



336839

Nº 336.839

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:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COM
PUESTOS ORGANICOS DE BORO"

=====

Inventores: Antonio Salvemini, Giovanni Cuneo
y Franco Smai

Prioridad: Solicitud de patente en Italia nº
Verb. 14091 de fecha 3 febrero 1966.



336839

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de derivados orgánicos de boro en los que aparecen enlaces directos entre el carbono y el boro, con la fórmula general BR_3 , en la que R puede ser un radical alquílico, arílico, cicloalquílico y aralquílico. - - - - -

Es conocido el preparar compuestos orgánicos de boro del tipo BR_3 haciendo reaccionar un compuesto Grignard adecuado, de la fórmula $RMgX$ (en la cual R es un radical como se ha definido antes, y X es un halógeno como el cloro, bromo y yodo) con compuestos de boro tales como haluros de boro, boratos alquílicos o con los productos de reacción de los mismos con cantidades variables de B_2O_3 . - - - - -

Una característica peculiar de estos métodos de preparación está relacionada con el hecho de que la preparación del compuesto Grignard constituye una fase del proceso en sí misma, por lo que primero debe prepararse separadamente dicho reactivo y luego emplearse en la reacción con el derivado de boro. - - - - -

Dicho procedimiento de operación entraña considerables inconvenientes y desventajas, por el hecho de que requiere un tiempo de reacción considerablemente alto; además, en la preparación separada del compuesto Grignard es necesario u-



336839

sar grandes cantidades de éter, cuya presencia es absolutamente esencial ya que, en su ausencia, la reacción no tendría lugar. - - - - -

5. Operando de este modo es necesario adoptar determinadas medidas de precaución debido a la presencia del éter, por ser éste último fácilmente inflamable. - - - - -

10. Otra característica esencial de este método de preparación es la de que requiere el uso de compuestos de boro particularmente costosos, algunos de los cuales puede que no sean de fácil hallar en el mercado. - - - - -

15. Por tanto, un propósito de esta invención es el de proporcionar un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de boro del tipo BR_3 con enlaces directos carbono-boro, exento de los mencionados inconvenientes y desventajas. - - - - -

Otro propósito de esta invención es la provisión de un procedimiento de preparación de compuestos orgánicos de boro del tipo BR_3 en el que se usan derivados de boro baratos y fáciles de encontrar. - - - - -

20. Estos y muchos otros propósitos se logran con el procedimiento de esta invención que prevé la preparación de compuestos orgánicos de boro del tipo BR_3 con enlaces directos boro-carbono, a partir de compuestos Grignard y de derivados de boro, por medio de una reacción de una sola etapa, durante la cual se produce de modo simultáneo la formación del reactivo Grignard y su instantánea acción sobre el derivado de boro, dando así origen a la formación del compuesto orgá-

336839

21 FEB



nico de boro del tipo BR₃. - - - - -

5. De modo más particular, el procedimiento objeto de esta invención consiste en hacer reaccionar, a temperaturas entre los 80° y 180°C, un compuesto de la fórmula RX (en la que R y X representan respectivamente un radical hidrocarburo y un halógeno como antes se ha expuesto) y un compuesto que contenga boro, con una suspensión de magnesio en un solvente hidrocarburo orgánico en presencia de cantidades catalíticas de éter. - - - - -

10. En el procedimiento según esta invención, el compuesto del tipo RX puede elegirse de entre una amplia gama de derivados orgánicos halogenados. - - - - -

15. Particularmente adecuados para los fines de esta invención han demostrado ser los haluros alquílicos, arílicos, a rilalquílicos y cicloalquílicos. - - - - -

20. Un grupo preferido de dichos compuestos incluye los derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos con cadenas rectas o ramificadas que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, los haluros ciclohexílicos y los derivados halogenados arílicos y arilalquílicos, tales como bromo-benceno, clorobenceno, cloruro y bromuro de bencilo y semejantes. - - - - -

En el procedimiento según la presente invención, el compuesto que contiene boro está constituido por un derivado de boro que tiene la siguiente fórmula estructural: - - - - -



336839

1 FEB



5. (en la que R' es un radical alquílico que contiene de 2 a 6 átomos de carbono o un radical fenilo o fenilsustituido, y n es un número mayor o igual a 1, pero preferiblemente inferior a 2), preparado a partir de alcoholes o fenoles y a partir de ácido ortobórico según el método de preparación reivindicado en una anterior solicitud de patente española también a nombre del solicitante (solicitud de patente española nº 330.514). - - - - -

10. Según dicha solicitud de patente, los compuestos orgánicos de boro con la fórmula estructural antes citada, conocidos en general como poliboratos o boroxinas, se preparaban haciendo reaccionar un alcohol o un fenol con ácido bórico parcialmente deshidratado, realizando la deshidratación del ácido y su subsiguiente esterificación en el mismo aparato, operando en un medio líquido orgánico inerte. - - - - -

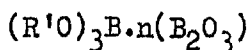
15. Al final de este proceso, el derivado de boro, con la fórmula antes citada, se obtenía en forma de una solución o suspensión en el medio líquido orgánico inerte. - - - - -

20. Según la presente invención, esta solución o suspensión puede realmente y ventajosamente usarse como fuente de boro en el procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de boro del tipo BR_3 . - - - - -

25. En comparación con los compuestos de boro antes citados, tales como los haluros de boro, los ésteres de ácido bórico y los productos de reacción de estos últimos con anhídrido bórico, los compuestos del tipo: - - - - -



336839



preparados según la citada solicitud de patente presentan la doble ventaja de ser, con mucho, los menos caros y de ser fácilmente preparados con altos rendimientos a partir de com-
5. puestos de boro tales como H_3BO_3 que puede obtenerse fácilmente a precios mucho más bajos que los de los haluros de boro y de los ésteres bóricos. - - - - -

En el procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos de boro según esta invención, la suspensión de mag-
10. nesio se prepara por simple adición del magnesio metálico a un solvente inerte en presencia de cantidades catalíticas de un éter. - - - - -

El solvente orgánico inerte a emplear puede elegirse de entre una amplia gama de compuestos; en realidad, pueden
15. utilizarse todos aquellos compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición bajo las condiciones de reacción, superior a los $80^{\circ}C$ y preferiblemente entre los 80° y $180^{\circ}C$. -

Sólo a título de ilustración se pueden mencionar el dietilbenceno, xileno, etilbenceno, p-cimeno, dipenteno, n-nona-
20. no, n-decano, decalino, etilpropilbenceno, propilbenceno (iso-normal-terciario) butilbenceno y semejantes. - - - - -

Particularmente adecuados para esta invención son aque-
llos líquidos orgánicos inertes que pueden actuar como sol-
25. ventos o como agentes de suspensión para los compuestos de boro del tipo $(OR')_3B.nB_2O_3$, tales como por ejemplo dietilbenceno, decalino y semejantes. - - - - -



336839

El magnesio metálico es activado, preferible pero no necesariamente, con muy pequeñas cantidades de yoduro de etilo, antes de la reacción con la mezcla constituida por el derivado de boro y por el derivado halógeno del tipo RX. - - - - -

- 5. En el procedimiento según esta invención, se emplea éter en muy pequeñas cantidades. En efecto, se ha hallado sorprendentemente, y ello constituye una ventaja considerable de esta invención, que sólo trazas de éter son ya de por sí suficientes para fomentar la reacción para la formación de los compuestos orgánicos de boro del tipo BR_3 ya con rendimientos industrialmente aceptables. - - - - -

- 10. En cualquier caso, se obtienen resultados perfectamente apreciables con un éter en cantidades tales que la relación molar éter/compuesto tipo RX esté comprendida entre 0,01 y 0,5. - - - - -

- 15. Los éteres que deben usarse en el procedimiento según esta invención pueden elegirse de entre una amplia gama de compuestos; han demostrado ser particularmente adecuados para los fines de esta invención el éter etílico, éter bi-n-butílico y semejantes. - - - - -

- 20. En el procedimiento según esta invención las relaciones molares entre los distintos compuestos que, por reacción, conducen al compuesto orgánico de boro tipo BR_3 , que tiene enlaces directos boro-carbono, pueden variar dentro de límites muy amplios. - - - - -

Según una forma preferida de realización de esta inven-



336839

ción, se colocan en un recipiente virutas de magnesio metálico, éter en cantidades catalíticas y el líquido hidrocarburo orgánico inerte (por ejemplo dietilbenceno) y después de calentados a una temperatura de alrededor de los 100°C se añaden el compuesto tipo RX y el compuesto de boro tipo (OR')₃B.nB₂O₃ (poliborato) en forma de una solución o una suspensión en un líquido orgánico inerte, preferiblemente, pero no necesariamente, el mismo que se usa para la preparación de la suspensión de magnesio. - - - - -

5.

10.

Regulando de modo adecuado las adiciones, se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción entre los 80° y 180°C. - - - - -

El derivado orgánico de boro con enlaces directos borocarbono se obtiene por destilación de la mezcla de reacción. - - - - -

15.

Se dan los siguientes ejemplos con el objeto de mejor ilustrar la idea inventiva de esta invención. - - - - -

EJEMPLO 1

20.

108 g (4,5 moles) de virutas de magnesio se colocaron en un reactor de 4 l. dotado de un agitador, un termómetro, una tubería de entrada de gas y un sifón cuentagotas inmerso. - - - - -

25.

Después de haber lavado el reactor con una corriente de nitrógeno, se introdujeron en el reactor 66,5 g (0,9 moles) de éter etílico, 5 ml de yoduro etílico y 1200 ml de dietilbenceno (una mezcla de tres isómeros). - - - - -

336839



Se empezó a agitar y se calentó la mezcla hasta 100°C. A continuación se goteó lentamente una mezcla de 290 g (4,5 moles) de cloruro de etilo y 450 ml de una solución de $(C_2H_5O)_3B \cdot nB_2O_3$ (poliborato de etilo) en un dietilbenceno que tenía un contenido de boro de 36 g/litro. - - - - -

Debido a la adición de los dos reactivos, la temperatura de la mezcla de reacción tendía a elevarse, y por consiguiente su mezcla se reguló de modo que se mantuviera la temperatura alrededor de los 110°C. - - - - -

10. Una vez completada la mezcla de los reactivos, la masa de reacción fué mantenida durante otra hora a la temperatura de 110°C. - - - - -

15. Luego se sometió la mezcla de reacción a destilación bajo una corriente de nitrógeno y se recogió la fracción que hirvió a 95°C. - - - - -

Se obtuvieron 116 g de $B(C_2H_5)_3$ con un rendimiento, calculado sobre el boro de partida, del 79%. - - - - -

EJEMPLO 2

20. Operando con un reactor similar al del ejemplo anterior, se preparó una suspensión de 108 g de magnesio en 1200 ml de dietilbenceno, añadiendo también 66,5 g de éter etílico y 5 ml de yoduro etílico. - - - - -

25. Después de haber llevado la suspensión hasta una temperatura de 100°C, se goteó lentamente, agitando, una mezcla consistente en 490 g de bromuro de etilo (4,5 moles) y 450



ml de una solución de poliborato de etilo, semejante a la del ejemplo precedente. Las adiciones se realizaron de forma tal que se mantuvo la temperatura de la masa de reacción entre 100° y 110°C. Una vez completada la mezcla de reactivos, se mantuvo la masa de reacción a la temperatura de 110°C durante otra hora. - - - - -

5. El trietilboro así formado se separó de la masa de reacción por destilación, bajo una ligera corriente de nitrógeno. - - - - -

10. El rendimiento calculado con relación al boro de partida fué del 83%. - - - - -

EJEMPLO 3

15. En un reactor que tenía una capacidad de 750 l y dotado de un agitador adecuado, medios de medición y control de temperatura apropiados, tubos de alimentación de gas y un sifón goteador inmerso, se cargaron 21 kg de magnesio bruto en forma cristalina (865 moles), 250 litros de dietilbenceno y 20 litros (192 moles) de éter etílico. - - - - -

20. Esta mezcla se calentó luego, agitando, hasta una temperatura de 70°C. A continuación, se introdujo en el reactor, a razón de 50-60 l/h, una mezcla que consistía en 68 litros de cloruro de etilo y 85,5 l de una solución de poliborato de etilo en dietilbenceno, que tenía un título de boro igual a 36,8 g/litro. - - - - -

25. La adición de la mezcla fué llevada a cabo de modo que se mantuviera la temperatura entre 90° y 100°C. - - - - -

Después de la adición de los reactivos, la mezcla de

336839



reacción se mantuvo durante otra hora a una temperatura de entre 90° y 100°C. - - - - -

Después la mezcla de reacción fué destilada bajo una ligera corriente de nitrógeno y, recogiendo la fracción que
5. hirvió a 94-96°C, se obtuvieron 24,18 kg de $B(C_2H_5)_3$ correspondientes a un rendimiento, con respecto al boro de partida, del 84,6%. - - - - -

EJEMPLO 4

En un reactor de 1000 ml, semejante al descrito en el
10. ejemplo 1, se introdujo una mezcla que estaba constituida por 18 g de virutas de magnesio (0,75 moles), 11,2 g de éter etílico (0,15 moles), 1 ml de yoduro de etilo y 200 ml de dietilbenceno. - - - - -

Luego la mezcla se calentó, con agitación, hasta 150°C
15. y luego se goteó en ella lentamente una mezcla consistente en 118 g (0,75 moles) de bromo-benceno y 62,6 g de una solución de poliborato de etilo en dietilbenceno que tenía un contenido de boro de 4,31% en peso y una relación $B/OC_2H_5 = 1,014$. - - - - -

Se obtuvo trifenilboro que dió un rendimiento del 68%
20. con respecto al boro de partida. - - - - -

EJEMPLO 5

Con los mismos procedimientos de operación y equipo que los usados en el ejemplo 4, se introdujeron goteando 1 ml de

336839



yoduro de etilo y 11,2 g de éter etílico, una mezcla de 106 g de C_4H_9Br y 64,3 g de una solución de etilpoliborato en dietilbenceno que tenía un título de boro de 4,2 % en peso y una relación $B/OC_2H_5 = 1,15$, en una suspensión de 18g de

5. magnesio en 200 ml de dietilbenceno. - - - - -

Manteniendo la temperatura de reacción a aproximadamente 140°C, se obtuvo tributilboro con un rendimiento del 75% con respecto al boro de partida. - - - - -

EJEMPLO 6

10. Con los mismos procedimientos de operación y equipo que los usados en el ejemplo 4, se hizo reaccionar una mezcla de 89 g de clorociclohexano y 73,5 ml de una solución de poliborato de etilo en dietilbenceno (título de boro 36,8 g/l; $B/C_2H_5O = 1,42$) con una suspensión de 18 g de magnesio en

15. 200 ml de dietilbenceno, 11,2 g de éter etílico y 1 ml de yoduro de etilo. - - - - -

La temperatura se mantuvo a alrededor de 140°C durante un cierto período de tiempo. Se formó borotriciclohexano, que dió un rendimiento del 70% con respecto al boro de par-

20. tida. - - - - -

EJEMPLO 7

La reacción fué realizada según el procedimiento de operación y con los mismos reactivos que los usados en el ejemplo 6, empleando no obstante 128,5 g de bromuro de benci-

336839



lo ($C_6H_5CH_2Br$) en vez de clorociclohexano. - - - - -

La reacción se realizó a una temperatura comprendida entre 160° y $170^\circ C$. El rendimiento de $B(CH_2C_6H_5)_3$ fué del 65% con respecto al boro de partida. - - - - -

5. EJEMPLO 8

Operando como en los ejemplos precedentes, se hicieron reaccionar 108 g de magnesio en una suspensión de 1200 ml de dietilbenceno que también contenía 7 g de éter etílico y 5 ml de yoduro etílico, con 490 g de bromuro de etilo y 450 ml de una solución de poliborato de etilo similar a la del ejemplo 1, a $100^\circ C$. - - - - -

Se formó trietilboro con un rendimiento calculado sobre el boro de partida del 77,8%. - - - - -

EJEMPLO 9

15. Siguiendo el procedimiento de los ejemplos anteriores, se hicieron reaccionar 18 g de magnesio suspendidos en 200 ml de dietilbenceno, que también contenía 11,2 g de dietiléter y 1 ml de yoduro de etilo, con 82 g de bromuro de etilo y con una solución, en dietilbenceno, de poliborato de butilo, que tenía un título de boro de 4,22% en peso, y una relación $B/OC_4H_9 = 1,7$.

Se operó a una temperatura de $100-110^\circ C$ y se obtuvo trietilboro, con un rendimiento del 76%. - - - - -



336839

21 FEB

EJEMPLO 10

Siguiendo el procedimiento de los ejemplos anteriores, se hicieron reaccionar 18 g de magnesio suspendidos en 200 ml de dietilbenceno que contenía asimismo 11,2 g de dietiléter y 1 ml de yoduro de etilo, con 82 g de bromuro de etilo y con una solución, en dietilbenceno, de poliborato de fenilo, que tenía un título de boro de 4,46% y una relación $B/OC_6H_5 = 1,73$. - - - - -

5. Se operó a una temperatura de 100-110°C y se obtuvo trietilboro, con un rendimiento del 75%. - - - - -

EJEMPLO 11

Se repitió el ejemplo nº 10 pero usando como derivado de boro la etoxi-boroxina ($B_3O_3(OC_2H_5)_3$) en forma de una solución de 18 g de compuesto de boro en 100 ml de dietilbenceno. Se operó a una temperatura de 100-110°C y se obtuvo trietilboro con un rendimiento del 79%. - - - - -

N O T A

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

20.

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

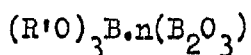
1.- Procedimiento para la preparación de compuestos or-



336839

gánicos de boro, que tengan enlaces directos de boro-carbono y la fórmula general BR_3 , en la cual R representa un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo, caracterizado porque se hace reaccionar un reactivo Grignard con el derivado de boro que tiene la fórmula general: - - - - -

5.



en la cual R' representa un grupo alquilo con una cadena lineal o ramificada y que contiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo o fenil substituído, y n es igual a 1 ó mayor que 1 pero, preferentemente, menor que 2, (preparándose dicho derivado de boro preferentemente por suspensión de un ácido de boro en un líquido orgánico inerte y por calentamiento de dicha suspensión a temperaturas de entre 80 y 220°C, a fin de deshidratar parcialmente dicho ácido de boro a ácidos polibóricos que luego se esterifican y transforman en ésteres polibóricos por tratamiento con un exceso de por lo menos un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo OH, eligiéndose dicho compuesto orgánico del grupo que comprende los alcoholes alifáticos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono, los fenoles y los fenoles substituídos, utilizándose preferentemente dichos compuestos orgánicos que contienen OH en presencia de un arrastrante azeotrópico capaz de eliminar de la mezcla de reacción toda el agua y dichos compuestos orgánicos que contienen OH, obteniéndose los ésteres polibóricos puros por eliminación de dicho líquido inerte orgánico por

10.

15.

20.



II

336839

medio de destilación bajo vacío) utilizándose dicho deriva-
do de boro en forma de una solución o suspensión en un lí-
quido hidrocarburo orgánico inerte, efectuándose la prepa-
ración del reactivo de Grignard simultáneamente con la reac-
ción del mismo con dicho derivado de boro obteniendo así la
formación de los compuestos de boro que tienen la fórmula ge
neral BR_3 .

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque un compuesto que tiene la fórmula general
RX en la cual R tiene el significado indicado anteriormente
y X representa un átomo de halógeno, y el derivado de boro
se hacen reaccionar con la suspensión de magnesio en un sol-
vente hidrocarburo orgánico inerte en presencia de una canti-
dad catalítica de un éter.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-
terizado porque X representa un átomo de cloro, bromo o yo-
do.

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, ca-
racterizado porque se efectúa a una temperatura de 80 a 180°C.

20.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 2 a 4, caracterizado porque la reacción se efectúa
en presencia de un éter en tal cantidad que la relación mo-
lar del éter respecto al compuesto que tiene la fórmula RX
está comprendida entre 0,01 y 0,5.

25.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

336839



caciones 2 a 5, caracterizado porque se añade una pequeña cantidad de yoduro de etilo a la suspensión de magnesio antes de la reacción. - - - - -

5. 7.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS ORGANICOS DE BORO". - - - - -

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

BARCELONA, 1 FEB. 1937.

P. A. M. GURELL SUÑOL