

339321

14



339321

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: LAPORTE CHEMICALS LIMITED

RESIDENCIA: Kingsway, Luton, BEDFORDSHIRE,

Inglaterra.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE OXI-
RANOS".

Prioridad: Patentes inglesas n.º 16441/66 del 14 Abril 1966
n.º 34640/66 del 2 Agosto 1966

RK.



339321

1 Esta invención se relaciona con un procedimiento -
de producción de oxiranos.

5 Es conocida la reacción de ácidos peroxicarboxíli-
cos con compuestos que contengan grupos $>C=C<$ para formar
oxiranos. Los ácidos peracético y perbenzoico, en particu-
lar, han sido usados en tales reacciones, pero se ha consi-
derado que ciertos compuestos que contienen grupos $>C=C<$
no podían epoxidarse satisfactoriamente con ácido perfórmico
debido a la elevada acidez del mismo, porque la presencia de
10 agua en las soluciones comerciales de ácido perfórmico, que
son normalmente fabricadas mediante la mezcla de ácido fór-
mico y solución acuosa de peróxido de hidrógeno, cataliza
la división del anillo de oxirano, con la formación de alfa-
glicoles y ésteres formatos de los mismos. Tales reacciones
15 de los anillos de oxirano, una vez formados, son más marca-
das en los oxiranos que son muy solubles en agua, tales como
el epoxipropano. Sin embargo, cuando el compuesto que con-
tiene el grupo $>C=C<$ es epoxidado con relativa lentitud, el
ritmo de división del anillo oxirano formado, aunque infe-
rior por ejemplo al del epoxipropano, puede ser notable en
20 comparación con el ritmo de epoxidación y la producción del
oxirano resulta apreciablemente disminuída por la formación
de alfa-glicoles y ésteres formatos de los mismos. Este -
último caso es particularmente relevante cuando el compues-
to que contiene el grupo $>C=C<$ es un 1-alqueno con más de
25 8 átomos de carbono y particularmente más de 10.

30 El procedimiento de la presente invención, parti-
cularmente en el caso de tales oxiranos que son muy solu-
bles en agua, y en el caso de los compuestos que contienen
el grupo $>C=C<$ y que son epoxidados lentamente, tiene por



1 resultado la producción de oxiranos de tal manera que éstos
no son divididos para formar alfa-glicoles o ésteres forma-
tos de ellos en tal medida que el grado de división del -
anillo oxirano y la cantidad de los productos de tal divi-
5 sión se halle a un nivel tan elevado como en la mayoría de
los procedimientos anteriores. El procedimiento de la pre-
sente invención no se limita a la producción de oxiranos,
para lo que resulta más adecuado, sino que es de aplicación
general y puede utilizarse para la epoxidación de muchos
10 compuestos que contienen grupos $>C=C<$, como se describe -
más adelante.

La presente invención proporciona un procedimiento
de producción de oxiranos, en el que se reacciona una solu-
ción de ácido perfórmico en un disolvente orgánico hidro-
15 fóbico con un compuesto que contenga un grupo $>C=C<$, que-
dando la mezcla de reacción sustancialmente libre de ácido -
mineral y siendo sustancialmente anhidra o conteniendo una
pequeña cantidad de agua.

En el procedimiento de la presente invención puede
20 emplearse cualquier adecuado disolvente orgánico hidrofóbico.
El disolvente ha de ser inmezclable con agua y deberá tener
una solubilidad en agua inferior al 10% en volumen y pre-
feriblemente inferior al 2%. El disolvente no deberá reac-
cionar a un ritmo apreciable con los reactivos o los pro-
25 ductos. Como guía general, no más del 5% de los reactivos y
productos deberá reaccionar con el disolvente durante las -
operaciones normales de elaboración y preferiblemente debe-
rá reaccionar menos del 2%.

Es deseable usar una mezcla de reacción anhidra,
30 pero la fabricación de soluciones de ácido perfórmico que -

3393214



1 contengan menos del 0,3% aproximadamente de agua no es ni -
fácil ni económicamente factible. Nosotros preferimos usar
una mezcla de reacción que contenga solamente una pequeña -
cantidad de agua. La cantidad máxima aceptable de agua varía
5 con la estabilidad ante las reacciones de división del par-
ticular anillo oxirano producido. Por ejemplo, el ritmo de
división de ciertos oxiranos es, en ausencia de una fase -
acuosa disgregada, aproximadamente epoxiciclohexano > 2-epoxi-
hexano > 1-epoxihexano > epoxipropano y la cantidad máxima de
10 agua que debe hallarse preferiblemente presente es del or-
den de epoxipropano > 1-epoxihexano > 2-epoxihexano > epoxici-
clohexano. Sin embargo, si hay presente una fase acuosa dis-
gregada, el ritmo de división en la fase no acuosa es ordi-
nariamente del mismo orden, pero el ritmo de división en la
15 fase acuosa es muy superior para el epoxipropano, porque -
éste es más soluble en la fase acuosa que los epoxihexanos o
epoxiciclohexano y el epoxipropano es entonces dividido a
un ritmo mayor que los otros oxiranos. En general, preferi-
mos que haya sólo presente una fase líquida única, es decir
20 que no haya una fase acuosa además de la fase que contiene
al disolvente orgánico hidrofóbico. En muchos casos, la -
mezcla de reacción deberá contener menos de 50 g/l de agua,
siendo conveniente menos de 20 g/l. En algunos casos se re-
quiere menos de 10 g/l de agua y con frecuencia resulta -
25 adecuado menos de 5 g/l.

Un método adecuado de preparación de la solución
de ácido per fórmico en el disolvente orgánico hidrofóbico
consiste en el contacto de dicho disolvente con una solu-
ción acuosa de ácido per fórmico. Esta solución se prepara
30 convenientemente mediante la reacción de ácido fórmico con



339321

1 peróxido de hidrógeno. La reacción de peróxido de hidrógeno
con ácido fórmico es catalizada por ácidos fuertes, por -
ejemplo ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, y re-
5 sinas de cambio catiónico sulfonadas y de forma hidrogenada.
Tales catalizadores pueden emplearse si se ~~deaa~~, siempre -
que no sean extractados en el disolvente orgánico hidrofó-
bico, por lo menos en cualquier grado apreciable. La canti-
dad permisible de ácido fuerte está regida por considera-
10 ciones similares a las que rigen la cantidad de agua en la
mezcla de reacción, puesto que los catalizadores ácidos para
la reacción de ácido fórmico con peróxido de hidrógeno cata-
lizan también la reacción de división de los anillos oxira-
nos. La cantidad máxima permisible de ácido fuerte en la -
mezcla de reacción es ordinariamente de 0,1 mol/litro y ade
15 cuadamente inferior a 0,05 mol/litro y preferiblemente in-
ferior a 0,01 mol/litro.

El ácido perfórmico acuoso puede prepararse, por
ejemplo, de las dos siguientes maneras:

20 1. Mezclando el peróxido de hidrógeno con el áci-
do fórmico, en general empleándose un exceso de ácido fór-
mico, convenientemente de 1 a 10 moles del mismo por mol de
peróxido de hidrógeno usado. Estas mezclas alcanzan el esta
do de equilibrio en 1 a 10 horas a temperatura ambiente.

25 2. Mezclando el peróxido de hidrógeno, el ácido
fórmico y el ácido fuerte. Ventajosamente, se usarán canti
dades equimolares de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico.
Unas cantidades catalíticas del ácido fuerte, por ejemplo
un 0,1%, facilitarán la rápida consecución del estado de -
equilibrio, mientras que si el ácido es hidrofílico, la adi
30 ción de grandes cantidades eliminará gran parte del agua -



339321

1 libre del sistema y desplazará el equilibrio hacia la formación de ácido perfórmico.

5 Cuando se emplee ácido sulfúrico, puede utilizarse hasta un 70% del mismo sobre el peso total de la mezcla. -
Por consiguiente, pueden usarse en general concentraciones en ácido sulfúrico comprendidas entre el 0,1 y el 70% en peso y ordinariamente entre el 5 y el 40%, siendo una proporción conveniente la del 10 al 30%. La preparación del per-
10 ácido acuoso puede llevarse a cabo a unas temperaturas de -20 a 80°C y ventajosamente de -10 a 50°C, preferiblemente de 5 a 30°C.

15 Una manera conveniente de realizar tal procedimiento de preparación de la solución acuosa de ácido perfórmico y extracción del ácido perfórmico en el disolvente orgánico hidrofóbico, consiste en mezclar el ácido fórmico (ya sea anhidro o en solución acuosa o con un catalizador) y el disolvente orgánico hidrofóbico y añadir seguidamente el -
peróxido de hidrógeno, que ordinariamente se añade como -
solución acuosa. Este procedimiento reduce al mínimo los
20 riesgos de explosión.

25 Cuando se usa este método de fabricación de la solución de ácido perfórmico en el disolvente orgánico hidrofóbico, éste deberá ser inmezclable con la mezcla ácido fórmico/peróxido de hidrógeno y no deberá formar una emulsión estable con la misma. Deseablemente, en tal caso el disolvente orgánico hidrofóbico no deberá disolverse en la solución acuosa de ácido perfórmico en una proporción superior al 10% en volumen, preferiblemente en menos del 5% en volumen y más preferiblemente en menos del 2% en volumen.

30 Adecuados disolventes orgánicos hidrofóbicos para

339321

14



1 uso en el procedimiento según la presente invención se encuen
tran entre los ésteres, hidrocarburos aromáticos, hidrocar-
buros clorados y compuestos nitro-aromáticos. Entre los -
hidrocarburos clorados que son en general adecuados, figuran
5 los derivados clorados, particularmente los derivados poli-
clorados, de hidrocarburos C_1-C_5 , tales como diclorometano,
1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano,
1,2-dicloropropano y 1,3-dicloropropano. También pueden em-
plearse hidrocarburos aromáticos clorados, tales como cloro
10 benceno y cloruro bencílico. Con frecuencia son adecuados
los ésteres, particularmente los derivados de ácidos aromá-
ticos y alcoholes C_2-C_5 , por ejemplo acetato etílico, ftala-
to dietílico y ftalato di-n-butílico.

Pueden usarse hidrocarburos aromáticos, por ejem-
15 plo xilenos y benceno. Ventajosamente, se usan mezclas de
ésteres aromáticos e hidrocarburos aromáticos. El nitro-
benceno es con frecuencia adecuado. Los hidrocarburos alifá-
ticos, aunque no dejan de ser adecuados, no son preferibles
debido a la baja solubilidad del ácido perfórmico en tales
20 compuestos.

La reacción del compuesto que contiene un grupo -
>C=C< con el ácido perfórmico puede llevarse a cabo en cual-
quier aparato adecuado. Por ejemplo, con alquenos gaseosos,
el alqueno puede ponerse convenientemente en contacto con
25 la solución de ácido perfórmico en el disolvente orgánico
hidrofóbico en un sistema líquido/vapor a contracorriente.
Esto puede efectuarse a cualquier presión conveniente, ade-
cuadamente entre 10 mm Hg absolutos y 100 atmósferas, con-
venientemente entre 100 mm Hg y 10 atmósferas. Es posible
30 licuar alquenos gaseosos.



339321

1 Cuando el compuesto que contiene el grupo $>C=C<$ es un líquido, puede añadirse a la solución de ácido perfo \acute{r} mico en el disolvente orgánico hidrofóbico solo o disuelto en una adecuado disolvente orgánico. Si el compuesto es un sólido, en
5 entonces deberá disolverse como queda indicado. Si se disuelve el compuesto, el disolvente puede ser o no el mismo o - contener los mismos componentes que el disolvente orgánico hidrofóbico en que se disuelve el ácido perfo \acute{r} mico.

La reacción del compuesto que contiene el grupo -
10 $>C=C<$ con el ácido perfo \acute{r} mico puede llevarse a cabo a cualquier temperatura, sujeto a los requisitos de que la temperatura de la mezcla de reacción no sea nunca superior al límite de explosión de dicha mezcla y que ninguna operación implicada en la realización de la reacción aporte ninguna
15 composición de materia que se encuentre a una temperatura superior al límite de explosión de dicha composición de - materia. La reacción es adecuadamente efectuada a una temperatura del orden de -20 a $120^{\circ}C$. Ventajosamente, la temperatura será de 0 a $100^{\circ}C$ y preferiblemente de 20 a $70^{\circ}C$.
20 La reacción es exotérmica y por consiguiente puede ser necesario enfriar la mezcla de reacción.

Es ordinariamente conveniente usar un exceso de - ácido perfo \acute{r} mico, en comparación con la cantidad del compuesto que contiene el grupo $>C=C<$. Una adecuada relación
25 molar de los reactivos es la comprendida entre $2:1$ y $0,5:1$ y deseablemente entre $1,5:1$ y $0,8:1$. Si sólo se requiere una epoxidación parcial, entonces habrá que tenerlo en cuenta.

En principio, puede emplearse cualquier compuesto
30 que contenga un grupo $>C=C<$ en el procedimiento de la pre-



339321

1 sente invención. Compuestos particularmente adecuados son los que contienen grupos $>C=CH_2$, $-CH=CH-$ ó $-CH=CH_2$.

5 Entre los hidrocarburos, los alquenos insustituídos son muy adecuados. Pueden usarse alquenos sustituidos que tengan uno o más grupos alquilos o cicloalquilos o aromáticos. Adecuadamente, el sustitutivo estará constituido por lo menos por dos, deseablemente por tres por lo menos y preferiblemente por 5 átomos de carbono, por lo menos, retirados del grupo $>C=C<$. Preferiblemente, si el sustitutivo es

10 un grupo alquilo, éste contendrá cuatro o menos átomos de carbono. Tales hidrocarburos con más de cinco átomos de carbono, deseablemente más de 8 y convenientemente más de 10, pueden emplearse en el procedimiento de la presente invención. Ejemplos de hidrocarburos incluyen el etileno, propeno, 1-buteno, 2-metil-propeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-eicoseno. Los hidrocarburos cíclicos que pueden usarse incluyen al ciclopenteno, ciclohexeno y ciclohexeno alquílico. Pueden usarse compuestos aromáticos, tales como estireno, metilestireno y viniltolueno. Pueden obtenerse

15 compuestos monoepoxilicos o poliepoxilicos o mezclas de ellos con el uso de compuestos poliinsaturados de cadena abierta o cíclicos, tales como butadieno, los 1,3-pentadienos y 1,4-pentadienos, los 1,3-hexadienos y 1,5-hexadienos, ciclohexenos vinílicos, etc.

25 Pueden usarse derivados sustituidos de alquenos, tales como derivados halogenados, derivados que contengan oxígeno, por ejemplo alcoholes, éteres, ácidos, ésteres, cetonas y aldehídos. Ejemplos de alcoholes incluyen alcohol alilo, alcohol metalilo, alcohol crotilo, carbinol metilvinílico, alcohol oleilo, citronelol y alcoholes monohidro

30

14 ABR



339321

1 xilos o polihidroxiolos mono-etilénicos o polietilénicos rela
cionados. Pueden usarse éteres de los anteriores alcoholes,
que pueden ser éteres simples o mezclados con alcoholes satu
5 rados o insaturados. Ejemplos de estos éteres incluyen éter
dialquílico, éter etil-alquílico, acetal acroleínico y éter
etil-oleilo. Los ésteres son adecuados, particularmente los
de ácidos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido meta
10 rílico, ácido crotónico, ácido sórbico y ácido maleico, con
alcoholes saturados, aunque pueden usarse los de alcoholes
insaturados, tales como los anteriormente mencionados, con
ácidos saturados, tales como ácido acético. Ejemplos de ta
les ésteres adecuados incluyen acrilato metílico, metacrilato
15 etílico, crotonato alílico, maleato dietílico, acetato oleíli
co, acetato alílico, acetato metálico y propionato alílico.
Pueden usarse cetonas y aldehídos insaturados de acuerdo con
la presente invención, aunque puede ocurrir simultáneamente
una oxidación en el correspondiente ácido o ácidos. Ejemplos
de éstos incluyen la cetona metil-vinílica, cetona metil-
20 alílica, óxido de mentilo, forona, acroleína, crotonaldehído
y aldehído cinamílico.

Los derivados halogenados de hidrocarburos, parti
cularmente los cloruros, pueden oxidarse satisfactoriamente
en los oxiranos. Ejemplos de ellos incluyen al cloruro alí
lico, cloruro metálico y bromuro crotilico.

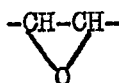
25 También pueden oxidarse amidas, por ejemplo aceta
mida alílica, para formar oxiranos.

Es sabido que los grupos $>C=C<$ forman, en ciertos
ambientes, oxiranos con mucho menos facilidad que en otros
ambientes. En particular, el grupo $-CH=CH_2$ es más resistente
30 a la oxidación que, por ejemplo, los grupos $-CH=CH-$, mien
tras que el ritmo de división de los anillos oxiranos for-

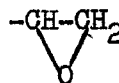


339321

1 mados de tales grupos,



y



5 respectivamente, no es notablemente diferente en ambientes normales, libres de tensiones. Se ha considerado que no era factible usar ácido perfo'mico para la formaci3n de oxiranos a partir de compuestos que contengan grupos -CH=CH_2 , porque el ritmo de la reacci3n destinada a dividir el oxirano es notable en comparaci3n con el ritmo de formaci3n del oxirano. Son embargo, el procedimiento de la presente

10 invenci3n es en general adecuado para la formaci3n de tales oxiranos. Particularmente para la formaci3n de tales oxiranos, nosotros preferimos usar como disolvente derivados alifáticos clorados, particularmente derivados policlorados de hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$. El uso de tal disolvente acelera la reacci3n de ácido perfo'mico con compuestos que contengan grupos >C=C< y esto mejora la producci3n, puesto que hay menos tiempo para la divisi3n del anillo oxirano. Sorprendentemente, hemos observado que el relativo incremento

15 en la producci3n de la reacci3n, usando tales hidrocarburos clorados, en comparaci3n con el procedimiento que usa, por ejemplo, un éster de un ácido aromático, tal como ftalato di-n-butílico, es mucho mayor cuando en el compuesto que contiene el grupo >C=C< éste es un grupo -CH=CH_2 que cuando el grupo es -CH=CH- .

20

25

El uso de tal disolvente es muy deseable siempre que el compuesto que contiene el grupo >C=C< sea un alqueno, particularmente un 1-alqueno, y el oxirano sea un 2-alquiloxirano.

30 Cuando el compuesto es un alqueno con más de 8 áto



339321

1 mos de carbono, es posible realizar el procedimiento con una
fase acuosa presente además de la fase disolvente orgánica
hidrofóbica. Así, puede extractarse una solución de ácido
perfórmico en agua con el disolvente orgánico hidrofóbico,
5 sin separar éste último de la solución acuosa del ácido per-
fórmico y reaccionar el ácido perfórmico extractado en el -
disolvente orgánico hidrofóbico con el alqueno. En una ma-
nera preferible de realizar la reacción, se mezclan conjun-
tamente el alqueno, el disolvente orgánico hidrofóbico y el
10 ácido fórmico (con cualquier agua) y seguidamente se añade
la solución de peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, por
lo menos una vez durante la reacción, la fase acuosa es por
lo menos parcialmente separada de la fase disolvente orgá-
nica hidrofóbica y se añade una solución acuosa fresca de -
15 ácido perfórmico a la citada fase disolvente, para que reac-
cione con grupos $>C=C<$ sin oxidar. Convenientemente, esta
modificación usa un método de flujo a contracorriente para
el contacto de las dos fases, adecuadamente un método en
cascada a contracorriente.

20 En esta modificación, preferimos usar un exceso
molar de peróxido de hidrógeno respecto al ácido fórmico,
puesto que el ácido fórmico es un producto de la reacción
de ácido perfórmico con grupos $>C=C<$ y es extractado en la
fase acuosa para su ulterior reacción. Adecuadamente, la re-
25 lación molar entre ácido fórmico y peróxido de hidrógeno es
de 2:1 a 0,01:1 y preferiblemente de 1:1 a 0,1:1.

En muchos casos, la fase disolvente orgánica hidro-
fóbica deberá contener menos de 50 g/l de agua, siendo con-
veniente menos de 20 g/l. En algunos casos se requiere menos
30 de 10 g/l de agua, siendo con frecuencia adecuado menos de



339321

1 5 g/l.

La invención se ilustra en los siguientes experimentos, siendo los números 1 y 2 unos métodos de preparación de soluciones de ácido perfoómico en disolventes orgánicos hidrofóbicos, constituyendo los experimentos 3 a 12 unos procedimientos según la presente invención.

EXPERIMENTO 1

Se añadieron 44,6 ml de una solución de ácido sulfúrico en agua al 75% en volumen, con agitación y enfriamiento, a 149,9 ml de ácido fórmico (98 a 100% en volumen). A esto se añadieron 53,5 ml de peróxido de hidrógeno al 89,5% en peso, con agitación, mientras se mantenía la temperatura por debajo de 20°C.

Esta mezcla acuosa fue extractada con un volumen igual de ftalato di-n-butílico y la capa no acuosa separada fue pasada a través de una toba de vidrio para separar cualquier gota de la fase acuosa que contenía ácido mineral, en suspensión. La solución de ftalato di-n-butílico contenía 1,90 moles por litro de ácido perfoómico y 0,18 ml por litro de peróxido de hidrógeno.

EXPERIMENTO 2

Se extractó una mezcla acuosa preparada como se describe en el experimento 1 con un volumen igual de dicloroetano. La capa no acuosa separada fue pasada a través de una toba de vidrio para separar cualquier gota de la capa acuosa en suspensión. La solución de dicloroetano contenía 0,45 mol por litro de ácido perfoómico y 0,015 mol por litro de peróxido de hidrógeno.

EXPERIMENTO 3

30 Se colocaron en un reactor provisto de camisa y -

339321

14



1 mantenido a 17°C, 400 ml de una solución preparada de mane-
ra similar a la del experimento 1 y que contenía 1,34 moles
por litro de ácido per fórmico y 0,14 mol por litro de per-
5 óxido de hidrógeno en ftalato di-n-butílico. Se burbujó -
gas propileno a través de una toba en la solución a un rit-
mo tal que ésta quedase saturada a presión atmosférica du-
rante el período de la reacción. Al cabo de 4 horas, la con-
centración en ácido per fórmico había descendido a 0,42 mol
por litro (una disminución de 0,92 mol por litro) y la con-
10 centración de epoxipropano en la solución era de 0,85 mol
por litro, determinada mediante cromatografía de gas/líquido.

La solución fue destilada bajo un vacío de 5 mm de
mercurio y los vapores se condensaron en trampas con control
15 de temperatura, condensándose el ácido fórmico en una tram-
pa mantenida a -25°C, mientras que el epoxipropano no se -
condensó en esta trampa sino sólo a -70°C. Se obtuvieron
18,3 g de epoxipropano, correspondiendo a una producción
del 85%, basado en al ácido per fórmico consumido.

20 EXPERIMENTO 4

Se preparó una solución de ácido per fórmico de ma-
nera similar a la del experimento 2, con la excepción de -
emplearse diclorometano como disolvente. La solución con-
tenía 0,33 mol por litro de ácido per fórmico y 0,02 mol por
25 litro de peróxido de hidrógeno; se tomaron 380 ml de esta
solución y se añadieron 18,8 g de dodeceno-1. La tempera-
tura de la mezcla se mantuvo a 30°C durante 3 horas, en cuyo
tiempo había reaccionado ya un 90% del ácido per fórmico.
Luego se lavó la mezcla dos veces con solución de carbonato
30 sódico para separar el exceso de ácido fórmico y peróxido



339321

1 de hidrógeno y se secó la fase no acuosa con sulfato sódico
anhidro. El diclorometano fue destilado para dejar 18 g de
1,2-epoxidodeceno crudo, que contenía según análisis del -
5 contenido en oxígeno epoxílico, un 92,5% de 1,2-epoxidode-
ceno. Esto representa una producción, basada en el dodeceno-
1, del 81%. El 1,2-epoxidodeceno crudo fue destilado a 96°C
y a una presión de 2 mm Hg, para dar 11,2 g de 1,2-epóxido
deceno, de una pureza del 98%.

EXPERIMENTO 5

10 Se epoxidó alcohol alilo a 1,2-epoxipropan-3-ol
empleando el mismo procedimiento general y disolvente in-
nerte del experimento 4.

Se emplearon 12 g de alcohol alilo y 340 ml de so-
lución de ácido perfórmico (0,47 mol/litro; 0,01 mol/litro
15 H₂O₂). La mezcla de reacción se mantuvo a 25°C.

La producción final de 1,2-epoxipropan-3-ol fue
del 90%, basado en el alcohol alilo.

EXPERIMENTO 6

20 En un experimento realizado de la misma manera
general que los experimentos 4 y 5, se epoxidó ciclohexeno
para producir epoxiciclohexano con un rendimiento del 50%.

EXPERIMENTO 7

25 Se añadieron 4,5 litros de solución de peróxido de
hidrógeno (65% en peso) a 14,4 litros de octadeceno-1 de
un valor de yodo de 99,9 g.I₂/100 g, 7,2 litros de dicloro-
metano y 2,1 litros de solución de ácido fórmico (85% en pe-
so). Los reactivos fueron contenidos en un reactor de 50
litros provisto de camisa y de un agitador de ancla y con-
densador de reflujo. El contenido fue agitado vigorosamen-
30 te durante la adición del peróxido de hidrógeno. La tempera

14 APR 1957



339321

1 tura fue elevada al punto de ebullición del sistema (45-50
2 2C) y mantenida durante 5 horas. En este tiempo la produc-
3 ción de epóxido fue del 86,5% del valor teórico. Se separa-
4 ron las fases, se desechó la fase acuosa, sustituyéndose con
5 1,4 litros de solución de ácido fórmico (85% en peso) y 3,0
6 litros de peróxido de hidrógeno (65% en peso). Se continuó
7 la reacción durante 1,5 horas más, se separó la fase acuosa,
8 se lavó la fase orgánica con solución de sulfato sódico (10%)
9 se secó con sulfato sódico anhidro y se separó el disolven-
10 te por destilación, parcialmente bajo vacío. El producto
11 final presentaba un contenido en oxígeno epoxílico del -
12 5,73% en peso, correspondiente a una epoxidación del 96,2%.
13 El valor de yodo era de 0,9 g. I₂/100 g.

EXPERIMENTO 8

15 Se añadieron 400 ml. de solución de peróxido de
16 hidrógeno (65% en peso) a una mezcla de 2 litros de 1-alque
17 nos C₁₅-C₁₈ mezclados, de un valor de yodo de 120 g. I₂/100
18 g, 1 litro de 1,2-dicloroetano y 100 ml de solución de áci-
19 do fórmico (85% en peso), mantenida a 70°C. Se agitó la -
20 mezcla vigorosamente y se mantuvo a 70°C durante 90 minutos.
21 Al cabo de este tiempo, se separaron las fases, se desechó
22 la fase acuosa y se añadieron ácido fórmico y peróxido de
23 hidrógeno frescos en las mismas cantidades que en la pri-
24 mera parte de la operación. Después de otros 90 minutos de
25 reacción, se desechó de nuevo la fase acuosa. La fase orgáni-
26 ca fue pasada a través de un evaporador de película ascen-
27 dente de 5 pies por 0,5 pulgada (152,40 cm. por 1,27 cm.),
28 utilizado a una presión de 100 mm Hg y a 100°C. El producto
29 contenía todavía una pequeña cantidad de disolvente, que
30 fue separado mediante una segunda pasada a través del evapo-

14



339321

1 rador a 100°C y a 5 mm Hg de presión. El producto presentaba un contenido en oxígeno epoxílico del 6,31% en peso, correspondiente a un 89,5% de epoxidación y un valor de yodo de 5,4 g I₂/100 g.

5

EXPERIMENTO 9

Se añadieron 41,3 ml de peróxido de hidrógeno al 65% en peso a 110 ml de alquenos mezclados, de un valor de yodo de 132 g. I₂/100 g, que comprendían del 90 al 95% de 1-alquenos, de los cuales un 50% era de dodeceno-1, 55 ml de benceno y 15,3 ml de ácido fórmico al 85% en peso. La mezcla fue agitada vigorosamente y mantenida a 60°C durante 6 horas. Al cabo de este tiempo, se separaron las fases, se lavó la fase orgánica con solución de sulfato sódico y se secó sobre sulfato sódico anhidro. El producto presentaba un contenido en oxígeno epoxílico del 5,12% en peso, correspondiente a un 67% de epoxidación.

15

EXPERIMENTO 10

Se añadieron 336 ml de peróxido de hidrógeno al 65% en peso a 1000 ml de los mismos 1-alquenos mezclados que se usaron en el experimento 9, 500 ml de diclorometano y 147 ml de ácido fórmico al 85% en peso, en un matraz provisto de un condensador de reflujo. La mezcla fue agitada minuciosamente y mantenida a la temperatura de reflujo durante 6 horas. El producto fue recuperado como se describe en el experimento 9 y presentaba un contenido en oxígeno epoxílico del 6,82% en peso, correspondiente a una epoxidación del 89,8% y un valor de yodo de 8,9 g I₂/100 g.

20

25

EXPERIMENTO 11

Se añadieron 157 ml de solución de peróxido de hidrógeno (65% en peso) a 500 ml de octadeceno-1 de un valor

30



339321

1 de yodo de 99,9 g $I_2/100$ g, 250 ml de diclorometano y 74 ml
de ácido fórmico (85% en peso). Esto fue tratado como en el
experimento 10, para dar un producto de un contenido en oxí
5 geno epoxílico del 5,39% en peso, correspondiente a una epoxi
dación del 91,0% y un valor de yodo de 6,1 g $I_2/100$ g.

EXPERIMENTO 12

Se epoxidaron 75 g de eicoseno-1 (valor de yodo de
89,4 g $I_2/100$ g), usando el mismo procedimiento general del
experimento 8, pero usando 1,2-dicloropropano como disolven
10 te. Después de la separación de las fases, la orgánica fue
lavada con solución de sulfato sódico, secada sobre sulfato
sódico anhidro y separado el disolvente con un evaporador
de película giratoria. El producto (punto de congelación 34
2C) presentaba un contenido en oxígeno epoxílico del 4,80%
15 en peso, correspondiente a una epoxidación del 88%. El va
lor de yodo era de 6,6 g $I_2/100$ g.

En resumen, la Patente de Invención, que se solici
ta recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Procedimiento de producción de oxiranos, en el
que se reacciona una solución de ácido perfórmico en un di
solvente orgánico hidrofóbico con un compuesto que contenga
un grupo $>C=C<$, hallándose la mezcla de reacción sustancial
mente libre de ácido mineral y siendo sustancialmente anhi
25 dra o conteniendo una pequeña cantidad de agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el
que el compuesto que contiene el grupo $>C=C<$ es un hidrocar
buro.

30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el
que el hidrocarburo es un alqueno insustituído.



339321

1 4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el hidrocarburo es un alqueno sustituido que tiene uno o más grupos alquilos o cicloalquilos o aromáticos como - sustitutivos.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los sustitutivos son grupos alquilos con 4 ó menos átomos de carbono.

10 6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5, en el que el sustitutivo está ligado a un átomo de carbono de por lo menos dos átomos de carbono separados del grupo $>C=C<$.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el sustitutivo está ligado a un átomo de carbono de por lo menos tres átomos de carbono separados del grupo $>C=C<$.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el citado sustitutivo está ligado a un átomo de carbono de por lo menos cinco átomos de carbono separados del grupo $>C=C<$.

20 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el hidrocarburo tiene más de 5 - átomos de carbono.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 6, 7 ó 9, en el que el hidrocarburo tiene más de 8 átomos de carbono.

25 11. Procedimiento según las reivindicaciones 8 ó 10, en el que el hidrocarburo tiene más de 10 átomos de carbono,

30 12. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la pequeña cantidad de agua presente en la mezcla de reacción es inferior a 50 gramos



14
339321

1 por litro de dicha mezcla.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la pequeña cantidad de agua presente en la mezcla de reacción es inferior a 20 g/l.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la pequeña cantidad de agua presente en la mezcla de reacción es inferior a 10 g/l.

10 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la pequeña cantidad de agua presente en la mezcla de reacción es inferior a 5 g/l.

16. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que hay una sola fase líquida presente.

15 17. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la solución de ácido per-
fórmico en un disolvente orgánico hidrofóbico es fabricada mediante contacto del citado disolvente con una solución acuosa de ácido per-
fórmico.

20 18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la solución acuosa de ácido per-
fórmico se forma mediante la mezcla de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la reacción de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico es catalizada mediante un ácido fuerte.

25 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que el ácido mineral es ácido sulfúrico.

30 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que en la mezcla de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno por lo menos un 0,1% en peso de ácido sulfúrico se halla presente.

339321

19 E



1 22. Procedimiento según las reivindicaciones 20 ó 21, en el que, en la mezcla de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno, se halla presente hasta un 70 % de ácido sulfúrico.

5 23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que se halla presente entre el 10 y el 30 % de ácido sulfúrico.

10 24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 23, en el que el disolvente orgánico hidrofóbico es mezclado con el ácido fórmico y seguidamente se añade el peróxido de hidrógeno a la mezcla.

15 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24, en el que el disolvente orgánico hidrofóbico no se disuelve en la solución acuosa de ácido per-- fórmico en una medida tal que sea extractado más del 10 % en volumen en la citada solución.

 26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que es extractado menos del 5 % de disolvente.

20 27. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que es extractado menos del 2 % de disolvente.

25 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7, 8, 9, 10 u 11, en el que el ácido per-- fórmico es reaccionado con el hidrocarburo que contiene el grupo $>C=C<$ en solución en una fase disolvente orgánica hidrofóbica, no conteniendo esta fase ningún agua o sólo una pequeña cantidad de ella, extractándose el ácido per-- fórmico de una solución acuosa de dicho ácido en la fase disolvente orgánica hidrofóbica, mientras el ácido referido reacciona con el hidrocarburo que contiene el grupo $>C=C<$, hallándose la mezcla de reacción sustancialmente libre de ácido -

30

339321¹⁹



1 mineral.

5 29. Procedimiento según la reivindicación 28, en el que la solución acuosa de ácido perfo^rmico es fabricada mediante la mezcla de ácido fo^rmico y per^oxido de hidr^ogeno.

30. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que la relación molar entre ácido fo^rmico y per^oxido de hidr^ogeno está comprendida entre 2:1 y 0,01:1.

10 31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29 y 30, en el que el disolvente orgánico hidrof^obico es mezclado con el ácido fo^rmico y seguidamente se añade per^oxido de hidr^ogeno a la mezcla.

15 32. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, en el que la solución acuosa de ácido perfo^rmico es fabricada y seguidamente puesta en contacto con el disolvente orgánico hidrof^obico.

20 33. Procedimiento según la reivindicación 32, en el que la solución acuosa de ácido perfo^rmico es puesta en contacto con la solución del hidrocarburo que contiene el grupo >C=C< en el disolvente orgánico hidrof^obico en un sistema de flujo a contracorriente.

25 34. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 33, en el que la fase acuosa es por lo menos parcialmente separada de la fase disolvente orgánica hidrof^obica, añadiéndose una solución acuosa fresca de ácido perfo^rmico a la fase disolvente orgánica citada, a fin de que el ácido perfo^rmico de aquella sea extractado en la fase disolvente referida para reaccionar con los grupos >C=C< no oxidados.

30 35. Procedimiento según cualquiera de las reivindi

339321'19



1 caciones 28 a 34, en el que la pequeña cantidad de agua -
presente en la fase disolvente orgánica hidrofóbica es in-
ferior a 50 gramos por litro de dicha fase disolvente.

5 36. Procedimiento según la reivindicación 35, en
el que la pequeña cantidad de agua es inferior a 20 g/l.

37. Procedimiento según la reivindicación 36, en
el que la pequeña cantidad de agua es inferior a 10 g/l.

38. Procedimiento según la reivindicación 37, en
el que la pequeña cantidad de agua es inferior a 5 g/l.

10 39. Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 28 a 38, en el que el disolvente orgánico hidro-
fóbico se disuelve en la solución acuosa de ácido performi-
co en una medida no superior al 10 % en volumen del disol-
vente usado.

15 40. Procedimiento según la reivindicación 39, en
el que el disolvente orgánico hidrofóbico se disuelve en -
la solución acuosa de ácido performico en una medida no su-
perior al 5 % en volumen del disolvente usado.

20 41. Procedimiento según la reivindicación 40, en
el que el disolvente orgánico hidrofóbico se disuelve en -
la solución acuosa de ácido performico en una medida no su-
perior al 2 % en volumen del disolvente usado.

25 42. Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 41, en el que el grupo >C=C< es un grupo
-CH=CH₂.

43. Procedimiento según la reivindicación 42, en
el que la cantidad de ácido fuerte es inferior a 0,05 mol/
litro.

30 44. Procedimiento según la reivindicación 43, en
el que el éster es derivado de un ácido aromático y un al-



339321

1967

1

cohol con 2 a 5 átomos de carbono.

45. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 44, en el que el disolvente hidrofóbico es un hidrocarburo clorado.

5

46. Procedimiento según la reivindicación 45, en el que el hidrocarburo clorado es un derivado policlorado del hidrocarburo C_1 a C_5 .

10

47. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE OXIRANOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 14 de Abril de 1.967

BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25

30