



PATENTE DE INVENCION

SC 2689.

327416

327416

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 se refiere a un procedimiento de preparación de compuestos epoxidados por oxidación de compuestos olefínicos.

El procedimiento industrial de preparación
5. de epóxidos más utilizado consiste en hacer reaccionar

327416 - 2 -



sobre compuestos olefínicos perácidos, tales como los ácidos perfórmico, peracético, perbenzoico, etc., (Adams, Organic Reactions VII, p. 378-433 (1953)).

- Este método proporciona buenos rendimientos, pero recurre a agentes de oxidación costosos; además, impone condiciones de trabajo en medio ácido que no siempre son compatibles con la estabilidad de los productos que se deben tratar; para evitar estos inconvenientes, se han reemplazado los perácidos orgánicos por hidroperóxidos de alquilos (BRILL, Journal Organic Chemistry 29, 710-713, (1964)), pero en tal caso la formación de epóxido solo se efectúa muy lentamente y con escasos rendimientos: así para las cicloolefinas que BRILL ha oxidado con ayuda de hidroperóxido de t. butilo, los rendimientos son de 10 a 30% con relación al hidroperóxido consumido.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha comprobado ahora que, si se hace reaccionar un compuesto olefínico con un hidroperóxido orgánico de fórmula ROOH en la cual R representa un radical alquilo, cicloalquilo o aralquilo operando en presencia de un éster bórico, se obtiene con un buen rendimiento el epóxido que corresponde a la olefina tratada.
- 20.

- Los compuestos olefínicos que pueden transformarse de este modo en epóxidos por este procedimiento, pueden ser olefinas alifáticas u olefinas cicloalifáticas, tales como el ciclohexeno, el cicloocteno, el ciclododeceno. Igualmente pueden oxidarse los compuestos olefínicos que comprenden sustituyentes que no son oxidables y que permanecen estables en las
- 25.
- 30.



condiciones de la reacción: por ejemplo, compuestos no saturados sustituidos por átomos de halógeno, en particular átomos de cloro, y por grupos alquiloxi.

- Los hidroperóxidos que resultan apropiados para la reacción, que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, son los hidroperóxidos de alquilo, de cicloalquilo o de aralquilo. El hidroperóxido de ciclohexilo, que es un producto industrial, puede utilizarse con preferencia; en las condiciones de la reacción cede fácilmente su oxígeno; además da lugar a la formación de ciclohexanol, que se utiliza por otra parte para la fabricación del ácido adípico. La selección del hidroperóxido está unida a las condiciones operatorias, algunas de las cuales pueden en efecto proporcionar en ciertos casos, de forma preponderante, reacciones de degradación en lugar de la reacción de epoxidación. Eventualmente, pueden evitarse tales reacciones secundarias de descomposición añadiendo al hidroperóxido agentes de estabilización, tales como las aminas.
5. para la reacción, que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, son los hidroperóxidos de alquilo, de cicloalquilo o de aralquilo. El hidroperóxido de ciclohexilo, que es un producto industrial, puede utilizarse con preferencia; en las condiciones de la reacción cede fácilmente su oxígeno; además da lugar a la formación de ciclohexanol, que se utiliza por otra parte para la fabricación del ácido adípico. La selección del hidroperóxido está unida a las condiciones operatorias, algunas de las cuales pueden en efecto proporcionar en ciertos casos, de forma preponderante, reacciones de degradación en lugar de la reacción de epoxidación. Eventualmente, pueden evitarse tales reacciones secundarias de descomposición añadiendo al hidroperóxido agentes de estabilización, tales como las aminas.
10. para la reacción, que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, son los hidroperóxidos de alquilo, de cicloalquilo o de aralquilo. El hidroperóxido de ciclohexilo, que es un producto industrial, puede utilizarse con preferencia; en las condiciones de la reacción cede fácilmente su oxígeno; además da lugar a la formación de ciclohexanol, que se utiliza por otra parte para la fabricación del ácido adípico. La selección del hidroperóxido está unida a las condiciones operatorias, algunas de las cuales pueden en efecto proporcionar en ciertos casos, de forma preponderante, reacciones de degradación en lugar de la reacción de epoxidación. Eventualmente, pueden evitarse tales reacciones secundarias de descomposición añadiendo al hidroperóxido agentes de estabilización, tales como las aminas.
15. para la reacción, que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, son los hidroperóxidos de alquilo, de cicloalquilo o de aralquilo. El hidroperóxido de ciclohexilo, que es un producto industrial, puede utilizarse con preferencia; en las condiciones de la reacción cede fácilmente su oxígeno; además da lugar a la formación de ciclohexanol, que se utiliza por otra parte para la fabricación del ácido adípico. La selección del hidroperóxido está unida a las condiciones operatorias, algunas de las cuales pueden en efecto proporcionar en ciertos casos, de forma preponderante, reacciones de degradación en lugar de la reacción de epoxidación. Eventualmente, pueden evitarse tales reacciones secundarias de descomposición añadiendo al hidroperóxido agentes de estabilización, tales como las aminas.
20. para la reacción, que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, son los hidroperóxidos de alquilo, de cicloalquilo o de aralquilo. El hidroperóxido de ciclohexilo, que es un producto industrial, puede utilizarse con preferencia; en las condiciones de la reacción cede fácilmente su oxígeno; además da lugar a la formación de ciclohexanol, que se utiliza por otra parte para la fabricación del ácido adípico. La selección del hidroperóxido está unida a las condiciones operatorias, algunas de las cuales pueden en efecto proporcionar en ciertos casos, de forma preponderante, reacciones de degradación en lugar de la reacción de epoxidación. Eventualmente, pueden evitarse tales reacciones secundarias de descomposición añadiendo al hidroperóxido agentes de estabilización, tales como las aminas.

Los ésteres bóricos utilizados pueden ser los ésteres de alquilo, en especial los boratos de alquilo inferiores y, más particularmente todavía, el borato de metilo.

25. La reacción entre los reactivos así considerados produce el epóxido correspondiente a la olefina aplicada, así como el borato de alcohol correspondiente al hidroperóxido y el alcohol inferior liberado del borato de alquilo inferior. Prácticamente conviene por otra parte eliminar por destilación este
30. La reacción entre los reactivos así considerados produce el epóxido correspondiente a la olefina aplicada, así como el borato de alcohol correspondiente al hidroperóxido y el alcohol inferior liberado del borato de alquilo inferior. Prácticamente conviene por otra parte eliminar por destilación este



alquilo inferior a medida que se forma.

- La reacción se efectúa calentando la mezcla de los reactivos en proporciones que pueden ser: una molécula de hidroperóxido y $1/3$ de molécula de borato de alquilo por una molécula de compuesto olefínico, pero la mayoría de las veces puede utilizarse una proporción molecular de olefinas más importante, sirviendo así la olefina, que en tal caso está solo parcialmente oxidada, de diluyente. En efecto, a menudo es preferible operar con una disolución bastante fuerte de hidroperóxido. En lugar de diluir por aplicación de una gran proporción de olefina. se puede diluir también mediante el empleo de diluyentes que no están oxidados, o prácticamente no lo están, por el hidroperóxido, en presencia del borato y de la olefina en las condiciones operatorias, es decir, líquidos orgánicos cuya velocidad de oxidación es nula o muy débil ante la velocidad de epoxidación de la olefina a la temperatura determinada. Pueden emplearse, por ejemplo, alcanos, tales como hexano y heptano, cicloalcanos, tales como el ciclohexano, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, clorobenceno, nitrobenceno, cumeno. El diluyente naturalmente debe ser también inerte con relación al epóxido formado.
5. Como diluyente puede también utilizarse el propio éster bórico y por tanto aplicar una proporción de éster bórico superior a $1/3$ de mol por 1 mol de hidroperóxido, siendo además la proporción de olefina 1 mol o más. En el caso en que el éster bórico es ortoborato de metilo, puesta aparte cualquier
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- consideración de disolución, está además indicado utilizar más de 1/3 de borato de metilo por mol de hidroperóxido aplicado, puesto que eliminando, como queda dicho, el metanol a medida que se forma, se
5. arrastra borato de metilo en forma de azeótropo borato de metilo/metanol; por lo tanto, además de la proporción de 1/3 mol de borato de metilo por un mol de hidroperóxido, debe aplicarse una cantidad de borato de metilo al menos igual a la que puede destilarse
10. al mismo tiempo que el metanol.
- Puede utilizarse un hidroperóxido relativamente purificado y de alto factor equivalente. Así, puede utilizarse un hidroperóxido más o menos técnico. En particular, cuando se desea efectuar la oxidación
15. de la olefina en el seno de un diluyente auxiliar, puede utilizarse una solución técnica de hidroperóxido obtenida por oxidación de un hidrocarburo de fórmula RH por medio de aire u oxígeno, con preferencia desembarazada de los productos ácidos formados en el curso
20. de esta oxidación y llevada a la concentración deseada.
- La oxidación de la olefina se efectúa al calor, a una temperatura que puede variar algo según la olefina considerada y el hidroperóxido aplicado.
25. Sin embargo, no es indicado operar a una temperatura superior a 125°C ya que en tal caso se favorecería la descomposición térmica del hidroperóxido, lo que equivaldría a una pérdida pura y simple de óxido activo.
30. Para ejecutar el procedimiento puede calen-



- tarse simplemente la mezcla de los reactivos en las proporciones determinadas sobre las bases indicadas anteriormente y destilar, a medida que aparece, el alcohol inferior procedente del borato de alquilo.
5. De este modo, puede cargarse progresivamente el hidropéroxido y el borato de alquilo sobre la olefina eventualmente mezclada con un diluyente orgánico. Cuando se ha utilizado todo el hidropéroxido destinado a la reacción, se eliminan por destilación los
10. reactivos que se encuentran en exceso. El borato formado con el alcohol correspondiente al hidropéroxido puede descomponerse por calentamiento en presencia de metanol y, después de la eliminación del borato de metilo formado y del metanol, queda una mezcla de
15. epóxido y de alcohol que corresponde al hidropéroxido que puede fraccionarse, por ejemplo, por destilación.
- Los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, ilustran el procedimiento, según el invento.
20. EJEMPLO 1 -
En un matraz de 500 cm³ se carga:
- 50 g de ciclohexeno
- 5,2 g de hidropéroxido de ciclohexilo a 96%
- 10 cm³ de borato de metilo.
25. Se adaptan sobre el matraz una columna de destilación, una arribada de nitrógeno, y dos ampollas de colada una de las cuales contiene 110 cm³ de borato de metilo y la otra 20,8 g de hidropéroxido de ciclohexilo a 96% y 25 g de ciclohexeno.
30. Se purga el matraz con nitrógeno. Se calienta



- el matraz hasta reflujo y, cuando destila en cabeza de columna el azeótropo metanol-borato de metilo (55°C), se hace fluir regularmente, en dos horas 10 mn, el contenido de las ampollas. Se prosigue a continuación el calentamiento y la destilación durante dos horas 30 mn (T° en la masa 80-83°C; t° en los vapores 55°C al comienzo^y después 60°C al término de la operación). Se elimina entonces el borato de metilo sobrante, se añade después 100 cm³ de metanol, se calienta a ebullición y destila una mezcla de los azeótropos borato de metilo metanol y metanol-ciclohexeno. El metanol residual se elimina por destilación bajo presión producida (100 mm de mercurio). Del residuo así obtenido, por destilación bajo presión reducida (90-95 mm de mercurio), se retiran 16,66 g de una fracción $Eb_{92} = 53-94^{\circ}$ que contiene 12,8 g de epoxi-ciclohexano y 3,06 g de ciclohexanol, y después 18,25 g de una fracción $Eb_{92} = 94-105^{\circ}$ que contiene 1,46 g de epoxi-ciclohexano y 16,5 g de ciclohexanol.
20. Los rendimientos respectivos de epoxi-ciclohexano y ciclohexanol, con respecto al hidroperóxido cargado, son de 67,5% y 91%.
- Si se hacen reaccionar 10 g de hidroperóxido de ciclohexilo y 100 g de ciclohexeno en las mismas condiciones de temperatura, queda todavía, al cabo de 19 h. de calentamiento, 55% de hidroperóxido no transformado y no se ha formado prácticamente epoxi-ciclohexano.
30. Sabido es por otra parte que, en ausencia de éster bórico (BRILL, Loc. cit.) el ciclohexeno

327416 - 8 -



reacciona con hidropéroxido de t. butilo dando lugar a la formación de 10 a 30% solamente de epóxido con relación al hidropéroxido.

