde a



una solicitud de patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 21 de abril de 1965, PV. 14026, 29 de septiembre de 1965, PV.33152 y 26 de noviembre de 1965, PV. 39965, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

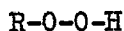
5. conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la preparación de tri(organoperoxi)boranos"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la preparación de tri(organoperoxi)boranos, de fórmula general:



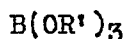
en la que el símbolo R representa el resto de un alcohol primario, secundario ó terciario, de fórmula ROH, alifático,

15. alicíclico ó aralifático, que contenga por lo menos 4 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar un hidropéroxido orgánico de fórmula general:



en la que el símbolo R tiene el significado dado anteriormente, con un ortoborato de alcohol de fórmula general:

20.



en la que el símbolo R' representa un radical alcohol que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, estando la mezcla de los reactivos eventualmente diluída por un disolvente orgánico inerte en las condiciones operatorias, elimi-

25. nándose el alcohol liberado durante la reacción a medida que se va produciendo.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa con ortoborato en exceso, que actúa de disolvente, siendo tales las canti-

325756²¹



dades de ortoborato de alcohol total y de hidroperóxido que la proporción

número de moles de ortoborato

número de moles de hidroperóxido

5. es, por lo menos, igual a 5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un disolvente orgánico, inerte en las condiciones operatorias, siendo las cantidades de ortoborato de alcohol y de hidroperóxido tales que la proporción

10.

número de moles de ortoborato

número de moles de hidroperóxido

es, por lo menos, igual a 1/3.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ortoborato empleado es el ortoborato de metilo.

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ortoborato empleado es el ortoborato de etilo.

6.- Procedimiento para la preparación de tri(organoperoxi)boranos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

20.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 ABR. 1966
RHONE-POULENC S.A.

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO