

376149

PATENTE DE INVENCION

SC 3496/3648.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>E-07</u> <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

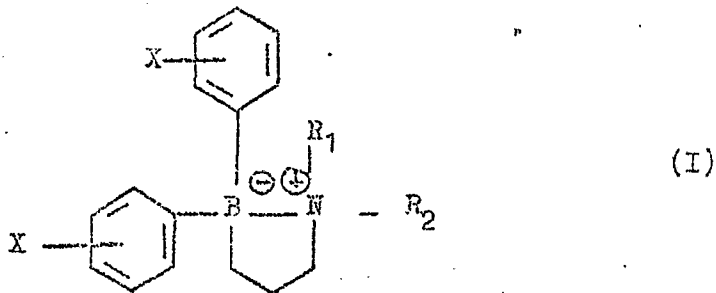
Procedimiento para la preparaci3n de derivados del boro.

376149

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

=====

La presente invencion se refiere a nuevos derivados del boro de f3rmula general:

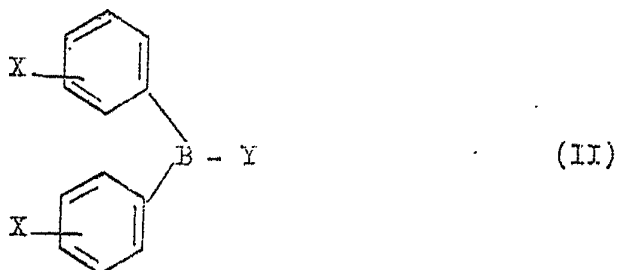


a su preparaci3n y a las composiciones que les contienen.



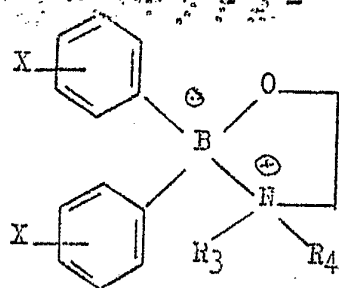
- En la fórmula general (I), R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o forman con el átomo de nitrógeno adyacente un heterociclo con 5 ó 6 miembros que contiene eventualmente un segundo heteroátomo elegido del grupo de los átomos de nitrógeno, de oxígeno y de azufre, tal como un radical pirrolidino, piperidino, morfolino ó alquil-4 piperacínil; X representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un radical alquilo, alquilo xilo ó alquiltio que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical trifluormetilo ó un radical dimetilsulfamóilo; los átomos de carbono del radical trimetileno que enlazan los átomos de nitrógeno y de boro pueden estar sustituidos por uno ó varios radicales alquilos que contengan de 1 a 4 átomos de carbono.
5. Según la invención, los nuevos productos de fórmula general (I) pueden obtenerse por acción de un derivado del boro de fórmula general:
- 10.
- 15.

20.



25.

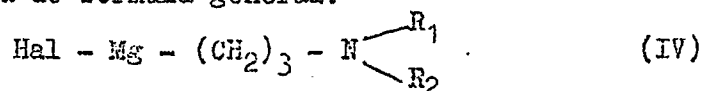
en la que X se define como anteriormente e Y representa un átomo de halógeno, de preferencia un átomo de cloro, un radical alquilo xilo, tal como butiloxi, un radical amino-2 etoxi o un radical dimetilamino-2 etoxi (en estos dos últimos casos, el producto de fórmula general (II) puede escribirse en forma cíclica:



(III)

376149

5. en la que R_3 y R_4 representan cada una un átomo de hidrógeno o un radical metilo), sobre un derivado magnesiano preparado in situ de fórmula general:



10. en la que R_1 y R_2 se definen como precedentemente, Hal representa un átomo de halógeno, y los átomos de carbono del radical trimetileno pueden estar sustituidos por uno o varios radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

15. La reacción se efectúa en un disolvente orgánico inerte tal como el éter etílico ó el tetrahidrofurano, a una temperatura comprendida entre 0°C y la temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, y se sigue de hidrólisis en las condiciones habituales.

20. Los productos de fórmula general (II) para los cuales Y representa un radical amino-2 etoxi ó dimetilemino-2 etoxi [es decir los productos de fórmula general (III)] ó un radical alquiloxi pueden obtenerse según los métodos descritos por Y. RASIEL y H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann. 649, 111 (1961) ó por R.L. LETSINGER e I. SKOOG, J. Am. Chem. Soc., 77, 2491 (1955).

25. Los productos de fórmula general (II) para los cuales Y representa un átomo de halógeno pueden obtenerse según el método indicado por J. SOULIE y P. CADIOT, Bull. Soc. Chim., p. 1981 (1966).

30. Los nuevos productos según la invención pueden pu-



rificarse eventualmente por métodos físicos tales como la cristalización ó la cromatografía.

Los nuevos productos de fórmula general (I) presentan interesantes propiedades fungicidas, insecticidas, acaricidas y herbicidas.

5.

La actividad fungicida es polivalente y se manifiesta sobre la antracnosis de la judía (*Colletotrichum lindemuthianum*), el mildew del tomate (*Phytophthora infestans*), el mildew del tabaco (*Peronospora tabaci*), el oidium del pepino (*Erysiphe cichoracearum*) y el tizón del trigo (*Puccinia glumarum*) a dosis comprendida entre 10 y 200 g de materia activa por hectólitro.

10.

La actividad insecticida se manifiesta más particularmente por contacto, sobre los Dípteros (*Musca doméstica*), los Coleópteros (*Tribolium confusum*) y los Lepidópteros orugas de *Plutella maculipennis*) a dosis comprendidas entre 10 y 100 g de materia activa por hectólitro.

15.

La actividad acaricida, asociada a una buena persistencia, es interesante sobre los ácaros fitófagos (*Tetranychus telarius*) a dosis comprendidas entre 10 y 100 g de materia activa por hectólitro. A dosis comprendidas entre 50 y 200 g de materia activa por hectólitro se manifiesta una actividad ovicida importante.

20.

La actividad herbicida se manifiesta más particularmente en pre-emergencia sobre las gramíneas (vulpino) a dosis comprendidas entre 0,5 y 5 kg de materia activa por hectárea.

25.

La presente invención se refiere igualmente a las composiciones fungicidas, insecticidas, acaricidas y herbicidas que contienen como producto activo al menos un derivado

30.

376149



del boro de fórmula general (I) en asociación con uno ó varios diluyentes ó adyuvantes compatibles con él o los productos activos y convenientes para la utilización en agricultura. En estas composiciones el contenido en producto activo puede estar comprendido entre 50 y 0,005 %.

5.

Las composiciones pueden ser sólidas si se emplea un diluyente sólido pulverulento compatible tal como el talco, la magnesia calcinada, el kieselguhr, el fosfato tricálcico, el polvo de corcho el negro absorbenté ó incluso una arcilla como el kaolin o la bentonita. Estas composiciones sólidas se preparan ventajosamente por trituración del compuesto activo con el diluyente sólido o por impregnación del diluyente sólido con una solución del compuesto activo en un disolvente volátil, evaporación del disolvente y, si es necesario, trituración del producto con el fin de obtener un polvo.

10.

15.

Se puede también obtener composiciones líquidas utilizando un diluyente líquido en el que él ó los productos según la invención se disuelvan ó se dispersen. La invención puede presentarse en forma de una suspensión, de una emulsión ó de una solución en un medio orgánico ó hidro-orgánico. Las composiciones en forma de dispersiones, soluciones ó emulsiones pueden contener agentes humectantes, dispersantes ó emulsificantes del tipo iónico ó no-iónico, por ejemplo sulforicinoleatos, sales de amonio cuaternario ó productos a base de condensados de óxido de etileno, tales como los condensados de óxido de etileno con octilfenol, ó ésteres de ácidos grasos de anhídrosorbitoles que se han solubilizado por eterificación de los radicales hidroxilos libres por condensación con óxido de etileno. Es preferible utilizar

20.

25.

30.

agentes del tipo no-iónico, porque no son sensibles a los

6
378149



electrólitos. Cuando se desean emulsiones, los derivados de boro según la invención pueden utilizarse en forma de concentrados auto-emulsificantes que contengan la sustancia activa disuelta en el agente dispersante ó en un disolvente compatible con el citado agente, una simple adición de agua permite obtener composiciones listas para su empleo.

5.

Estas composiciones, que pueden ser sólidas ó líquidas, contienen eventualmente otros fungicidas, insecticidas, acaricidas y/o herbicidas compatibles con los productos de fórmula general (I). A título de ejemplos, los insecticidas convenientes pueden ser los derivados fosforados tales como el paratión ó la fosalona; los fungicidas convenientes pueden ser compuestos orgánicos tales como el manebo ó el benomil; los herbicidas convenientes pueden ser triazinas tales como la simazina, ureas tales como el monuron ó derivados fenoxiacéticos tales como el 2,4-D.

10.

15.

Los nuevos derivados del boro de fórmula general (I) se emplean de preferencia a razón de 50 a 100 g de materia activa por hectolitro de agua, y generalmente, según las especies a tratar, el tipo de infestación y el grado de infestación, es necesaria una cantidad comprendida entre 500 y 3000 litros por hectárea.

20.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, muestran como la invención puede ser puesta en práctica.

25.

EJEMPLO 1

A una solución de reactivo de Grignard preparado a partir de 3,96 g de magnesio y de 20 g de cloro-1 dimetil-amino-3 propano en 35 cm³ de tetrahidrofurano, se añade en 15 minutos a 25°C una solución de 29 g de difenilcloroborano

30.

376149



- en 30 cm³ de éter anhidro. La mezcla reaccional se mantiene al reflujo durante 1 hora. Tras evaporación de los disolventes bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el residuo se disuelve en 200 cm³ de cloroformo, a continuación se trata por 150 cm³ de solución acuosa al 30 % de cloruro amónico. La capa clorofórmica se decanta y la fase acuosa se extrae dos veces por 100 cm³ en total de cloroformo. La solución clorofórmica se lava dos veces por 100 cm³ en total de agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro y a continuación se evapora bajo presión reducida (20 mm de mercurio). Por recristalización del producto bruto obtenido en 700 cm³ de etanol, se obtienen 20 g de dimetil-1,1 difenil-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 156°C.

15. El difenilclor borano puede prepararse según J. SOULIE y P. CADIOT, Bull. Soc. Chim. p. 1981 (1966).

EJEMPLO 2

20. A una solución de reactivo de Grignard preparada a partir de 1,55 g de magnesio y 7,8 g de cloro-1 dimetilamino-3 propano en 30 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 10 minutos, a 30°C, una solución de 10,8 g de difenilborinato de butilo en 10 cm³ de tetrahidrofurano. La mezcla reaccional se deja durante una hora a 20°C después se hidroliza por 40 cm³ de solución acuosa al 30 % de cloruro amónico.

25. Tras haber evaporado el tetrahidrofurano bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el producto se extrae 4 veces por 400 cm³ en total de benceno. Las soluciones bencénicas se reúnen y lavan 3 veces por 150 cm³ en total de agua destilada y se secan sobre sulfato sódico anhidro; el aceite residual se cristaliza en 20 cm³ de etanol. Se obtienen de este modo 1,22 g de dimetil-1,1 difenil-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 156°C.



El difenilborinato de butilo puede prepararse según el método de R.L. LEPSINGER e I. SKOOG, J. Am. Chem. Soc., 77, 2491 (1955).

EJEMPLO 3

5. A una solución de reactivo de Grignard preparada a partir de 2,64 g de magnesio y 12,1 g de cloro-1 dimetilamino-3 propano en 30 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 13 minutos, a 30°C, una solución de 8,4 g de difenil-2,2 dimetil-3,3 oxazaborolidina-1,3,2 en 80 cm³ de tetrahidrofurano.
10. La mezcla reaccional se mantiene al reflujo durante 1 hora. Tras evaporación del disolvente bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el residuo se disuelve en 100 cm³ de cloroformo, después se hidroliza por 100 cm³ de solución acuosa al 30 % de cloruro amónico. La capa cloroformica se decanta y
15. la fase acuosa se extrae 2 veces por 150 cm³ en total de cloroformo. Las soluciones cloroformicas reunidas se secan sobre sulfato sódico anhidro, a continuación se evaporan bajo presión reducida (20 mm de mercurio). El residuo se cristaliza en 20 cm³ de etanol. Se obtienen así 2,6 g de dimetil-1,1 difenil-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 156°C.
- 20.

El difenil-2,2 dimetil-3,3 oxazaborolidina-1,3,2 puede prepararse según H. WEIDMANN y H.K. ZIMMERMAN, Jr., Ann., 619, 28 (1958).

EJEMPLO 4

25. A una solución de reactivo de Grignard preparada a partir de 2,64 g de magnesio y 13,5 g de cloro-1 dimetilamino-3 metil-2 propano en 30 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 10 minutos a 25°C una solución de 17 g de difenilcloroborano en 30 cm³ de éter anhidro. La mezcla reaccional
30. se mantiene al reflujo durante 1 hora. Tras evaporación de

- 9376149



- los disolventes bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el residuo se disuelve en 200 cm³ de cloroformo y a continuación se hidroliza por 100 cm³ de solución acuosa al 30 % de cloruro amónico. La capa clorofórmica se decanta y la fase acuosa se extrae 2 veces por 100 cm³ en total de cloroformo. La solución clorofórmica se lava tres veces por 150 cm³ en total de agua destilada, se seca sobre sulfato sódico anhidro y a continuación se evapora bajo presión reducida (20 mm de mercurio). Tras recristalización del producto bruto obtenido en 150 cm³ de acetonitrilo, se obtienen 15,3 g de trimetil-1,1,4 difenil-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 165°C.

EJEMPLO 5

- A una solución de reactivo de Grignard preparada a partir de 3,3 g de magnesio y 20 g de (cloro-3 propil)-1 metil-4 piperazina en 60 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 13 minutos y a 60°C una solución de 22,5 g de difenilcloroborano en 50 cm³ de éter anhidro. La mezcla reaccional se deja durante 4 h 30 a una temperatura próxima a 20°C. El residuo obtenido tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio) se disuelve en 200 cm³ de cloroformo, después se trata por 200 cm³ de una solución acuosa al 30 % de cloruro amónico. La capa clorofórmica se decanta, se lava dos veces por 100 cm³ de agua en total, se seca sobre sulfato sódico anhidro y a continuación se concentra bajo presión reducida (20 mm de mercurio). El aceite obtenido (30,7 g) se recoge por 250 cm³ de ácido clorhídrico N y se extrae por tres veces 100 cm³ de éter en total. La fase acuosa se alcaliniza por adición de sosa 5 N hasta pH = 10 después se extrae por 3 veces 100 cm³ de benceno, y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Tras concentración bajo pre-



5. sión reducida (20 mm de mercurio) el residuo se solidifica por trituración en 50 cm³ de óxido de isopropilo. Tras recristalización en 225 cm³ de isopropanol, se obtienen 6,3 g de difenil-1,1 metil-8 boro-1 azonia-5 aza-8 spiro[4,5] decano que funde a 176°C.

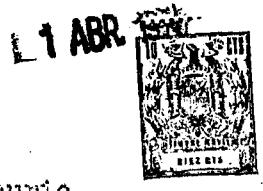
EJEMPLO 6

10. A una solución de reactivo de Grignard preparada a partir de 3,65 g de magnesio y 18,2 g de cloro-1 dimetilamino-3 propano en 30 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden, en 22 minutos, 23,6 g de bis (fluor-4 fenil) cloroborano en solución en 30 cm³ de éter anhidro. Se mantiene la mezcla reaccional al reflujo durante 5 horas y a continuación durante 16 horas a una temperatura próxima a 20°C. El residuo obtenido tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio) se disuelve en 200 cm³ de cloroformo. La solución así obtenida se trata por 110 cm³ de una solución acuosa al 30 % de cloruro amónico. La capa clorofórmica decantada se lava por 2 veces 100 cm³ de agua en total, se seca sobre sulfato sódico anhidro. Tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio) y recristalización del residuo en 35 cm³ de etanol, se obtienen 18,5 g de dimetil-1,1 bis (fluor-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 118°C.

El bis (fluor-4 fenil) cloroborano puede prepararse de la manera siguiente:

25. 47 g de bis (fluor-4 fenil) borinato de butilo y 35,7 g de pentacloruro de fósforo se calienta a 100°C, hasta obtención de una solución. Tras evaporación de los productos volátiles bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 90°C, el aceite residual se destila bajo presión reducida.
30. Se obtienen de este modo 39 g de bis (fluor-4 fenil) clorobo

- 11 -
376149



rano que destila a 108°C bajo 0,4 mm de mercurio.

5. El bis (fluor-4 fenil) borinato de butilo puede prepararse por esterificación de 71 g de ácido bis (fluor-4 fenil) borínico por medio de 400 cm³ de butanol operando en 1 litro de tolueno y eliminando el agua formada por destilación azeotrópica. Por destilación bajo presión reducida, se obtienen 85 g de bis (fluor-4 fenil) borinato de butilo (P.E._{0,4} = 138°C)

10. El ácido bis (fluor-4 fenil) borínico puede prepararse por hidrólisis clorhídrica de su éster aminoetilico que puede prepararse según la patente americana 3.117.854.

EJEMPLO 7

15. A una solución de reactivo de Grignard preparada a partir de 2,5 g de magnesio y 12,4 g de cloro-1 dimetilamino-3 propano, en 30 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 15 minutos y refrigerando por medio de un baño de agua, 22 g de bis (cloro-3 fenil) cloroborano en solución en 50 cm³ de éter anhidro. Tras 16 horas a 25°C aproximadamente los disolventes se evaporan bajo presión reducida (20 mm de mercurio) y el residuo obtenido se disuelve en 200 cm³ de cloroformo. La solución cloroformica se trata por 100 cm³ de una solución acuosa al 30 % de cloruro amónico, se decanta, se lava por tres veces 100 cm³ de agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. El residuo obtenido tras concentración de los disolventes bajo presión reducida (20 mm de mercurio) se recristaliza en 250 cm³ de propanol.

20. De este modo se obtienen 14,3 g de dimetil-1,1 bis (cloro-3 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 121°C.

30. El bis (cloro-3 fenil) cloroborano puede prepararse de la manera siguiente:

376 149



5. 71 g de bis (cloro-3 fenil) borinato de butilo y 50 g de pentacloruro de fósforo se calientan a 100°C bajo agitación hasta la obtención de una solución. Tras concentración de la solución bajo presión reducida (20 mm de mercurio) a 90°C, el aceite residual se destila. Se obtienen de este modo 46,5 g de bis (cloro-3 fenil) cloroborano (P.E._{0,1} = 173-179°C).

10. El bis (cloro-3 fenil) borinato de butilo puede prepararse por esterificación de 68 g de ácido bis (cloro-3 fenil) borínico por medio de 288 cm³ de butanol operando en 1140 cm³ de tolueno y eliminando el agua formada por destilación azeotrópica. Por destilación bajo presión reducida se obtienen 71 g de bis (cloro-3 fenil) borinato de butilo (P.E._{0,4} = 167°C).

15. El ácido bis (cloro-3 fenil) borínico puede prepararse por hidrólisis clorhídrica de su éster aminoetilico ó bis (cloro-3 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 (que funde a 142°C) que puede prepararse según el método de Y. RASIEL y H.K. ZIEBERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

20. EJEMPLO 8

25. A una solución de reactivo de Grignard preparada a partir de 2,5 g de magnesio y 12,4 g de cloro-1 dimetilamino-3 propano en 30 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 16 minutos y refrigerando por medio de un baño de agua, 22 g de bis (cloro-4 fenil) cloroborano en solución en 50 cm³ de éter anhidro. Tras 16 horas a una temperatura próxima a 20°C, los disolventes se evaporan bajo presión reducida (20 mm de mercurio). El residuo obtenido se disuelve en 200 cm³ de cloroformo. La solución cloroformica se trata por 100 cm³ de una solución acuosa al 30 % de cloruro amónico, se decanta,

30.

376149



- se lava 3 veces por 150 cm³ en total de agua y a continuación se seca sobre sulfato sódico anhidro. Tras concentración de los disolventes bajo presión reducida (20 mm de mercurio) el residuo obtenido se recristaliza sucesivamente en
5. 75 cm³ de isopropanol y a continuación en 50 cm³ de etanol.
- De este modo se obtienen 10 g de dimetil-1,1 bis (cloro-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 107°C.
- 47 g de bis (cloro-4 fenil) cloroborano (P.E. 0,5 = 160-170°C) pueden prepararse por acción de 53 g de pentacloruro de fósforo sobre 78 g de bis (cloro-4 fenil) borinato de butilo.
10. El bis (cloro-4 fenil) borinato de butilo (P.E. 0,2 = 170°C) puede prepararse según el método descrito por HAWTHORNE, J. Am. Chem. Soc., 80, 4295 (1958).
15. EJEMPLO 9
- A una solución de 50 g de bis (cloro-4 fenil) borinato de butilo en 270 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 40 minutos y a 20°C, 100 cm³ de una solución de cloruro de dimetilamino-3 propil magnesio en tetrahidrofurano (1,46 moles/litro). Tras 16 horas a una temperatura próxima de 20°C, los disolventes se evaporan bajo presión reducida (20 mm de mercurio) y el residuo obtenido se disuelve en 300 cm³ de cloroformo. La solución cloroformica se hidroliza a continuación por 163 cm³ de ácido clorhídrico, la fase orgánica se decanta,
20. se lava por 150 cm³ de agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Tras evaporación del cloroformo bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el residuo obtenido se recristaliza en 65 cm³ de etanol. Se obtienen de este modo 32 g de dimetil-1,1 bis (cloro-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 107°C.
- 25.
- 30.



376149

EJEMPLO 10

- A una suspensión de 6,9 g de bis (metoxi-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 en 40 cm³ de éter anhidro, se añaden a 15°C y en 8 minutos 49 cm³ de una solución de cloruro de dimetilamino-3 propil magnesio en tetrahidrofurano (1,74 moles/litro). La mezcla reaccional se calienta al reflujo durante 16 horas. La solución amarilla obtenida se hidroliza por 40 cm³ de una solución acuosa al 20 % de cloruro amónico. La capa orgánica separada por decantación se lava dos veces por 30 cm³ de agua en total y se seca sobre sulfato sódico anhidro. El residuo obtenido tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio) se recristaliza en 15 cm³ de isopropanol. Se obtienen de este modo 5,3 g de dimetil-1,1 bis (metoxi-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 107°C.

La bis (metoxi-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 (que funde a 185°C) puede prepararse según el método descrito por Y. RASILL y H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111. (1961).

EJEMPLO 11

- A una suspensión de 30 g de bis (metiltio-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 en 50 cm³ de éter anhidro, se añaden en 20 minutos una solución de reactivo de Grignard preparado a partir de 7,2 g de magnesio y 36,2 g de cloro-1 dimetilamino-3 propano en 120 cm³ de tetrahidrofurano. La mezcla reaccional se calienta al reflujo durante 16 horas. La solución amarilla obtenida se hidroliza por 150 cm³ de una solución acuosa al 20 % de cloruro amónico. La capa orgánica se decanta, se lava cuatro veces por 200 cm³ de agua en total, y se seca sobre sulfato sódico anhidro.
- Tras concentración bajo presión reducida (20 mm de



376149

- mercurio), el residuo obtenido se solidifica por trituración en 20 cm³ de acetonitrilo, después se recristaliza 2 veces en 25 cm³ de acetonitrilo y a continuación 75 cm³ de etanol. Se obtienen de este modo 4,5 g de dimetil-1,1 bis (metiltio-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 103°C.
- 5.

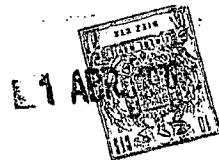
La bis (metiltio-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 (que funde a 192-195°C) puede prepararse según el método descrito por Y. RASIEL y H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

10. EJEMPLO 12

- A una suspensión de 27,8 g de bis (metil-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 en 200 cm³ de éter anhidro, se añade una solución de reactivo de Grignard preparado a partir de 11,6 g de magnesio y 45 g de cloro-1 dimetilamino-3 propano en 200 cm³ de tetrahidrofurano. La mezcla reaccional se calienta al reflujo durante 16 horas. Tras refrigeración, la solución obtenida se hidroliza por 200 cm³ de una solución acuosa al 10 % de cloruro amónico. La capa orgánica se decanta, se lava cuatro veces por 250 cm³ de agua y a continuación se seca sobre sulfato sódico anhidro.
- 15.
- 20.

- Tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el residuo obtenido se solidifica por trituración en 25 cm³ de metanol. Tras recristalización en 30 cm³ de hexano se obtienen 9,4 g de dimetil-1,1 bis (metil-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 106°C.
- 25.

La bis (metil-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 (P.F. = 205°C) puede prepararse según Y. RASIEL y H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).



376149

EJEMPLO 13

- A una solución de 23 g de bis (metil-4 fenil) borinato de butilo en 125 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden a -10°C y en 35 minutos, 55 cm³ de una solución de cloruro de dimetilamino-3 propilmagnesio en tetrahidrofurano (1,58 moles/litro). La mezcla reaccional se mantiene a esta temperatura durante 1 hora después durante 16 horas a 25°C aproximadamente. Tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el residuo obtenido se recoge por 200 cm³ de cloroformo y se hidroliza por 43 cm³ de ácido clorhídrico N.
- 5.
10. Tras decantación, la capa orgánica se lava 2 veces por 200 cm³ de agua y a continuación se seca sobre sulfato sódico anhidro. Tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio), el producto bruto obtenido se recrystaliza en 10 cm³ de isopropanol. De este modo se obtienen 7,8 g de dimetil-1,1 bis (metil-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 106°C.
- 15.

El bis (metil-4 fenil) borinato de butilo (P.E.O,2 = 160°C) puede obtenerse según HAWTHORNE, J. Am. Chem. Soc., 80, 4295 (1958).

20. EJEMPLO 14

- A una solución de 12,7 g de dimetil-3,3 bis (metil-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 en 125 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden en 15 minutos y a 25°C, 28,8 cm³ de solución de cloruro de dimetilamino-3 propilmagnesio en tetrahidrofurano (1,58 moles/litro). Tras 16 horas a 25°C aproximadamente el tetrahidrofurano se evapora bajo presión reducida (20 mm de mercurio). El residuo obtenido se recoge por 125 cm³ de cloroformo y se hidroliza por 12,2 cm³ de una solución acuosa al 20 % de cloruro amónico. Tras decantación, la capa clorofórmica se lava por 6 veces 100 cm³ de agua y a continua
- 25.
- 30.

376149

1 ABR 1961



ción se seca sobre sulfato sódico anhidro.

5. El residuo obtenido tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio) se recrystaliza en 10 cm³ de iso propanol. Se obtienen 6,7 g de dimetil-1,1 bis (metil-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 106°C.

La dimetil-3,3 bis (metil-4 fenil)-2,2 oxazaborolidina-1,3,2 (que funde a 136°C) puede prepararse según el método de Y. RASIEL y H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

EJEMPLO 15

10. A una solución de 16 g de bis (cloro-2 fenil) cloroborano en 50 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden, a 45°C, 33,3 cm³ de una solución de cloruro de dimetilamino-3 propil magnesio en tetrahidrofurano (1,79 moles/litro). Tras 16 horas a una temperatura próxima de 20°C, la solución se concentra bajo presión reducida (20 mm de mercurio). El residuo obtenido se disuelve en 100 cm³ de cloroformo y la solución obtenida se hidroliza por 70 cm³ de una solución acuosa al 30 % de cloruro amónico. Tras decantación, la fase orgánica se lava dos veces por 100 cm³ de agua en total, después se seca sobre sulfato sódico anhidro. El residuo obtenido tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio) se recrystaliza en 20 cm³ de etanol. Se obtienen de este modo 5 g de dimetil-1,1 bis (cloro-2 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde a 139°C.
20. 16 g de bis (cloro-2 fenil) cloroborano (P.E. = 142°C) pueden prepararse por acción de 17 g de pentacloruro de fósforo sobre 24,1 g de bis (cloro-2 fenil) borinato de butilo.

25. El bis (cloro-2 fenil) borinato de butilo (P.E. = 164°C) puede prepararse según el método de AI-TSE PO,



CHIA-HSING PAN y CHENG-HENG KAO, HUA HSUEH HSUEH PAO, 30,
79-82 (1964); Chem. Abst., 61, 1884a (1964).

EJEMPLO 16

5. A una solución de 9 g de bis (metil-4 fenil) cloroborano en 100 cm³ de tetrahidrofurano, se añaden 49 cm³ de una solución de cloruro de dibutilamino-3 propilmagnesio en tetrahidrofurano (0,8 moles/litro). Tras 16 horas a una temperatura próxima a 20°C, el tetrahidrofurano se evapora bajo presión reducida (20 mm de mercurio). El residuo obtenido se recoge por 100 cm³ de cloroformo después la solución se hidroliza por 100 cm³ de una solución acuosa al 10 % de cloruro amónico. Tras decantación la capa orgánica se lava por 3 veces 150 cm³ de agua y después se seca sobre sulfato sódico anhidro. El residuo obtenido tras concentración bajo presión reducida (20 mm de mercurio) se solidifica por trituración en 15 cm³ de metanol. Tras filtración y después recristalización en 135 cm³ de metanol, se obtienen 2,2 g de dibutil-1,1 bis (metil-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 que funde hacia 84°C.

20. El bis (metil-4 fenil) cloroborano (P.E._{0,1} = 140°C) puede prepararse según P.I. PARTZOLD, P.P. HABEDERER y R. MUELLBAUER, J. Organometal. Chem., 7, 45-90 (1967).

EJEMPLO 17

25. A una solución de 25 partes de dimetil-1,1 bis (cloro-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 en 65 partes de una mezcla en partes iguales de tolueno y de acetofenona, se añaden 10 partes de un producto de condensación de octilfenol y de óxido de etileno a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. La solución obtenida se utiliza, tras dilución en agua, a razón de 200 cm³ de esta solución
- 30.

1 ABR 1970

376149



por 100 litros de agua.

EJEMPLO 18

5. A una solución de 25 partes de dimetil-1,1 bis (metil-4 fenil)-2,2 azaborolidina-1,2 en 65 partes de una mezcla en partes iguales de tolueno y de acetofenona, se añaden 10 partes de un producto de condensación de octilfenol y de óxido de etileno a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. La solución obtenida se utiliza, tras dilución en agua, a razón de 200 cm³ de esta solución por 100 litros de agua.
- 10.

EJEMPLO 19

15. A una solución de 25 partes de dimetil-1,1 difenil-2,2 azaborolidina-1,2 en 65 partes de una mezcla a partes iguales de tolueno y acetofenona, se añaden 10 partes de un producto de condensación de octilfenol y de óxido de etileno a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. La solución obtenida se utiliza, tras dilución con agua, a razón de 200 cm³ de esta solución por 100 litros de agua.

N O T A

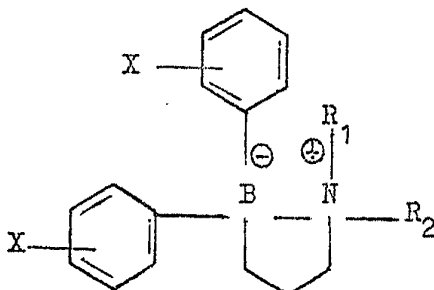
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el
25. invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 3 de febrero de 1969, nº 69.02292, accogiéndose 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 Patente
30. de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento



para la preparación de derivados del boro; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de derivados del boro, de fórmula general:

5.



10.

R₁ y R₂, idénticos ó diferentes, representan un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o forman con el átomo de nitrógeno adyacente un heterociclo con 5 ó

15.

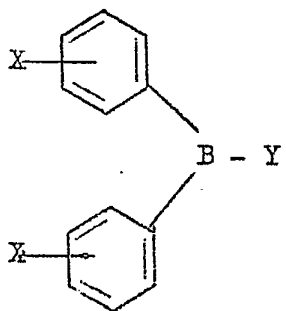
6 miembros que contiene eventualmente un segundo heteroátomo elegido del grupo de los átomos de nitrógeno, de oxígeno y de azufre, tal como un radical pirrolidino, piperidino, morfolino ó alquil-4 piperacínil; X representa un átomo de

20.

hidrógeno ó de halógeno, un radical alquilo, alquiloilo ó alquiltio que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical trifluorometilo ó un radical dimetilsulfamóilo; los átomos de carbono del radical trimetileno que enlazan los átomos de nitrógeno y de boro pueden estar sustituidos por uno

25.

ó varios radicales alquilo que contengan de 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar un derivado del boro de fórmula general:

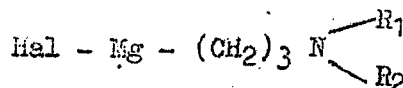


376149



en la que X tiene el significado anteriormente indicado e Y representa un átomo de halógeno, un radical alquiloilo, un radical amino-2 etoxi ó un radical dimetilamino-2 etoxi, derivado magnesiano de fórmula general:

5.



en la que R₁ y R₂ tiene el significado anteriormente indicado, Hal representa un átomo de halógeno y los átomos de carbono del radical trimetileno pueden estar sustituidos por uno ó varios radicales alquilo que contengan de 1 a 4 átomos de carbono, preparado in situ, y después se hidroliza el producto obtenido.

10.

2.- Procedimiento para la preparación de derivados del boro; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15.

Esta memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

1 ABR. 1970

RHONE-POULENC S.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MOD. 1

D.º.º. Firmado: F. Hernández Rula