EJEMPLO 2 -

5. En una instalación idéntica a la del ejemplo anterior se carga:
- 100 g de cicloocteno,
 - 10 g de hidropéroxido de ciclohexilo (0,0862 mol),
 - 40 cm³ de borato de metilo.
10. Se calienta a reflujo destilando el azeótropo borato de metilo/metanol y, a medida que se efectúa esta destilación, se añaden 20 cm³ de borato de metilo a fin de mantener la temperatura a 110°C en la fase líquida. Se prosigue el calentamiento durante una hora y después se enfría. Por destilación a presión reducida (85 mm de mercurio y 70°C), se elimina el cicloocteno no transformado. Se trata a continuación el residuo por 100 cm³ de metanol, llevándolo a la ebullición. En el curso de este calentamiento destila
15. a 60°C una mezcla de dos azeótropos borato de metilo/metanol y cicloocteno/metanol, y por último, por calentamiento a 30°C bajo presión reducida (30 mm de mercurio), se eliminan las últimas trazas de metanol. De la masa reaccional así concentrada (21,78 g) se
20. aísla por destilación a presión reducida (18 mm de mercurio) 17,37 g de una mezcla que contiene 8,2 g de epoxiciclooctano y 8,2 g de ciclohexanol.
25. Los rendimientos molares en epoxiciclooctano y en ciclohexanol son respectivamente de 75% y 97% con
30. relación al hidropéroxido cargado.

327416⁹ -



EJEMPLO 3 -

En una instalación idéntica a la del ejemplo 1, se carga:

- 95 g de ciclododeceno
- 5. - 5,3 g de hidroperóxido de ciclohexilo a 94%
(0,043 mol),
- 20 cm³ de borato de metilo.

- Se calienta a 110-120°C durante una hora
- 30 mn, añadiendo durante el calentamiento 15 cm³ de borato de metilo. En el curso de este proceso de calentamiento, destila un azeótropo metanol/borato de metilo. Después del enfriamiento se elimina a presión reducida (20 mm de mercurio) el borato de metilo excedente, y se añade después 50 cm³ de metanol a la
10. masa reaccional que se trata entonces, según se indica en el ejemplo 1. Al término del tratamiento se separa por destilación fraccionada bajo presión reducida (5 mm de mercurio) el ciclohexanol, el ciclododeceno no transformado y el epoxi-ciclododecano. Se
15. recoge en Eb₅ = 113-114° 6,3 g de epoxi-ciclododecano, o sea un rendimiento de 61% con respecto al hidroperóxido cargado.
- 20.

EJEMPLO 4 -

Se lleva a ebullición bajo una atmósfera de nitrógeno una mezcla que contiene:

- 25.
- 17,1 g de hidroperóxido de ciclohexilo a 90%
 - 185 g de ciclohexano
 - 90 g de una fracción de hidrocarburo Eb=130-140° con un contenido en peso de 83,5% de nonenes y 16,5% de cumeno.
30. - 43 g de ortoborato de etilo.

327416

- 10 -



- La temperatura de la mezcla es entonces de 92°. Se destila a continuación a medida que se forma el azeótropo etanol-ciclohexano (Eb = 65°). Al cabo de 3 h., los vapores que destilan están constituidos por ciclohexano puro y se enfría la mezcla.
5. Está constituida por 270 g de una solución en la cual se dosifican 10 g de epoxinonanos, los que representa un rendimiento de 91% con relación al hidroperóxido cargado.

10.

- N O T A -

- 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 invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha 1ª de Junio de 1965, bajo el Nº PV. 19140, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que 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 DE PREPARACION DE COMPUESTOS EPOXIDADOS", caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1ª.- Procedimiento de preparación de compuestos epoxidados, caracterizados porque la reacción de los compuestos olefínicos con hidroperóxidos se emplea el hidroperóxido de alquilo, de cicloalquilo o de aralquilo se efectúa en presencia de éster
- 30.



327416

bórico.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se calienta una mezcla de compuesto olefínico, hidroperóxido y ortoborato de alquilo inferior, en la cual la proporción borato de alquilo/hidroperóxido es por lo menos igual a 1/3 y la proporción olefina/hidroperóxido, por lo menos igual a 1.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como hidroperóxido de ciclohexilo y como borato de alquilo se emplea el borato de metilo.

15. 4ª.- Procedimiento de preparación de compuestos epoxidados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

1 JUN 1956

RHONE-POULENC, S.A.,

É GOMEZ ACEBO Y MODEI
P. P. Firmado: E. Hernández Ruiz