

PATENTE DE INVENCION

327415

SC 2688

327415

Memoria Descriptiva
sobre



"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS
EPOXIDADOS".

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

El presente invento hace referencia a un
procedimiento de preparación de compuestos epoxidados
por oxidación de compuestos olefínicos.

5. El procedimiento industrial más en uso para
la preparación de epóxidos consiste en hacer reaccionar



a la formación concomitante de glicoles y de alcoholes no saturados.

- Ahora se ha comprobado que pueden prepararse con buenos rendimientos compuestos epoxidados a partir de compuestos olefínicos, cuando se utilizan como agentes de oxidación tri(organoperoxi) boranos de fórmula $B(OOR)_3$ en la cual R representa un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo. La formación del epóxido deseado va acompañada de la formación del éster bórico correspondiente al tri(organoperoxi) borano utilizado.
- 5.
- 10.

- El procedimiento, según el invento puede utilizarse con monoolefinas alifáticas, cicloalifáticas, arilalifáticas, tales como etileno, propileno, butenos, ciclohexeno, cicloocteno, ciclododeceno, estireno y con diolefinas o poliolefinas como butadieno, isopreno, ciclopentadieno, ciclooctadieno, ciclododecadieno, ciclododecatrieno. Pueden oxidarse igualmente compuestos olefínicos que comprendan sustituyentes no oxidables y que permanecen estables en las condiciones de la reacción: por ejemplo, compuestos no saturados sustituidos por átomos de halógeno o grupos alquiloxi.
- 15.
- 20.

- Las cantidades de tri(organoperoxi)borano a poner en juego para la formación del epóxido pueden variar según las condiciones de la reacción. Teóricamente, basta que se hagan reaccionar 3 moléculas del compuesto a epoxidar con una molécula del tri (organoperoxi) borano. Prácticamente, se utiliza siempre un excedente del cuerpo a epoxidar puesto que sirve de diluyente, en particular cuando se trata de una olefina líquida como el ciclohexeno, por ejemplo.
- 25.
- 30.

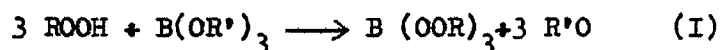


- El exceso de olefina no oxidada se recupera fácilmente a continuación por simple destilación. Si la olefina a oxidar se halla normalmente en estado gaseoso a la temperatura de reacción,
5. puede operarse a una presión de gas inerte suficiente para mantener la olefina en fase líquida. En el caso de olefinas líquidas, la reacción se efectúa a presión normal, por simple calentamiento de los reactivos hasta la desaparición completa del peroxiborano.
10. Aunque la mayoría de las veces no se impone el recurso a un diluyente, en ciertos casos, sin embargo, se puede efectuar la reacción en el seno de un diluyente inerte en las condiciones operatorias.
15. Puede diluirse la mezcla reaccional por un diluyente inerte con respecto a los peroxiboranos en las condiciones operatorias. Igualmente pueden utilizarse diluyentes que no estén prácticamente oxidados por los peroxiboranos en presencia de la olefina en las condiciones operatorias, es decir, líquidos orgánicos cuya velocidad de oxidación es muy reducida
20. ante la velocidad de epoxidación de la olefina a la temperatura escogida, que es generalmente inferior a los 125°C. Por ejemplo, pueden emplearse alcanos, tales como hexano y heptano, cicloalcanos, tales como ciclohexano, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, clorobenceno, nitrobenceno, cumeno.
25. Cuando termina la reacción, el compuesto epoxidado se separa por simple destilación, así como la olefina no transformada, o por cualquier otro medio equivalente.
- 30.



Los tri(organoperoxi) boranos que se utilizan como agentes de oxidación son derivados de hidroperóxidos primarios, secundarios o terciarios alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos; pueden obtenerse con preferencia por reacción de un hidroperóxido de alquilo, de cicloalquilo o de aralquilo de fórmula ROOH con un éster bórico de alcohol inferior B (OR')₃, según la reacción:

5.



10.

representando R' un radical alquilo inferior, particularmente metilo o etilo. En la práctica, para preparar estos tri(organoperoxi) boranos, se calienta moderadamente (generalmente por debajo de 90°C), para no descomponer el hidroperóxido, y bajo nitrógeno, una

15.

mezcla de hidroperóxido ROOH y de borato de alquilo inferior (más particularmente borato de metilo) eventualmente en el seno de un diluyente orgánico apropiado destilando a medida que se forma el alcohol R'OH formado en la reacción, operando si es necesario bajo

20.

un vacío apropiado.

Si se desea efectuar la oxidación de la olefina en presencia de un diluyente, puede, pues, prepararse con preferencia el tri(organoperoxi)borano en presencia de un diluyente orgánico compatible con el conjunto de las operaciones previstas. Por otra parte, no es necesario que el tri(organoperoxi)borano destinado a la oxidación de las olefinas sea un producto puro. Puede utilizarse un peroxiborano más o menos técnico, obtenido por ejemplo por acción de

25.



- borato de metilo en una solución técnica de hidropéroxido obtenida por oxidación de hidrocarburo RH por medio de aire o de oxígeno y con preferencia desembarazada de los productos ácidos formados en el curso de esta oxidación; esta solución técnica de hidropéroxido puede además utilizarse en la dilución misma en la cual se obtiene al salir del oxidador, o después de cierta concentración. El peroxiborano técnico, más o menos diluído, así obtenido, puede utilizarse tal cual o eventualmente después de una nueva concentración.
- 5.
- 10.

- Un tri(organoperoxi)borano como el tri(ciclohexilperoxi) borano resulta particularmente apropiado; su descomposición en las condiciones de la reacción se efectúa rápidamente; es un producto fácilmente accesible puesto que el hidropéroxido de ciclohexilo que sirve para su fabricación es un producto industrial barato. Pero otros tri(organoperoxi) boranos pueden ser igualmente apropiados, por ejemplo el tri (fenil-1 metil - 1 etil peroxi) borano y el tri (fenil-1 etil peroxi) borano.
- 15.
- 20.

Los ejemplos siguientes ilustran la realización del procedimiento del invento:

EJEMPLO 1 -

25. En un matraz de 250 cm³ provisto de un sistema de agitación y de un refrigerante ascendente, y cuya atmósfera está en contacto con una fuente de nitrógeno, se cargan 81 g de ciclohexeno y 8,5 g de tri (ciclohexilperoxi) borano a 84%. Se deja reaccionar durante 20 mn a temperatura ambiente, y después
- 30.

327415 - 7 -



- se calienta suavemente a reflujo. Al cabo de²⁰ mn de caldeo, la temperatura se estabiliza a 84°C; se prosigue entonces el caldeo durante una hora más. Después del enfriamiento, la masa reaccional ya no
5. contiene hidropéroxido. Se añaden a continuación 5 cm³ de agua y se deja en reposo durante 30 mn; el ácido bórico precipita y se le separa por filtración. Se decanta el filtrado y se lava la capa acuosa de hidrólisis por 3 veces 20 cm³ de éter. Se unen
10. entonces las capas etéreas a la capa orgánica de decantación. Se seca la solución así obtenida sobre sulfato sódico anhidro, y se vierte después en una redoma calibrada en la cual se diluye en éter hasta
15. 250 cm³. Se dosifica el epoxiciclohexano con ayuda de una solución de ácido clorhídrico 0,1 saturado de cloruro de magnesio (método descrito en MITCHELL-Organic Analysis vol. I, p. 134): la cantidad dosificada es de 5 g, lo que corresponde a un rendimiento de 84,5% con relación al tri(ciclohexilperoxi)
20. borano utilizado.

EJEMPLO 2 -

- Operando en las condiciones del ejemplo precedente, se hacen reaccionar 81 g de ciclohexeno y 12 g de tri (fenil-1 metil-1 etilperoxi) borano a
25. 87,8%. La temperatura en el curso del calentamiento a reflujo se estabiliza a 84°C manteniéndose a esta temperatura durante 5 horas. Por tratamiento de la masa reaccional, según se indica anteriormente, se obtiene una solución orgánica en la cual se dosifi-
30. can 4,44 g de epoxiciclohexano. Rendimiento: 67%



con respecto al peroxiborano utilizado.

EJEMPLO 3 -

5. En un autoclave de 250 cm³, se cargan 11,3 g de tri (ciclohexilperoxi) borano a 81,2%, se purga con nitrógeno, y se introducen después 45 g de butadieno. Se establece a continuación una presión de nitrógeno de 20 bares y se caldea a 100°C durante 3 horas. Después del enfriamiento se añaden 100 g de clorobenceno y se desgasifica. Por destilación de la solución así obtenida, se recoge, pasando a $Eb_{760} = 70-126^{\circ}C$, una fracción de 20,8 g en la cual se dosifican 4,43 g de epoxi-3,4 buteno-1. Rendimiento 81,7% con relación al tri (ciclohexilperoxi) borano utilizado.

15. EJEMPLO 4 -

20. Operando según el ejemplo precedente, se hacen reaccionar 12 g de tri (fenil-1 etilperoxi) borano a 80% de pureza y 47 g de butadieno que contiene 0,2 g de nitrobenzono. Se recoge al final de la reacción una fracción $Eb_{760} = 70^{\circ}-126^{\circ}C$ de 5,6 g en la cual se dosifican 2,52 g de epoxi-3,4 buteno-1. Rendimiento: 51% con relación al peroxiborano utilizado.

