

P.-46.583

P 2679 Sp  
RSPH/122



SECRET  
CLASE 6.7  
CLASE C  
387067

**Memoria descriptiva**

**387067**

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.**

entidad / de nacionalidad **holandesa**

con domicilio en **Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda**

por: **"UN PROCEDIMIENTO PARA HACER REACCIONAR UNO O MAS COMPUESTOS OLEFINICOS CON UNO O MAS HIDROPEROXIDOS"**

Prioridad: **Estados Unidos de América, 9 de Enero de 1.970, Nº 1847**

**POOR QUALITY**

387067

7 ENE 69

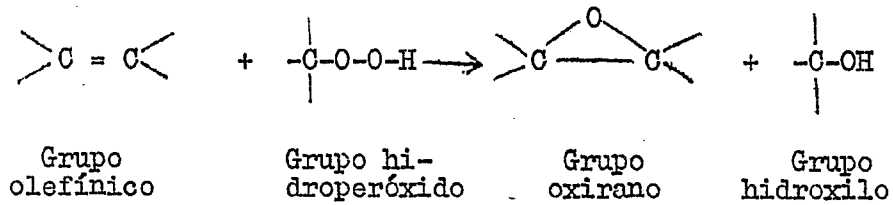


P.- 46.583

P 2679 Sp  
RSPH/122

Es conocida la conversión de compuestos olefínicos en los correspondientes compuestos de oxirano, haciéndolos reaccionar con un compuesto de hidroperóxido orgánico según la siguiente ecuación general:

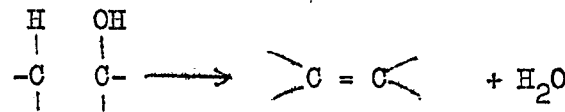
5



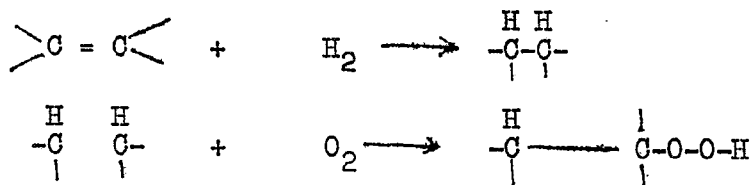
10

El compuesto hidroxílico resultante de la reacción, si se desea, puede ser convertido de nuevo en el compuesto de hidroperóxido. Cuando hay un átomo de carbono, que lleve al menos un átomo de hidrógeno, adyacente al átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo, la regeneración se efectúa más ventajosamente, por lo general, por deshidratación, hidrogenación y oxidación, según se representa por el siguiente esquema de reacción:

15



20



25  
15.12.70.

A menudo es posible efectuar simultáneamen

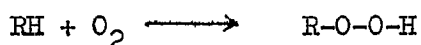
387067



te las dos primeras etapas.

Se apreciará que cuando el compuesto olefí  
nico que es compuesto intermedio en el anterior esquema  
es un producto vendible, se puede prescindir de las eta-  
5 pas de hidrogenación y oxidación. Si el compuesto hidro-  
xílico es un producto vendible, puede incluso ser atracti  
vo prescindir de la etapa de deshidratación.

En general, los hidroperóxidos se preparan,  
como es bien sabido por los expertos en la técnica, me-  
10 diante una reacción de oxidación representada por la ecua  
ción general siguiente:



donde R representa un grupo hidrocarbilo monovalente que  
15 puede estar o no estar sustituido.

(Se apreciará que la última etapa del anterior esquema de  
regeneración está cubierta por la ecuación general que se  
acaba de dar).

El grupo R tiene generalmente de 3 a 20  
20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 10 átomos de car  
bono. Más preferiblemente, es un grupo hidrocarbilo, en  
particular un grupo alcohol o aralcohol secundario o  
terciario, que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Entre  
estos grupos son especialmente preferidos los grupos al-  
25 cohilo terciario y aralcohol secundario o terciario, in-  
15.12.70.

387067

TENE



5 cluyendo, por ejemplo, terc-butilo, terc-pentilo, ciclo-  
pentilo, 1-feniletilo-1, 2-fenilpropilo-2 y los diversos  
radicales tetralinilo que se originan por eliminación de  
un átomo de hidrógeno de la cadena secundaria alifática  
de la molécula de tetralina.

10 Los hidroperóxidos de aralcohilo en que el  
grupo hidroperóxido está unido a aquél átomo de carbono  
de una cadena secundaria alcohólica que está unido direc-  
tamente a un anillo aromático, incluyendo 1-feniletil-1-  
hidroperóxido y 2-fenilpropil-2-hidroperóxido, son llama-  
dos a menudo según los hidrocarburos correspondientes, por  
ejemplo hidroperóxido de etilbenceno e hidroperóxido de  
cumeno. También se seguirá esta práctica aquí en lo suce-  
sivo. Se apreciará que cuando se usa hidroperóxido de  
15 etilbenceno, el compuesto hidroxílico resultante es 1-fe-  
niletanol-1, también denominado metilfenilcarbinol, que  
puede ser deshidratado a estireno, y que cuando se usa  
hidroperóxido de cumeno el compuesto hidroxílico resultan-  
tes es 2-fenilpropanol-2, también denominado dimetilfenil  
20 carbinol, que puede ser deshidratado a alfa-metilestireno.  
Desde luego, tanto el estireno como el alfa-metilestireno  
son productos industrialmente útiles y, por tanto, puede  
preferirse usarlos y/o venderlos como tales, absteniéndose  
de regenerar etilbenceno y cumeno, respectivamente.

25  
15.12.70.

Los anilenos terciarios, que son útiles

387067



como precursores del isopreno, pueden ser obtenidos por deshidratación del alcohol que se forma cuando se usa hidropéroxido de terc-pentilo.

5 Para mayor brevedad, el término hidrocarburo será empleado en lo sucesivo, generalmente, para indicar el compuesto RH según ha sido definido antes, aunque, como se ha indicado, R puede ser también un grupo hidrocarbilo sustituido en el que los sustituyentes pueden ser, por ejemplo, átomos de halógeno y oxígeno incorporados en

10

grupos funcionales, tales como hidroxilo,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{R}' \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}' \end{matrix}$ ,

$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{matrix}$  y  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{matrix}$ , donde R' es un grupo hidrocarburo.

15

El hidropéroxido orgánico reaccionante usado como material de partida puede estar en estado diluido o concentrado, purificado o no purificado. Es sabido que oxidando dicho hidrocarburo correspondiente se pueden preparar fácilmente, por lo general, soluciones de 5 a 70% en peso del hidropéroxido en el hidrocarburo correspondiente. El aislamiento de los hidropéroxidos se hace más difícil a medida que disminuye la volatilidad de los hidrocarburos, y entonces puede hacerse preferible el uso de las soluciones como tales. Las técnicas adecuadas para oxidar los hidrocarburos en cuestión son bien conocidas por los expertos en la técnica.

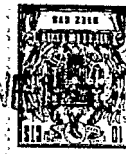
20

25

15.12.70.

387067

7 EN



Las soluciones de hidroperóxidos en los hidrocarburos correspondientes, obtenidas por una de las técnicas de oxidación conocidas, contienen también, usualmente, una cierta proporción del alcohol que se forma por reducción del hidroperóxido, y este alcohol puede ser también oxidado parcialmente a la cetona correspondiente. Así, una solución de hidroperóxido de etilbenceno en etilbenceno contiene también, generalmente, metilfenilcarbinol y metilfenilcetona. Tras la reacción con un compuesto olefínico, la metilfenilcetona puede ser convertida en metilfenilcarbinol por hidrogenación, y la cantidad total de metilfenilcarbinol finalmente obtenida puede ser convertida en estireno y, si se desea, puede ser convertida además en etilbenceno.

En principio, cualquier compuesto orgánico que tenga al menos un doble enlace olefínico puede reaccionar con un hidroperóxido de la manera antes descrita. Los compuestos pueden ser acíclicos, monocíclicos, bicíclicos o policíclicos, y pueden ser monoolefínicos, diolefínicos o poliolefínicos. Si hay más de un enlace olefínico, pueden ser conjugados o no conjugados. Generalmente se prefieren los compuestos olefínicos que tienen de 2 a 60 átomos de carbono, particularmente de 2 a 30 átomos de carbono. Aunque puede haber sustituyentes presentes, que preferiblemente deben ser relativamente estables, tienen parte

15.12.70.



cular interés los hidrocarburos monoclefínicos acíclicos que tienen preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono. Entre tales hidrocarburos se incluyen, por ejemplo, el etileno, propileno, isobutileno, hexeno-3, octeno-1 y de-  
5 ceno-1. También tienen especial interés las monoclefinas monocíclicas tales como ciclopenteno, ciclohexeno, metilénociclohexano y alilbenceno. Se puede mencionar el butadieno como ejemplo de un hidrocarburo diolefínico adecuado. Los sustituyentes, si los hay, pueden ser, por ejemplo,  
10 átomos de halógeno, o comprender átomos de oxígeno y nitrógeno junto con átomos de hidrógeno y/o carbono. Tienen particular interés los hidrocarburos sustituidos que contienen oxígeno, tales como alcohol alílico y alcohol cro-  
tílico, éter dialil- y fenilalílico, metacrilato de etilo, acetato de alilo, crotonaldehído y los aceites de soja y  
15 de grano.

Los compuestos oxiránicos son materiales de utilidad establecida, y muchos son productos químicos del comercio, en particular los óxidos de olefinas tales como,  
20 por ejemplo, óxido de propileno. Según se expone, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes EE.UU. nº 2.815.343, 2.871.219 y 2.987.498, el óxido de propileno puede ser convertido en productos polímeros úti-  
les, por polimerización o copolimerización. El óxido de  
25 propileno se prepara actualmente, para el comercio, por  
15.12.70.

387067



el proceso clásico de la clorhidrina.

La presente invención se refiere a una mejora del proceso conocido, antes discutido, en el que se hace reaccionar uno o más compuestos olefínicos con uno o más hidroperóxidos orgánicos, para producir uno o más compuestos de oxirano. La mejora consiste en el uso de un tipo especial de catalizador. En publicaciones anteriores se han expuesto diversos catalizadores. Por ejemplo, la memoria descriptiva de la patente EE.UU. nº 2.754.325 describe el uso, en estado disuelto, de heteropoliácidos que contienen metales de transición, tales como cromo, molibdeno y wolfranio, y las memorias descriptivas de las patentes EE.UU. nº 3.350.422 y 3.351.635 describen el uso de soluciones de compuestos de metal de transición (V, Mo, W, Ti, Nb, Ta, Re, Se, Zr, Te y U).

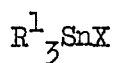
Por tanto, la presente invención se refiere a un proceso para hacer reaccionar uno o más compuestos olefínicos con uno o más hidroperóxidos, para formar uno o más compuestos de oxirano, en presencia de un catalizador, y dicho proceso se caracteriza porque el catalizador es un compuesto de organoestaño. El compuesto de organoestaño es especialmente un hidruro, hidróxido, bis-óxido o alcóxido.

Los anteriores compuestos de estaño pueden ser representados por la fórmula general I:  
25  
15.12.70.

387067



7 ENE 1970



I

5 donde  $R^1$  es un resto orgánico, preferiblemente hidrocarburo, que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcóxido, o el grupo  $-OSnR^1_3$ , donde  $R^1$  es según se ha definido ya. Los grupos  $R^1$  pueden ser iguales o diferentes, originando compuestos de estaño sinétricos o asinétricos, y pueden contener sustituyentes tales como agrupaciones alcoxi, fenoxi y carboalcoxi, y átomos de halógeno.

10 Como ejemplos de hidruros de organoestaño útiles se pueden mencionar los hidruros de trihidrocarbilestaño en los que los grupos hidrocarbilo se eligen independientemente de entre alcoholo, aralcoholo, arilo y alcarilo, donde cada uno de los tres grupos hidrocarburo  
15 unidos al átomo de estaño contiene de 2 a 8 átomos de carbono, especialmente los hidruros de triaralcoholo- triaril- y trialcarilestaño, tales como los hidruros de tribencil- y trifenilestaño.

20 Como ejemplo de alcóxidos de trihidrocarbilestaño adecuados se pueden mencionar los alcóxidos de trialcoholoestaño en que cada uno de los tres grupos alcoholo unidos al átomo de estaño contiene de 2 a 8 átomos de carbono, y la agrupación alcóxido contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los alcóxidos de triaril- y triaralcoholoestaño, tales como el metóxido, etóxido, propóxido y  
25  
15.12.70.

387067

7 ENE 1971



butóxido de trifenil- y tribencilestaño, son también útiles como catalizadores eficaces.

5 Como ejemplos de óxidos de organoestaño adecuados se pueden mencionar los óxidos de bis-(trihidro carbilestaño), incluyendo entre los miembros representativos el óxido de bis-(trifenilestaño), óxido de bis-(trine tilestaño) y óxido de bis-(tributilestaño).

10 Como ejemplos de hidróxidos de trihidrocarbilestaño adecuados se puede mencionar preferiblemente el hidróxido de trifenilestaño. Entre otros miembros de esta clase que presentan actividad se incluyen los hidróxidos de tribencil-, triciclohexil-, trietil- y tripropilestaño.

15 La preparación de los compuestos de organoes taño mencionados está disponible en la técnica (véase Che nical Reviews, 60, 459-539, 1960). Los hidróxidos de trior ganoestaño se preparan a partir de haluros de organoestaño y álcalis acuosos. Es conveniente agitar una solución etérea del haluro de organoestaño con una solución acuosa de hidróxido potásico, sódico o amónico. Los bis-óxidos  
20 se preparan por dos métodos generales. Aquellos que son sensibles a la humedad se preparan a partir de los hidróxidos correspondientes, por eliminación de una molécula de agua, lo que se efectúa en la mayoría de los casos destilando el hidróxido de organoestaño bajo presión reducida,  
25 o calentando bajo presión reducida en un desecador de va-  
15.12.70.

387067

7 ENE 1971



cío, usando cloruro cálcico o pentóxido de fósforo como agente de secado. Los bis-óxidos que no son convertidos fácilmente en compuestos hidroxílicos se pueden preparar por reacción del haluro de organoestaño apropiado con álcali acuoso. Los alcóxidos de organoestaño se pueden hacer por reacción de un haluro de organoestaño con la sal sódica del alcóxido deseado. Los hidruros de organoestaño se pueden hacer por reacción de un compuesto sódico de organoestaño con cloruro o bromuro anónico en amoníaco líquido, o por reducción de haluros de organoestaño con hidruro de litio aluminio.

Se supone que el catalizador de estaño, durante el proceso de la invención, se convierte in situ en peróxidos de fórmula general  $R-O-O-SnR^1_3$ , donde R y  $R^1$  tienen los significados antes indicados. Por tanto, se supone que estos peróxidos de estaño podrían ser preparados en una etapa independiente, y ser usados como tales en la reacción.

En la reacción de epoxidación, la proporción molar entre reaccionante olefínico e hidroperóxido puede variar en amplio intervalo, y se puede usar un exceso molar del reaccionante olefínico o del hidroperóxido de hasta tanto como 100:1. En general, son satisfactorias las proporciones molares entre reaccionante olefínico e hidroperóxido que varían entre aproximadamente 50:1 y

15.12.70.

387067

7 ENE 1971



aproximadamente 1:10, y se prefiere emplear proporciones molares entre reaccionante olefínico e hidropéroxido de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:1.

5 En general, la reacción se efectúa en fase líquida, usando disolventes y/o diluyentes que sean líquidos a la temperatura y presión de reacción, y sustancialmente inertes tanto para los reaccionantes como para los productos. Deseablemente, se evita la presencia de materiales reactivos tales como, por ejemplo, agua. Una parte  
10 sustancial del disolvente puede consistir en materiales presentes en la solución de hidropéroxido empleada. Los disolventes preferidos que se añaden además son aromáticos mononucleares, por ejemplo benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno, o-diclorobenceno, y alcanos, por ejemplo octano, decano y dodecano. Sin embargo, una cantidad en exceso del reaccionante olefínico puede servir también como  
15 disolvente, junto con el material disolvente introducido junto con el hidropéroxido, de manera que no se necesite adición de cualquier otro disolvente. Sin embargo, en la  
20 mayoría de los casos se usa disolvente añadido. La cantidad total de material disolvente puede ser de hasta 20 moles por mol de hidropéroxido.

Generalmente, la reacción transcurre a temperaturas y presiones moderadas, en particular a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°C, prefiriéndose el in-  
25  
15.12.70.

387067



5 tervalo de 25 a 200°C. La presión exacta no es crítica, siempre que baste para mantener en estado líquido a la mezcla de reacción. Puede ser satisfactoria la presión atmosférica. En general, las presiones están comprendidas adecuadamente entre 1 y 100 atm abs.

10 Una vez terminada la reacción, la mezcla resultante es separada y los productos son obtenidos usando cualquier método usual adecuado, incluyendo, por ejemplo, destilación fraccionada, extracción selectiva y filtración. El disolvente, el catalizador, y cualquier olefina o hidroperóxido sin reaccionar pueden ser recirculados para seguir utilizándolos.

El proceso de la invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos:

15

Ejemplo I

20

1 g de una diversidad de compuestos de organoestaño estuvo presente con 42 g de octeno-1 y 5,5 g de hidroperóxido de terc-butilo, bajo condiciones de reflujo. El tiempo de reacción, la conversión de hidroperóxido y la selectividad a epóxido se indican en la Tabla 1. (Fe representa fenilo).

15.12.70.

387067



Tabla 1

Epoxidación de octeno-1 con compuestos de organoestaño

<u>Catalizador</u>	<u>Tiempo de reacción, horas</u>	<u>Conversión de hidropéroxido, %</u>	<u>Selectividad a epóxido, %</u>
$(\text{FeCH}_2)_3\text{SnOH}$	2	12,1	66,0
$\text{Bu}_3\text{SnOCH}_3$	4	15,0	30,0
$\text{Bu}_3\text{SnH}$	4	19,0	30,0
$\text{Fe}_3\text{SnOH}$	4	31,0	48,0
$\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$	4	14,0	10,0

15.12.70.

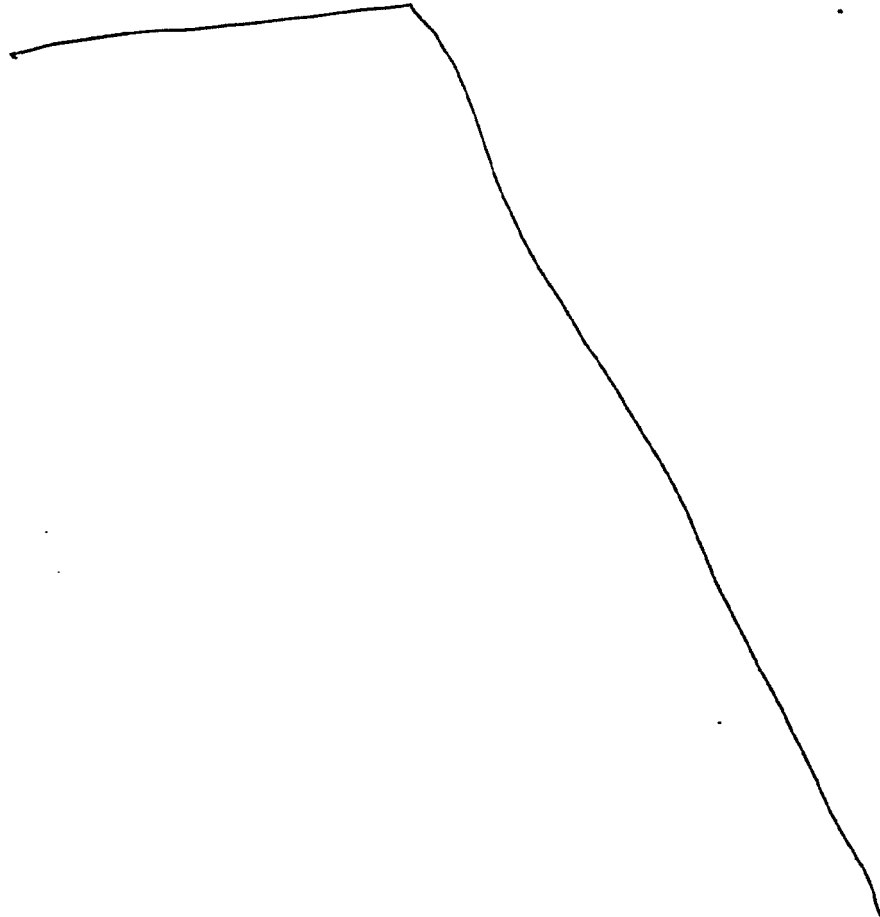
387067



7 ENE. 1970

Ejemplo II

Se usó hidróxido de trifenilestaño para catalizar la epoxidación de una diversidad de materiales olefínicos con hidroperóxido de terc-butilo. Efectuado bajo condiciones de reflujo, el tiempo de reacción, las cantidades de reaccionantes, la conversión de hidroperóxido y las selectividades a epóxido conseguidas se muestran en la Tabla 2.



15.12.70.

15.12.70.

Tabla 2  
Epoxidación de olefinas catalizada con hidróxido de trifenilestaño

Olefina	Tiempo de reacción, horas	Cantidad de reaccionantes, g		Conversión de hidróxido, %	Selectividad a epóxido, %	
		Fe <sub>3</sub> SnOH	Olefina peróxido			
Octeno-1	1	2,0	42,0	5,5	17,0	63,0
Octeno-2	2	2,0	42,0	5,5	24,8	79,0
2,3-dimetilbuteno-2	1	1,0	21,0	5,5	11,2	54,0
Ciclohexeno	1	1,0	42,0	5,5	11,8	70,0
Alcohol alílico	1	1,0	20,0	10,0	35,0	41,0

387067

7 ENE 1971



387067

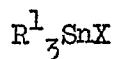
7 ENE 1970



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para hacer reaccionar uno o más compuestos olefínicos con uno o más hidroperóxidos, para formar uno o más compuestos de oxirano, en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador es un compuesto de organoestaño.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto de organoestaño tiene la fórmula general



donde  $R^1$  es un resto orgánico, preferiblemente un grupo hidrocarbilo, que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcóxido o un grupo  $-OSnR^1_3$ , donde  $R^1$  es según se ha definido antes.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 25 y 200°C.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto olefínicamente insaturado tiene de 2 a 60 átomos de carbono.

15.12.70.

387067



7 ENE 1971

- 5            5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto olefinicamente insaturado es un alqueno de 3 a 40 átomos de carbono, que puede estar o no estar sustituido con un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno.
- 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto olefinicamente insaturado es propileno.
- 10           7.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto olefinicamente insaturado es cloruro de alilo.
- 8.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto olefinicamente insaturado es alcohol alílico.
- 15           9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidroperóxido orgánico es un hidroperóxido de hidrocarburo de 3 a 20 átomos de carbono.
- 20           10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el hidroperóxido es hidroperóxido de terc-butilo.
- 25           11.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el hidroperóxido es un hidroperóxido de aralcohilo, donde el grupo hidroperóxido está en un átomo de carbono unido directamente a un anillo ar
- 15.12.70.

mático.

387067



12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el hidróperóxido es hidróperóxido de etilbenceno.

5 13.- UN PROCEDIMIENTO PARA HACER REACCIONAR UNO O MAS COMPUESTOS OLEFINICOS CON UNO O MAS HIDROPEROXIDOS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

7 FENE 1971

Madrid,

P.A.

Alberto S. ...  
Por Fotos

/2/