



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 246 131**

② Número de solicitud: 200400727

⑤ Int. Cl.:  
**C07D 321/00** (2006.01)  
**C07D 301/12** (2006.01)  
**C07B 33/00** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **16.03.2004**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

Fecha de la concesión: **25.10.2006**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.2006**

⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2006**

⑦ Titular/es: **Universitat de València Estudi General**  
**Avda. Blasco Ibáñez, 13**  
**46010 Valencia, ES**

⑦ Inventor/es: **Asensio Aguilar, Gregorio;**  
**Mello Rosella, Cecilia C. y**  
**González Núñez, María Elena**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento para la preparación de dioxiranos.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la preparación de dioxiranos.  
Un procedimiento para la obtención de un dioxirano que comprende poner en contacto un agente oxidante con una disolución acuosa de un hidrato estable de un compuesto carbonílico. El procedimiento proporciona un vapor esencialmente libre del compuesto carbonílico de partida que puede ser directamente utilizado como agente de transferencia de oxígeno en numerosas aplicaciones.

ES 2 246 131 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la preparación de dioxiranos.

**5 Campo de la invención**

La invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de un dioxirano. Asimismo, la invención se relaciona con un vapor obtenible mediante dicho procedimiento y el empleo de dicho vapor como agente de transferencia de oxígeno.

**10 Antecedentes de la invención**

Los dioxiranos son peróxidos cíclicos de tres eslabones muy reactivos como agentes de transferencia de oxígeno que han alcanzado una amplia aplicación en varios campos de la técnica, por ejemplo, en la industria química fina y en oxidaciones industriales como el blanqueo de pasta de papel.

Los procedimientos del estado de la técnica para la síntesis y aislamiento de dioxiranos, se realizan, en general, por reacción de una cetona, típicamente acetona o 1,1,1-trifluoroacetona y peroxomonosulfato potásico sal triple [2KHSO<sub>5</sub>. KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (Oxone<sup>®</sup>), en una disolución acuosa tamponada a pH 7. El dioxirano obtenido se recoge en forma de disolución del mismo en la correspondiente cetona de partida. La aplicación de estos procedimientos del estado de la técnica a la obtención de dioxiranos, en general, y en particular de dioxiranos más reactivos como por ejemplo el derivado de la 1,1,1-trifluoroacetona presenta numerosas desventajas. Entre estas desventajas puede mencionarse la elevada reactividad de los mismos, la sensibilidad a la luz ultravioleta visible y a la presencia de trazas metálicas, o a la presencia de radicales libres en la disolución que inician rápidamente una reacción radicalaria que conduce a la propia descomposición del dioxirano. Estas características incrementan además el riesgo que supone el almacenamiento de grandes cantidades de disolución de estos peróxidos altamente reactivos. Por todo ello los procedimientos del estado de la técnica aplicados a la obtención de dioxiranos muy reactivos y, en particular, el dioxirano de la 1,1,1-trifluoroacetona no son ni reproducibles, ni robustos, ni pueden ser aplicados a nivel industrial.

Un ejemplo de procedimiento según el estado de la técnica se encuentra descrito en W09308144.

Existe por lo tanto la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un procedimiento para la obtención de dioxiranos de forma eficiente y de alta pureza, que supere parte o la totalidad de los inconvenientes de los procesos del estado de la técnica mencionados anteriormente.

**35 Compendio de la invención**

La presente invención se enfrenta con el problema de proporcionar un procedimiento mejorado para la obtención de dioxiranos que supere parte o la totalidad de los inconvenientes de los métodos de preparación del estado de la técnica.

La solución aportada por la presente invención se basa en que los inventores han observado que, contrariamente a lo que se esperaba, es posible obtener un dioxirano durante la puesta en contacto de un agente de oxidación con el hidrato de un compuesto carbonílico. Asimismo, los inventores han observado que el dioxirano obtenido se obtiene esencialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico, puro y no como disolución de dicho dioxirano en el correspondiente compuesto carbonílico.

Por lo tanto, en un aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la preparación de un dioxirano esencialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico que comprende poner en contacto un agente oxidante con una disolución acuosa de un hidrato estable de un compuesto carbonílico.

En otro aspecto la invención proporciona un vapor que comprende un dioxirano obtenible mediante el procedimiento anterior, esencialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico.

En otro aspecto la invención proporciona el empleo de dicho vapor (i) para la oxidación de un sustrato orgánico o inorgánico que comprende poner en contacto dicho sustrato con dicho vapor; (ii) para oxidar, desinfectar o limpiar un objeto que comprende poner en contacto dicho objeto con dicho vapor; y (iii) para la preparación de una disolución de dioxirano que comprende disolver el dioxirano comprendido en el vapor en un disolvente inerte.

El procedimiento proporcionado por la presente invención, que comprende poner en contacto un agente oxidante con una disolución acuosa de un hidrato estable de un compuesto carbonílico, presenta numerosas ventajas frente a los procedimientos del estado de la técnica, en particular que puede ser utilizado sin ninguna dificultad en la obtención de dioxiranos muy reactivos tales como el dioxirano de la 1,1,1-trifluoroacetona. El procedimiento es absolutamente reproducible y robusto, y presenta la gran ventaja de que puede interrumpirse en cualquier momento y volver a reanudarse. Asimismo, permite obtener un vapor que comprende el dioxirano sustancialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico, y que por tanto, puede ser transferido directamente desde el reactor donde se forma a una segunda zona de reacción donde puede ser inmediatamente empleado como agente de transferencia de oxígeno en múltiples aplicaciones. De este modo se evita la necesidad de aislar y almacenar el dioxirano como en otros procedi-

mientos del estado de la técnica, lo cual comprende una serie de operaciones complicadas y engorrosas. Una ventaja adicional consiste en que el procedimiento proporcionado por la invención disminuye enormemente los costes de producción de dioxirano, puesto que para producir la misma cantidad de dioxirano la cantidad de compuesto carbonílico de partida necesaria es muy inferior en el presente procedimiento comparado con los del estado de la técnica.

5

### Breve descripción de las figuras

Figura 1. Representa un dispositivo que comprende un reactor donde se produce el vapor que comprende el dioxirano y una segunda zona de reacción donde el dioxirano obtenido en dicho reactor transfiere oxígeno a un sustrato.

10

Figura 2. Representa un dispositivo que comprende un reactor donde se produce el vapor que comprende el dioxirano y una segunda zona de reacción donde el dioxirano obtenido en dicho reactor transfiere oxígeno a un sustrato.

Figura 3. Representación gráfica de la conversión de una disolución 0,209 M del sustrato *exo*-norborneol frente al volumen añadido de una disolución acuosa 2 M de Oxone® para diferentes cantidades iniciales de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona [22 mmol, 44 mmol y 88 mmol]. La velocidad de adición es 143 mL/h.

15

Figura 4. Representación gráfica de la conversión de una disolución 0,209 M de *exo*-norborneol en diclorometano frente a la velocidad de adición de 200 mL de una disolución acuosa 2 M de Oxone® para diferentes cantidades iniciales de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona [22 mmol y 44 mmol].

20

Figura 5. Representación gráfica de la conversión de peroxomonosulfato potásico frente al pH en la reacción de una disolución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> con una disolución acuosa de peroxomonosulfato potásico e hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona.

25

### Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un dioxirano esencialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico que comprende poner en contacto un agente oxidante con una disolución acuosa de un hidrato estable de un compuesto carbonílico.

30

En particular, el procedimiento de la invención puede aplicarse a la obtención de dioxiranos en general, y en particular a la obtención de dioxiranos muy reactivos como por ejemplo el dioxirano derivado de la 1,1,1-trifluoroacetona. Este dioxirano en particular es extraordinariamente reactivo y a la vez muy selectivo como agente de transferencia de oxígeno, y permite obtener altos rendimientos en estas transformaciones por lo que su empleo en diversas aplicaciones resulta muy interesante.

35

El procedimiento de la invención se lleva a cabo poniendo en contacto un agente oxidante con un hidrato estable de compuesto carbonílico. Para llevarlo a cabo el hidrato de compuesto carbonílico debe ser estable en disolución acuosa y dicho compuesto carbonílico debe tener un punto de ebullición comprendido en un determinado intervalo. De forma más concreta y en el sentido utilizado en la presente descripción el término hidrato estable de compuesto carbonílico se refiere a un hidrato que se obtiene cuantitativamente mediante un procedimiento que comprende agitar una mezcla del correspondiente compuesto carbonílico y agua, a una temperatura entre 0-40°C hasta obtener una disolución homogénea y alcanzar el equilibrio.

45

Asimismo, para poner en práctica el procedimiento de la invención el compuesto carbonílico, a partir del cual va a obtenerse su derivado hidrato, debe tener un punto de ebullición inferior a 100°C, preferentemente inferior a 80°C y más preferentemente inferior a 60°C. En una realización preferente, dicho compuesto carbonílico, es halogenado, y más preferentemente fluorado. En una realización muy preferente el compuesto carbonílico, es la 1,1,1-trifluoroacetona.

50

El procedimiento de la invención, puede llevarse a cabo poniendo en contacto la disolución acuosa del hidrato estable de compuesto carbonílico con cualquier agente de oxidación conocido por el experto en la materia para la generación de dioxiranos. En una realización particular dicho agente de oxidación se selecciona del grupo formado por alquilhidroperóxidos, perácidos y sus sales derivadas, peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico, perborato sódico, ácido hipofluoroso, peroxomonosulfato potásico sal triple [2KHSO<sub>5</sub>, KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] y sus mezclas. En una realización preferente el agente de oxidación es peroxomonosulfato potásico sal triple [2KHSO<sub>5</sub>, KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>].

55

En el procedimiento de la invención la obtención del dioxirano se lleva a cabo a un pH comprendido entre 2 y 9, preferentemente entre 3 y 7,5. El pH de la mezcla de reacción puede ajustarse convenientemente adicionando una cantidad suficiente de una base para mantener el pH al valor deseado. Prácticamente cualquier base puede ser utilizada en el procedimiento de la invención. En una realización particular dicha base se selecciona entre, un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato, un borato, un fosfato, un hidrógeno fosfato, un carboxilato, de un metal alcalino o alcalino-térreo, y sus mezclas; preferentemente dicha base se selecciona entre un carbonato, un bicarbonato, un fosfato, un hidrógenofosfato, un hidróxido, de sodio o potasio, y más preferentemente la base empleada es el bicarbonato. Alternativamente el pH de la mezcla de reacción puede mantenerse utilizando una disolución tampón.

65

El orden de adición de la disolución acuosa del hidrato de compuesto carbonílico, la base y el agente oxidante

## ES 2 246 131 B1

puede hacerse en principio de forma indistinta. La mezcla de adición se puede agitar mediante medios magnéticos o mecánicos para facilitar la homogeneización de la misma.

5 Sin embargo, en una realización preferente (i) la base se adiciona sobre una mezcla que comprende el hidrato estable de compuesto carbonílico y el agente de oxidación. En dicha realización preferente, la base es a su vez preferentemente, una disolución acuosa de bicarbonato, y dicha disolución se adiciona sobre una suspensión de peroxomonosulfato potásico sal triple en una disolución acuosa de hidrato de compuesto carbonílico, por ejemplo de 1,1,1-trifluoroacetona. Preferentemente la concentración de bicarbonato se encuentra comprendida entre 0,1 y 1,9 M, más preferentemente entre 1,0 M y 1,9 M. La relación molar entre peroxomonosulfato potásico y bicarbonato sódico [HOOSO<sub>4</sub>K:NaHCO<sub>3</sub>] está preferentemente comprendida entre 1:1 y 1:4, más preferentemente entre 1:1 a 1:2. La concentración de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona en la disolución acuosa se encuentra comprendida preferentemente entre 0,1 y 8 M, más preferentemente entre 0,5 y 3 M. Asimismo, la relación molar entre peroxomonosulfato potásico y el hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona [HOOSO<sub>4</sub>K:C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] se encuentra preferentemente comprendida entre 100:1 y 1:1, más preferentemente entre 50:1 y 3:1. Preferentemente la velocidad de adición está comprendida entre 30 mmol y 1 mol de la base por hora, más preferentemente entre 40 mmol y 500 mmol de reactivo por hora.

20 En otra realización más preferentemente, (ii) el agente de oxidación es el carato [peroxomonosulfato potásico sal triple: 2KHSO<sub>5</sub>. KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], y éste se adiciona sobre una disolución acuosa del hidrato estable de compuesto carbonílico y de una base. La adición del carato se hace bien en forma sólida o bien en disolución acuosa, sobre una disolución acuosa del hidrato estable de compuesto carbonílico y de la base. En una realización más preferente el carato, se adiciona sobre una disolución acuosa del hidrato de compuesto carbonílico, por ejemplo la 1,1,1-trifluoroacetona, y de bicarbonato. En el caso en el que el carato se añada en disolución acuosa la concentración de dicha disolución se encuentra preferentemente comprendida entre 0,1 y 4 M, más preferentemente entre 1,5 y 2,5 M. La concentración de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona está preferentemente comprendida entre 0,1 y 8 M, y más preferentemente entre 1,0 y 3,0 M. La relación molar entre peroxomonosulfato potásico e hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona [HOOSO<sub>4</sub>K:C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] se encuentra preferentemente comprendida entre 100:1 y 1:1, y más preferentemente entre 50:1 y 3:1.

30 La temperatura de reacción se encuentra típicamente comprendida entre 1 y 50°C, preferentemente entre 10 y 40°C, más preferentemente entre 20 y 30°C. Preferentemente, el procedimiento debe llevarse a cabo en ausencia de luz, debido a que la luz puede causar la aparición de radicales que conducirían rápidamente a la descomposición radicalaria del dioxirano obtenido. Asimismo, resulta conveniente evitar trazas metálicas o de determinados compuestos orgánicos que inducen la aparición de radicales libres que puedan iniciar dicho proceso rápido de descomposición radicalaria en cadena del dioxirano en cualquier fase de su obtención.

35 En el procedimiento de preparación de un dioxirano de la invención el volumen total de la mezcla de reacción que comprende el hidrato del compuesto carbonílico, la base y el agente oxidante, aumenta con el avance de la adición de los reactivos. La dilución de los reactivos con el avance de la reacción da lugar a una disminución progresiva de la eficacia de la generación del dioxirano.

40 El vapor obtenible mediante el procedimiento de la invención comprende un dioxirano esencialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico. En el sentido utilizado en la descripción el término sustancialmente exento se refiere a que el vapor puede contener trazas de compuesto carbonílico, pero en cualquier caso no sobrepasa un contenido de 25 mmol de compuesto carbonílico por litro de vapor, preferiblemente de 15 mmol de compuesto carbonílico por litro de vapor, y lo más preferiblemente de 5 mmol de compuesto carbonílico por litro de vapor, donde los contenidos en mmoles por litro de vapor son determinados en condiciones normales de presión y temperatura. Dicho dioxirano se extrae eficazmente del medio de reacción y puede desprenderse junto con otros gases tales como oxígeno y/o dióxido de carbono, que a su vez actúan como gases portadores que facilitan su arrastre del medio de reacción. Opcionalmente, puede introducirse una corriente de un gas inerte que facilite el arrastre del dioxirano del medio de reacción. Dicho vapor constituye otro aspecto de la presente invención y presenta muy diversas aplicaciones.

50 El procedimiento de la invención presenta la extraordinaria ventaja de que el vapor generado que contiene el dioxirano puede ser introducido directamente en otra zona de reacción donde puede ser utilizado como agente de transferencia de oxígeno sin la necesidad, típica de los procedimientos de la técnica, de aislarlo y/o purificarlo.

55 Por tanto, en otro aspecto adicional la invención proporciona el empleo del vapor obtenible según el procedimiento de la invención para: (i) la oxidación de un sustrato que comprende poner en contacto dicho sustrato con dicho vapor; para (ii) oxidar, desinfectar o limpiar un objeto, que comprende poner en contacto dicho objeto con dicho vapor; y para (iii) la preparación de una disolución de dioxirano que comprende disolver el dioxirano comprendido en el vapor en un disolvente inerte.

60 Respecto al empleo del vapor (i) como agente de transferencia de oxígeno u oxidante, el término sustrato según se utiliza en la presente descripción se refiere a cualquier tipo de compuesto químico o mezcla de compuestos químicos, a un objeto de naturaleza orgánica, inorgánica, biológica, metal orgánica o de naturaleza mixta. Dicho sustrato puede ser sometido a oxidación en cualquier estado físico, como por ejemplo, en estado sólido puro, líquido puro, gas, en disolución, sobre un soporte sólido, en suspensión etc. El sustrato puede encontrarse en suspensión o disolución en el seno de un disolvente adecuado que puede ser, a modo ilustrativo, agua, acetonitrilo, propionitrilo, benzonitrilo, acetona, dimetoxietano, éter, tetrahidrofurano, diclorometano, cloroformo, hexano, benceno, tolueno, dioxano, dime-

## ES 2 246 131 B1

tilformamida, pentano, alcoholes incluyendo metanol, etanol, butanol, alcohol isopropílico, 3,3,3-trifluoroisopropanol, hexafluoroisopropanol, 2,2,2-trifluoroetanol, ácido acético, ácido trifluoroacético, acetato de etilo y sus mezclas. Preferente el disolvente se selecciona del grupo formado por agua, acetonitrilo, propionitrilo, acetona, diclorometano, cloroformo, 2,2,2-trifluoroetanol, acetato de etilo, ácido acético y sus mezclas. Preferentemente dicho disolvente debe ser inerte frente al dioxirano y el sustrato. Muy preferentemente los disolventes utilizados en las aplicaciones de la presente invención deben ser cuidadosamente purificados evitando la presencia de trazas metálicas. El sustrato puede encontrarse convenientemente soportado sobre un soporte adecuado, tal como sílica, alúmina, materiales clay, vidrio, zeolitas, metales, material cerámico, polímeros opcionalmente funcionalizados, materiales porosos, cristales líquidos, sistemas tipo monGcapa, etc. La temperatura de la reacción de transferencia de oxígeno al sustrato se encuentra comprendida entre -80°C y 100°C, preferentemente entre -40°C y 40°C.

En las Figuras 1 y 2 se representan esquematizados dos dispositivos alternativos para llevar a cabo el procedimiento de la invención, y la posterior transferencia de oxígeno desde el dioxirano obtenido a un sustrato cualquiera.

El dispositivo de la Figura 1 comprende los siguientes elementos:

1: Jeringa de polipropileno para la adición controlada de una disolución acuosa del reactivo sobre la mezcla de reacción que opera con una bomba de jeringa que permite la adición de la disolución a velocidad controlada.

2: Termómetro para monitorizar la temperatura del reactor donde se genera el dioxirano. La conexión debe ser asegurada para evitar desplazamientos debidos a la sobrepresión que se genera en el interior del reactor.

3: Conexión luer-lock de polipropileno acoplada a una cánula de PTFE que dispone de una conexión luer-lock complementaria de KEL-F®. La cánula se introduce en el reactor a través de un septum. La conexión debe ser asegurada para evitar desplazamientos debidos a la sobrepresión que se genera en el interior del reactor.

4: Varilla magnética.

5: Baño externo de agua equipado con un termómetro para el control de la temperatura de reacción.

6: Agitador magnético.

7: Conexión de PVC entre el reactor donde se genera el dioxirano y una segunda zona de reacción donde se produce la oxidación del sustrato.

8: La segunda zona de reacción comprende un recipiente de vidrio encamisado para permitir la recirculación de un líquido frío. Una llave en la parte inferior permite cómodamente la descarga de la disolución del sustrato y la limpieza del sistema. En el fondo del reactor se encuentra una placa porosa de vidrio que facilita la difusión del vapor que contiene el dioxirano en el seno de la disolución del sustrato. Alternativamente es posible utilizar un equipamiento mucho más sencillo como por ejemplo un difusor y un matraz de reacción de forma alargada (tubo de Schlenk) sumergido en un baño a la temperatura deseada (Figura 2).

9: La temperatura de reacción se alcanza mediante la recirculación de un líquido enfriado a través de la camisa del reactor.

10: Perlas de vidrio con objeto de facilitar el contacto entre el vapor que contiene el dioxirano con la disolución del sustrato.

11: El vapor desprendido puede contener dioxirano no reaccionado y se conduce a una trampa constituida por un difusor sumergido en una disolución de un sustrato muy reactivo frente al dioxirano, como por ejemplo sulfuro de fenilo y metilo.

En la presente invención el contacto entre el vapor que comprende el dioxirano y el sustrato se realiza mediante procedimientos bien conocidos por un experto en la técnica. En una realización particular el vapor se hace burbujear a través de una disolución de un sustrato. En otra realización particular el vapor se hace circular a través del propio sustrato cuando éste se encuentra en estado líquido. Asimismo a modo ilustrativo el vapor puede introducirse en un conducto o reactor en el que se introduce simultáneamente el sustrato, por ejemplo en fase vapor puro, o mezclado con un gas de transporte; el vapor puede introducirse en un reactor en el que se encuentra el sustrato depositado sobre un soporte sólido; o el vapor puede ser dirigido e introducido a través de tubos capilares cuando se trabaja con microreactores. El vapor puede introducirse a corriente o a contracorriente.

En una realización preferente, el vapor obtenido según el procedimiento de la invención se hace burbujear a través de una disolución de un sustrato en diclorometano a -15°C. La segunda zona de reacción contiene preferentemente perlas de vidrio de 5 mm de diámetro para facilitar el contacto entre la fase líquida y la fase vapor (ver Figura 1).

Tal y como se mencionó anteriormente, en el procedimiento de la invención el volumen total de la mezcla de reacción que comprende el hidrato del compuesto carbonílico, la base y el agente oxidante, va aumentando con la adición de los reactivos, con la subsiguiente dilución de los reactivos. Dicha dilución conduce a una disminución

progresiva de la eficacia en la generación del dioxirano. En consecuencia, cuando el vapor se conduce directamente a una segunda zona de reacción para que el dioxirano transfiera oxígeno a un sustrato, el avance de la conversión del sustrato en la segunda zona de reacción es lineal frente al volumen añadido solamente en la primera fase del procedimiento, y a partir de un volumen determinado la generación de vapor se debilita progresivamente hasta alcanzar un punto a partir del cual sucesivas adiciones de reactivos no producen un avance significativo de la conversión del sustrato en la segunda zona de reacción, ver Figura 3, en la que se representa el % de conversión de un sustrato frente al volumen añadido de reactivos (mL) para 3 valores distintos de cantidad de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona.

En la presente invención el grado de conversión del sustrato que se puede alcanzar en unas condiciones determinadas depende de varios factores tales como la naturaleza química del sustrato, su concentración si está en disolución, y su reactividad frente al dioxirano, de la eficacia de contacto entre el vapor y el sustrato etc.

En la presente invención el reactor donde se lleva a cabo el procedimiento de la invención se encuentra físicamente separado de la denominada segunda zona de reacción donde el dioxirano transfiere oxígeno al sustrato (ver Figuras 1 y 2). La conexión puede hacerse mediante un material adecuado, como por ejemplo PVC (policloruro de vinilo). Una ventaja muy importante del procedimiento de la presente invención consiste en que es posible llevar a cabo dicho procedimiento simultáneamente en uno o más reactores, y el vapor obtenido de los mismos puede ser conducido directamente a una misma segunda zona de reacción donde se encuentra el sustrato. Otra ventaja consiste en, alternativamente, la posibilidad de repetir dicho procedimiento varias veces empleando un mismo reactor y los vapores obtenidos consecutivamente transferirlos a una segunda zona de reacción que contiene el sustrato que se desea oxidar hasta que se alcance el grado deseado de conversión del sustrato. La generación del dioxirano puede detenerse o reanudarse en cualquier fase del proceso de oxidación.

Tal y como se mencionó anteriormente, el dioxirano generado se desprende junto con otros gases, tales como oxígeno o dióxido de carbono. Si bien una evolución relativamente vigorosa de gas favorece la extracción del dioxirano de la mezcla de reacción donde éste se genera, a su vez puede dificultar el contacto entre el dioxirano y el sustrato que se desea oxidar en la segunda zona de reacción, porque puede arrastrarlo de la segunda zona de reacción sin que haya reaccionado. El dioxirano no reaccionado que puede desprenderse de la segunda zona de reacción se puede neutralizar por los procedimientos habituales conocidos por el experto en la técnica.

En general, el grado de conversión de un sustrato determinado que se puede alcanzar con una cantidad determinada del vapor objeto de la presente invención, resulta de un compromiso entre diferentes parámetros de la reacción como son los reactivos utilizados en la generación del dioxirano y sus concentraciones, la temperatura, la velocidad de adición (ver Figura 4) y el pH de la reacción de generación del dioxirano (ver Figura 5), la naturaleza y reactividad del sustrato a oxidar, la fase o estado de agregación en la que éste se encuentra y su concentración, la eficacia del contacto entre la fase vapor que contiene el dioxirano y la fase que contiene el sustrato, el flujo del gas portador o la temperatura de la reacción.

El vapor obtenible según el procedimiento de la invención puede emplearse en la oxidación, limpieza y/o desinfección de un objeto colocándolo en una segunda zona de reacción tal y como ha sido descrito para un sustrato, y poniéndolos en contacto. El término objeto tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a un objeto de cualquier naturaleza susceptible de ser oxidado, limpiado o desinfectado con dioxirano. A modo ilustrativo entre tales materiales puede citarse un material para uso biológico, un material electrónico, un material cerámico, etc.

El dioxirano que no ha reaccionado en la segunda zona de reacción se puede neutralizar por los procedimientos habituales conocidos por el experto en la técnica.

En una realización particular el vapor desprendido de la segunda zona de reacción se canaliza a través de una disolución de yoduro potásico en una mezcla de ácido acético y acetona.

En otra realización particular, el vapor se conduce a una trampa constituida por un difusor sumergido en una disolución de un sustrato muy reactivo frente al dioxirano, como por ejemplo sulfuro de fenilo y metilo.

El vapor obtenido mediante el procedimiento de la invención puede asimismo ser utilizado en la preparación de una disolución de dioxirano que comprende disolver el dioxirano comprendido en dicho vapor en un disolvente inerte en condiciones adecuadas, conocidas por un experto en la materia, para que se produzca la disolución del dioxirano. Muy preferentemente el sistema debe estar protegido de la luz. Entre los disolventes adecuados para la preparación de dicha disolución pueden citarse agua, acetonitrilo, propionitrilo, benzonitrilo, acetona, dimetoxietano, éter, tetrahidrofurano, diclorometano, cloroformo, hexano, benceno, tolueno, dioxano, dimetilformamida, pentano, alcoholes incluyendo metanol, etanol, butanol, alcohol isopropílico y 2,2,2-trifluoroetanol, ácido acético, acetato de etilo, y sus mezclas. Preferentemente el disolvente debe ser inerte frente al dioxirano, y más preferente el disolvente se selecciona del grupo formado por agua, acetonitrilo, propionitrilo, acetona, diclorometano, cloroformo, 2,2,2-trifluoroetanol, acetato de etilo, ácido acético y sus mezclas. Muy preferentemente los disolventes utilizados en las aplicaciones de la presente invención deben ser cuidadosamente purificados evitando la presencia de trazas metálicas. La temperatura puede afectar a la disolución del dioxirano en el disolvente, de manera que ésta se encuentra preferentemente comprendida entre -80°C y 30°C. En una realización preferente el disolvente es diclorometano y la temperatura -70°C.

## ES 2 246 131 B1

La disolución así obtenida puede ser almacenada y utilizada convenientemente para la oxidación de un sustrato o la oxidación, limpieza y/o desinfección de un objeto tal y como se ha mencionado arriba.

El procedimiento proporcionado por la presente invención presenta numerosas ventajas entre las que destaca la obtención de un vapor que puede ser directamente transferido a una segunda zona de reacción para su empleo directo sin necesidad de que el dioxirano deba ser aislado y purificado. El vapor obtenible según el procedimiento de la invención comprende un dioxirano muy reactivo capaz de transferir oxígeno a diversos sustratos con alto rendimiento, y de forma muy selectiva. Dicho vapor tiene múltiples aplicaciones a nivel industrial, tales como la deslignificación de materiales lignocelulósicos. Asimismo, presenta numerosas aplicaciones por ejemplo en química fina ya que los dioxiranos comprendidos en el vapor son muy reactivos y a la vez muy selectivos. Por ejemplo, metil(trifluorometil)dioxirano permite oxidar selectivamente y con buenos rendimientos el enlace C-H terciario en posición C25 de la cadena lateral de esteroides como la 5- $\alpha$ -colestano-3-ona (ver Ejemplo 9).

El procedimiento de la invención supone una importante reducción de costes. A modo ilustrativo en la obtención de metil(trifluorometil)dioxirano según los procedimientos del estado de la técnica se utilizan 6 mL de 1,1,1-trifluoroacetona para obtener 1 mmol de dioxirano en el mejor de los casos mientras que según el procedimiento de la presente invención se utilizan 2 mL de 1,1,1-trifluoroacetona como hidrato por mmol de metil(trifluorometil)dioxirano.

El procedimiento de la invención es robusto y reproducible y evita el almacenamiento del dioxirano puesto que éste se genera conforme se necesita, pudiendo interrumpirse y reanudarse conforme sea necesario.

Los siguientes Ejemplos ilustrativos de la invención no deben ser interpretados como limitativos del ámbito de protección de la misma.

### Ejemplo 1

#### *Métodos generales y preparación de disoluciones de partida*

Los disolventes orgánicos utilizados fueron purificados mediante procedimientos establecidos. El agua bidestilada utilizada es agua destilada que se destiló por segunda vez de permanganato potásico. El material de vidrio se lavó previamente con una disolución acuosa  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M de EDTA para retirar las trazas metálicas. La adición del agente de oxidación a la mezcla de reacción se realizó a través de un tubo comercial (Aldrich) de PTFE gauge 16 y 30 cm de longitud terminado en una conexión luer de KEL-F<sup>®</sup>. El peroxomonosulfato potásico sal triple (caroato potásico, Oxone<sup>®</sup>) y la 1,1,1-trifluoroacetona fueron utilizados sin purificación previa.

El avance de las reacciones se monitorizó por cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Los productos de las reacciones se identificaron por CG-EM y se compararon con muestras auténticas.

#### *Preparación de disoluciones acuosas de peroxomonosulfato potásico*

En un matraz erlenmeyer con 1,5 L de agua bidestilada se disolvieron 400 g de Oxone<sup>®</sup>, bajo agitación magnética y a temperatura ambiente. Después de 1 h se detuvo la agitación y se dejó enfriar a 2°C durante 4 h. La mezcla se filtró a través de un filtro de pliegues y se valoró por iodometría según se describe en Adam, W.; Asensio, G.; Curci, R.; González-Núñez, M. E.; Mello, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8345. La disolución filtrada se trató de manera análoga con sucesivas porciones de 400 g de Oxone<sup>®</sup> hasta que la valoración iodométrica indicó que se alcanzó la concentración deseada. La obtención de 1,5 L de disolución acuosa de peroxomonosulfato potásico 2 M requiere la adición de aproximadamente 1200 g de Oxone<sup>®</sup>. Las disoluciones se conservaron a 2°C en un recipiente de vidrio ámbar. La pérdida de título peroxídico en estas condiciones no es significativa en períodos de 2-4 semanas.

#### *Preparación de una disolución acuosa de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona*

En un matraz aforado de 100 mL enfriado con un baño de agua y hielo, se introdujeron 50 mL de agua bidestilada. A continuación se añadieron 17,90 mL (0,2 mol) de 1,1,1-trifluoroacetona y la mezcla se agitó vigorosamente. La hidratación de 1,1,1-trifluoroacetona es fuertemente exotérmica y debe procurarse un enfriamiento eficiente de la mezcla de reacción. La formación del hidrato se aprecia por la desaparición de la interfase entre agua y 1,1,1-trifluoroacetona. La disolución se enrasa a 100 mL con agua bidestilada.

### Ejemplo 2

#### *Procedimiento de obtención de metil(trifluorometil)dioxirano*

Un matraz de 250 mL de tres bocas (ver Figura 1) equipado con una varilla agitadora, un termómetro de longitud adecuada para controlar la temperatura de la mezcla de reacción, un septum a través del cual se ha introducido un tubo de PTFE gauge 16 y 30 cm de longitud terminado en una conexión luer de KEL-F<sup>®</sup> (Aldrich) y una oliva unida a un tubo de PVC (ver Figura 1). El matraz se cargó con 66 g de NaHCO<sub>3</sub> y 22 mL de una disolución acuosa 2 M de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona obtenida según el Ejemplo 1. Las conexiones se aseguran para evitar desplazamientos

## ES 2 246 131 B1

en caso de sobrepresión. El matraz se sumerge en un baño de agua a 20°C equipado con un termómetro para controlar la temperatura del baño.

5 El tubo de PTFE con terminación luer de KEL-F® en el reactor de generación del dioxirano se conecta con una jeringa de 60 mL cargada con 50 mL de una disolución acuosa 2 M de peroxomonosulfato potásico. La jeringa se sitúa en una bomba de jeringa ajustada para adicionar 143 mL por hora. Se conectaron la agitación y la bomba de jeringa. La adición de la disolución del agente de oxidación sobre la mezcla de bicarbonato e hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona provocó la inmediata evolución del vapor que contiene el dioxirano que se canaliza al exterior del reactor a través del tubo de PVC. La temperatura del reactor de generación del dioxirano debe mantenerse entre 20°C y 30°C. Tras la adición de la primera porción de 50 mL de una disolución acuosa 2 M de peroxomonosulfato potásico y una vez se atenúa la evolución de gas, se desconectó la jeringa del tubo de PTFE, se cargó de nuevo con una segunda porción de 50 mL, de disolución acuosa 2 M de peroxomonosulfato potásico, se conectó de nuevo y se prosiguió la adición. Esta operación se repitió hasta completar la adición de 200 mL de disolución acuosa 2 M de peroxomonosulfato potásico.

### 15 Ejemplo 3

#### *Procedimiento de obtención de metil(trifluorometil)dioxirano*

20 El matraz de 250 mL de tres bocas, equipado como se ha descrito en el ejemplo 2, se cargó con 50 g de Oxone® y 22 mL de una disolución 2 M de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona. A continuación se adicionaron 200 mL de una disolución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub>.

### Ejemplo 4

#### 25 *Procedimiento de obtención de metil(trifluorometil)dioxirano*

Un matraz de 0,5 L, equipado como se describe en el ejemplo 2, se cargó con 22 mL de disolución acuosa de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona de concentración 1 M, 2 M ó 4 M (22, 44 u 88 mmol de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona) y con 66 g de NaHCO<sub>3</sub>. A continuación se adicionó un total de 200 mL de una disolución acuosa 2 M de peroxomonosulfato potásico. En este punto se introdujeron en el matraz 100 g de NaHCO<sub>3</sub> adicionales, y entonces se reanudó la adición de la disolución acuosa 2 M de peroxomonosulfato potásico hasta un total de 500 mL.

### Ejemplo 5

#### 35 *Estudio de la influencia del pH sobre la generación de metil(trifluorometil)dioxirano*

Un matraz cilíndrico de 100 mL de tres bocas, equipado con una varilla agitadora, se enfrió a 0°C y se cargó con 5 mL de una disolución 1,55 M de peroxomonosulfato potásico y 0,69 mL de 1,1,1-trifluoroacetona. La mezcla se agitó vigorosamente hasta la completa conversión de la cetona en su hidrato y entonces se sustituyó el baño por otro a 20°C. El matraz se equipó con un pH-metro y un embudo de adición graduado. Sobre la mezcla de reacción se adicionaron lentamente 10 mL de una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> a través del embudo de adición. La adición provocó la evolución inmediata de gas. Cada 0,5 mL de disolución de NaHCO<sub>3</sub> adicionado y una vez atenuada la evolución de gas, se monitorizó el valor de pH de la disolución y se analizó por iodometría una alícuota de 0,1 mL de la mezcla de reacción. Todas estas operaciones se realizaron en una vitrina bien ventilada. Los valores de concentración de peróxido obtenidos en el análisis iodométrico se corrigieron para el cambio de volumen de la mezcla de reacción y se obtuvo el porcentaje de descomposición del peróxido (ver Figura 5).

### Ejemplo 6

#### 50 *Descripción del dispositivo para la obtención de dioxirano y posterior utilización del mismo en la oxidación de un sustrato*

La Figura 1 muestra el esquema de un reactor que puede utilizarse en la segunda zona de reacción, de forma cilíndrica, similar a una columna de cromatografía. En su parte superior termina en una conexión esmerilada hembra 29/32 y en su parte inferior termina en una placa de vidrio poroso seguida de un conducto con una llave para permitir su vaciado. El cuerpo del reactor se encuentra encamisado para permitir el enfriamiento mediante recirculación de líquido enfriado. El conducto de vaciado posterior a la llave dispone a su alrededor de una pieza de vidrio esmerilado macho de tamaño 29/32. Esta pieza se encuentra unida a un tubo de vidrio similar al brazo de vidrio de un embudo de adición con presión compensada (Figura 1) que entra en la zona entre las paredes de vidrio de la camisa y del reactor por su parte superior, y termina uniéndose al cuerpo del reactor en la zona situada ente la placa de vidrio poroso y la llave de vaciado (Figura 1). Este tubo de vidrio conduce el vapor que contiene el dioxirano al interior del reactor. El reactor se carga con perlas de vidrio u otro material que facilite el contacto entre las fases vapor y líquida.

65 A través de la conexión esmerilada inferior, el reactor se acopla a un matraz de 50 mL que posee dos conexiones esmeriladas hembra 29/32 y 14/23 (Figura 1) asegurando adecuadamente la conexión para evitar desplazamientos en caso de sobrepresión. Este matraz actúa como vaso de seguridad o como colector de la disolución cuando el reactor se vacíe a través de la llave de vaciado. Todo el sistema está construido de vidrio color ámbar para asegurar la protección



## ES 2 246 131 B1

de la luz de la disolución. La parte superior del reactor se conecta a través de una oliva, un tubo de PVC y un tubo difusor, a una disolución de un sulfuro en diclorometano enfriada a  $-10^{\circ}\text{C}$  con objeto de atrapar el dioxirano no reaccionado que se desprenda del medio de reacción.

5 Alternativamente puede utilizarse un sistema más sencillo (Figura 2) que consiste en un reactor de Schlenk en el que se introduce un tubo difusor a través de un septum o de una conexión adecuada para cerrar el sistema. La oliva lateral del reactor de Schlenk se conecta a través de un tubo de PVC y un segundo difusor a la trampa descrita en el caso anterior. El reactor se sumerge en un baño a la temperatura de reacción deseada. El reactor se carga con perlas de vidrio u otro material que facilite el contacto entre las fases vapor y líquida.

10

### Ejemplo 7

#### *Procedimiento de transferencia de oxígeno del metil(trifluorometil)dioxirano a diversos sustratos*

15 El metil(trifluorometil)dioxirano utilizado se obtiene según se describe en el Ejemplo 2. El reactor de la segunda zona de reacción, equipado con perlas de vidrio de 5 mm de diámetro, se cargó con 50 mL de una disolución 0,1 M de un sustrato (ver Tabla 1) en diclorometano y se conectó al baño de recirculación enfriado a  $-15^{\circ}\text{C}$ .

20 El reactor para la generación del dioxirano se conecta a través de la oliva, un tubo de PVC y una segunda oliva al matraz de 50 mL situado en la parte inferior del reactor descrito en el apartado anterior (Figura 1) asegurando adecuadamente las conexiones para evitar desplazamientos en caso de sobrepresión. La parte superior del reactor de la segunda zona de reacción se conecta a través de una oliva, un tubo de PVC y un tubo difusor, a una disolución de un sulfuro en diclorometano enfriada a  $-10^{\circ}\text{C}$  con un baño de hielo y sal. El sistema se protege de la luz.

25 Terminada la adición y una vez detenida la evolución de gas, se desconectaron la jeringa del tubo de PTFE, el reactor de generación del dioxirano del reactor de oxidación del sustrato y éste de la trampa. La disolución del sustrato se recogió abriendo la llave de vaciado sobre un recipiente colector adecuado. La muestra se analizó por cromatografía de gases y cromatografía de gases-espectrometría de masas.

30 Las condiciones descritas dan lugar a valores de conversión entre 20-45% (metil(trifluorometil)dioxirano útil entre 1,1-2,0 mmol) dependiendo de la reactividad relativa del sustrato (Tabla 1).

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

TABLA 1

Oxidación de sustratos con metil(trifluorometil)dioxirano<sup>a</sup>

Exp	Sustrato	Conv. <sup>b</sup> (%)	Rdto. <sup>b</sup> (%)
1	Sulfuro de fenilo y metilo	13	Fenilmetilsulfóxido 67,3 % Fenilmetilsulfona 32,7 %
2	<i>trans</i> -3-Octeno	40	Óxido de <i>trans</i> -3-octeno 100 %
3	2-ciclohexen-1-ona <sup>c</sup>	45	Óxido de 2-ciclohexen-2-ona 100%
4	Tetrahidropirano	22	$\delta$ -pentanolactona 98 % 3-Oxo-tetrahidropirano 2 %
5	Norbornano <sup>d</sup>	43	Trifluoroacetato de <i>exo</i> -norbornilo 90.8 % Trifluoroacetato de <i>endo</i> -norbornilo 5,4 % Bistrifluoroacetato de <i>exo,exo</i> -2,3-dinorbornilo 1,6 % Norbornanona 1,1 %
6	<i>trans</i> -Decalina	36	<i>trans</i> -1-decalol 44.4 % <i>trans</i> -2-decalona 20,3 % <i>trans</i> -3-decalona 18,6 % <i>trans</i> -2-decalol ( $\alpha+\beta$ ) 10,3 % <i>trans</i> -3-decalol ( $\alpha+\beta$ ) 3,6 %
7	Adamantan-2-ona	21	5-hidroxiadamantan-2-ona 88,2 % adamantan-2,6-diona 4,9 % adamantan-2,4-diona 4,9 % 5,7-dihidroxiadamantan-2-ona 1,9 %

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo utilizando 200 mL de disolución acuosa 2.0 M de peroxomonosulfato potásico, 44 mmol de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona, velocidad de adición 143 mL/h.

<sup>b</sup> Determinados por cromatografía de gases y comparación con muestras auténticas.

<sup>c</sup> Un experimento análogo empleando un difusor sencillo sumergido en la disolución del sustrato enfriada en un baño de hielo y sal a -22°C (Figura 2) dio lugar a una conversión del 38% y un rendimiento del producto del 100%.

<sup>d</sup> La reacción se llevó a cabo sobre una disolución 0,1 M de norbornano y 1,0 M de anhídrido trifluoroacético en diclorometano.

## Ejemplo 8

*Procedimiento de transferencia de oxígeno de metil(trifluorometil)dioxirano al sustrato exo-norborneol*

El dioxirano se obtiene según el Ejemplo 4. El reactor en la segunda zona de reacción se cargó con 50 mL de una disolución 0,209 M de *exo*-norborneol en diclorometano. La adición de la disolución acuosa 2 M de peroxomonosulfato potásico se detuvo a intervalos de 20-25 mL de volumen añadido y, una vez se atenuó la evolución de gas, se

## ES 2 246 131 B1

tomaron muestras de 1 mL de la mezcla de reacción por la parte superior del reactor donde tiene lugar la oxidación del sustrato. Las muestras se analizaron por cromatografía de gases y de la integración de las señales de exo-norborneol y 2-norbornanona (único producto de la reacción) se determinó la conversión del sustrato. Los resultados se muestran en la Figura 3.

5

### Ejemplo 9

*Procedimiento de obtención de metil(trifluorometil)dioxirano y transferencia de oxígeno del metil(trifluorometil)dioxirano al sustrato 5- $\alpha$ -colestán-3-ona*

10

En el reactor de generación del dioxirano de volumen de 0,5 L, se adicionaron un total de 1500 mL de una disolución acuosa 2,1 M de peroxomonosulfato potásico en tres cargas de 500 mL. Se utilizaron 498 g de NaHCO<sub>3</sub>, 166 g en cada carga del reactor; 66 g iniciales y 100 g añadidos cuando ya se habían añadido 200 mL de la disolución acuosa de peroxomonosulfato potásico. El reactor en la segunda zona de reacción se cargó con 50 mL de una disolución 0,1 M de 5- $\alpha$ -colestán-3-ona (4,99 mmol, 1,93 g) en diclorometano. Una vez finalizada la adición del agente de oxidación y detenida la evolución de gas se recogió la disolución del sustrato y se analizó por cromatografía de gases y cromatografía de gases-espectrometría de masas. Los análisis señalan una conversión del 87%; los productos principales son 25-hidroxi-5- $\alpha$ -colestán-3-ona (65%), 24-oxo-5- $\alpha$ -colestán-3-ona (14%), 23-oxo-5- $\alpha$ -colestán-3-ona (12%) y 21-hidroxi-5- $\alpha$ -colestán-3-ona (3%). La disolución se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se evapora a vacío. El residuo se cromatografía sobre silicagel (*n*-hexano/éter dietílico). Se obtienen 0,95 g de 25-hidroxi-5- $\alpha$ -colestán-3-ona (rendimiento 84%). 25-Hidroxi-5- $\alpha$ -colestán-3-ona se identificó (Bovicelli, P.; Lupattelli, P.; Mincione, E., Prencipe, T.; Curci, R. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5052) por RMN y EM.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la obtención de un dioxirano que comprende poner en contacto un agente oxidante con una disolución acuosa de un hidrato estable de un compuesto carbonílico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hidrato estable de compuesto carbonílico se obtiene mediante un procedimiento que comprende agitar una mezcla de agua y disolución acuosa de dicho compuesto carbonílico a una temperatura comprendida entre 0 y 40°C hasta obtener una disolución homogénea y alcanzar el equilibrio.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto carbonílico tiene un punto de ebullición inferior a 100°C, preferentemente inferior a 80°C y más preferentemente inferior a 60°C.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto carbonílico es preferentemente halogenado, y más preferentemente fluorado.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el hidrato de compuesto carbonílico es el hidrato de la 1,1,1-trifluoroacetona.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución acuosa del hidrato de compuesto carbonílico se pone en contacto con un agente de oxidación seleccionado del grupo formado por alquilhidroperóxidos, perácidos y sus sales derivadas, peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico, perborato sódico, ácido hipofluoroso y sus mezclas, preferentemente peroxomonosulfato potásico sal triple [2KHSO<sub>5</sub>. KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>].
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la obtención del dioxirano se lleva a cabo a un pH comprendido entre 2 y 9, preferentemente entre 3 y 7,5.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente oxidante se pone en contacto con la disolución acuosa del hidrato de compuesto carbonílico en presencia de una base seleccionada entre, un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato, un borato, un fosfato, un hidrógeno fosfato, un carboxilato, de un metal alcalino o alcalino-térreo, y sus mezclas, preferentemente seleccionado entre un carbonato, un bicarbonato, un fosfato, un hidrógenofosfato, un hidróxido, de sodio o potasio, más preferentemente bicarbonato.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la adición de la disolución acuosa del hidrato de compuesto carbonílico, la base y el agente oxidante se realiza en cualquier orden, preferentemente el agente de oxidación se adiciona sobre una disolución acuosa del hidrato de compuesto carbonílico y de una base.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende adicionar peroxomonosulfato potásico [sal triple 2KHSO<sub>5</sub>. KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, caroato, Oxone®] sólido o en disolución acuosa sobre una disolución acuosa de hidrato de 1,1,1-trifluoroacetona y de bicarbonato.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto obtenido es un vapor que comprende un dioxirano esencialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico.
12. Un vapor que comprende un dioxirano obtenible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, esencialmente exento del correspondiente compuesto carbonílico.
13. Empleo del vapor según la reivindicación 12, para la oxidación de un sustrato orgánico o inorgánico que comprende poner en contacto dicho sustrato en una segunda zona de reacción con dicho vapor.
- 50 14. Empleo del vapor según la reivindicación 12, para oxidar, desinfectar o limpiar un objeto situado en una segunda zona de reacción, que comprende poner en contacto dicho objeto con dicho vapor.
- 55 15. Empleo del vapor según la reivindicación 12, para la preparación de una disolución de dioxirano que comprende disolver el dioxirano comprendido en el vapor en un disolvente inerte.

60

65

Figura 1

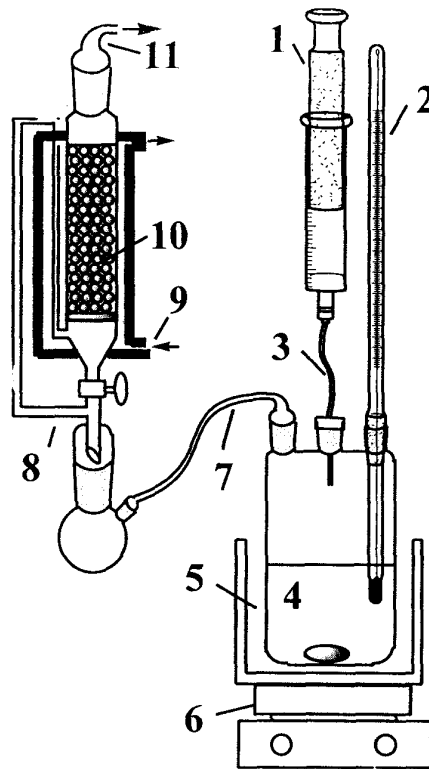


Figura 2

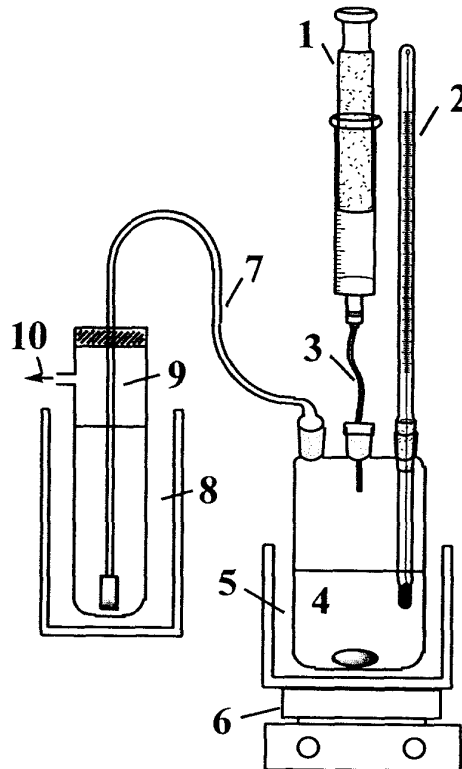


Figura 3

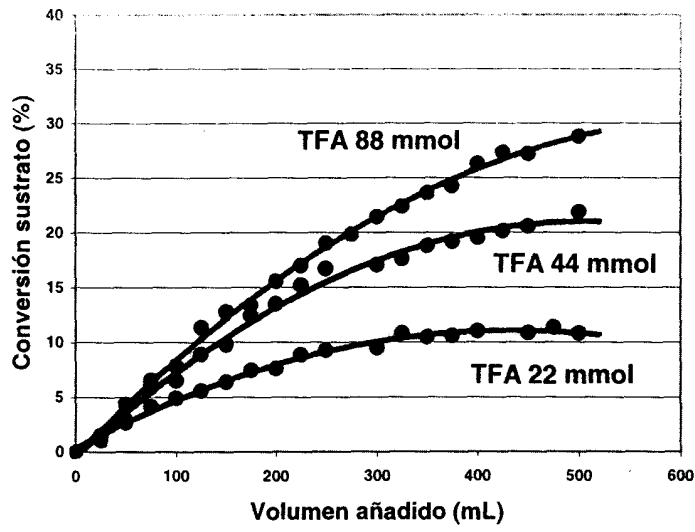


Figura 4

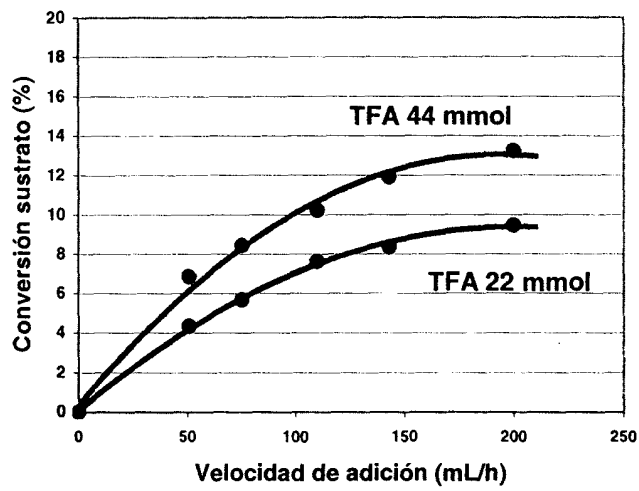
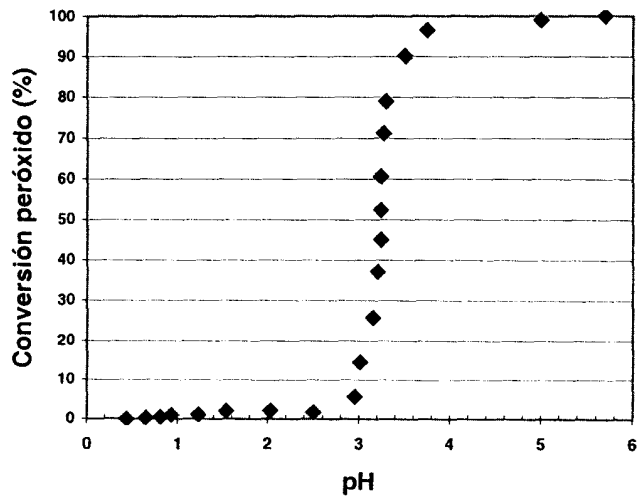


Figura 5





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 246 131

② Nº de solicitud: 200400727

③ Fecha de presentación de la solicitud: 16.03.2004

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	R.W. MURRAY; R. JEYARAMAN "Dioxiranes: Synthesis and reactions of methyl dioxiranes", J. Org. Chem., 1985, Vol. 50, páginas 2847-2853, en particular página 2852.	1-15
X	R. MELLO et al. "On the isolation and characterization of methyl(trifluoro methyl)dioxirane", J. Org. Chem., 1988, Vol. 53, nº 16, páginas 3890-3891.	1-15
X	EP 453275 A1 (NIPPON OIL CO.) 23.10.1991, página 3, líneas 42-55; página 4, líneas 1-30; reivindicaciones 1,4-7.	1-10
X	R.W. MURRAY; M. SINGH "Synthesis of epoxides using dimethyl dioxirane: Trans-stilbene oxide", Org. Synth., 1997, Vol. 74, páginas 91-100.	1-3,6-9, 11-13,15
X	US 5621118 A (C.W. JONES et al.) 15.04.1997, columna 1, línea 63 - columna 2, línea 20; columna 3, líneas 53-65; columna 4, líneas 23-36; columna 6, líneas 1-10; ejemplo 13; reivindicaciones 21-22.	1-15

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 04.01.2006	Examinador E. Dávila Muro	Página 1/2
--	------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07D 321/00** (2006.01)

**C07D 301/12** (2006.01)

**C07B 33/00** (2006.01)