EJEMPLO 5 -

25. Se opera como en el ejemplo 3 con 10 g de tri (ciclohexilperoxi) borano a 80% y 90 g de cloruro de alilo, bajo una presión de nitrógeno de 10 bares, calentándolo a 100°C durante 2 horas. Después del enfriamiento y desgasificación, se dosifica directamente en la masa reaccional 2,41 g de epoclorhidrina.
30. Rendimiento 38,4% con relación al tri(ciclohexilperoxi)

327415

- 9 -



borano.

EJEMPLO 6 -

5. En un autoclave de 250 cm³, se cargan 5,9 g de tri (ciclohexilperoxi) borano a 81,2%. Se purga el autoclave con nitrógeno, y se introducen después 25 g. de propileno y, a una presión de nitrógeno de 40 bares, se calienta a 80°C durante 2 horas; después del enfriamiento del autoclave, se inyectan 100 cm³ de benceno anhidro y se desgasifica el propileno sobrante. El análisis de la masa reaccional muestra que 11,7% del oxígeno peroxídico no ha reaccionado. Se dosifica directamente en la masa reaccional 1,84 g de epoxi-1,2 propano. Rendimiento: 79% sobre el tri (ciclohexilperoxi) borano utilizado y 90% sobre el peroxiborano desaparecido.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 7 -

20. Operando como se indica en el ejemplo precedente, se hacen reaccionar 8,1 g de tri (fenil -1 etil peroxi) borano de 82,7% de pureza y 31 g de propileno. Después de enfriamiento y adición de 75 cm³ de benceno anhidro, el análisis de la masa reaccional muestra que 10,3% del oxígeno peroxídico no ha reaccionado y que se ha formado 1,95 g de epoxi-1,2 propano. El rendimiento es, por lo tanto, de 70,6% sobre el peroxiborano empleado y 78,6% sobre el peroxiborano consumido.
- 25.

EJEMPLO 8 -

30. Se calienta durante 2 horas a ebullición bajo atmósfera de nitrógeno, una mezcla que contiene:



- 14,2 g de éter-óxido de etilo y de crotilo
- 23,3 g de benceno anhidro
- 12,34 g de tri (ciclohexilperoxi) borano que posee un grado de pureza de 73,8 %.

5. Después del enfriamiento, el análisis de la masa reaccional muestra que 92% de tri (ciclohexilperoxi) borano ha reaccionado para formar 6,76 g de etoxi-1 epoxi-2,3 butano cuya identificación ha sido establecida por espectrografía de masa después de la destilación.
- 10.

El rendimiento es del 83% con relación al peroxiborano consumido.

EJEMPLO 9 -

15. En un autoclave de 1 litro provisto de un dispositivo de agitación por sacudidas, se introducen 176 g de benceno anhidro y 100,3 g de una solución que contiene en peso 44,55 % de tri(ciclohexilperoxi) borano. Después de haber purgado el autoclave con hidrógeno, se introducen 93,5 g de propileno,
20. se calienta el conjunto a 105°C durante una hora y media a presión autógena, se enfría después y recupera por desgasificación el propileno gaseoso no disuelto en exceso. Una dosificación de la masa muestra que queda aún 10,4% del peroxiborano utilizado.
25. Por destilación se recoge el propileno disuelto y además 16,55 g de óxido de propileno. La metanólisis del residuo proporciona además 44,9 g de ciclohexanol y 4,9 g de ciclohexanona.

Se recupera en total 76,3 g de propileno.

30. El tri (ciclohexilperoxi) borano utilizado



5. como materia prima se ha obtenido por reacción de ortoborato de metilo con una solución ciclohexánica de hidroperóxido de ciclohexilo técnico a 4% obtenido por oxidación al aire de ciclohexano, y después concentración.

EJEMPLO 10 -

10. Se repite la prueba del ejemplo 9, pero llevando la duración de la reacción a 2 horas y media; se comprueba entonces que 96,4% del peroxiborano ha reaccionado y que el rendimiento en óxido de propileno es de 79% con relación al tri (ciclohexilperoxi) borano utilizado.

- N O T A -

15. 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. También se hace constar que el
20. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 1 de Junio de 1965, bajo el Nº PV. 19.139, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
25. Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS EPOXIDADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento de preparación de compuestos epoxidados, caracterizado porque para la

327415 - 12 -



oxidación de los compuestos olefínicos se utiliza como agente de oxidación un peroxiborano que responde a la fórmula $(ROO)_3B$ en la cual R representa un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo.

5. 2ª.- "Procedimiento de preparación de compuestos epoxidados"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, = 1 JUN. 1966
RHONE-POULENC S.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
F. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO