

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62 879

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.V.1966 (P 114 421)

Pierwszeństwo: 01.VI.1966 Francja

Opublikowano: 5.V.1971

Kl. 12 6, 5/05

MKP C 07 d, 1/08

UKD

Właściciel patentu: Rhône-Poulenc S.A., Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania związków epoksydowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania związków epoksydowych przez utlenienie olefin.

Najczęściej stosowana metoda przemysłowa wytwarzania związków epoksydowych polega na działaniu na związki olefiny nadkwasami, takimi jak kwasy nadmanganowy, nadctowy, nadbenzoesowy (Adams, Organic Reactions VII, p. 378, 433 (1953)). Metoda ta daje dobre wydajności, lecz wymaga kosztownych środków utleniających. Nadto narzuca ona warunki pracy w środowisku kwaśnym, które nie zawsze dają się pogodzić z odpornością substratów.

W celu uniknięcia tych niedogodności zastąpiono organiczne nadtlenokwasy wodoronadtlenkami alkali, lecz tworzenie się związku epoksydowego następuje wówczas tylko bardzo powoli i ze słabą wydajnością. Przykładowo przez utlenianie cykloolefin za pomocą wodoronadtlenku III-rzęd. butylu, BRILL (Journal of Organic Chemistry 29, 710—713 (1964)) uzyskuje się jedynie wydajności 10—30% związku epoksydowego w stosunku do zużytego wodoronadtlenku. W przypadku olefin takich jak propylen, buten, gdy epoksydowanie za pomocą wodoronadtlenków odbywa się w obecności katalitycznych ilości związku molibdenowego, wydajność w stosunku do zastosowanego wodoronadtlenku wynosi 50% (opis patentowy belgijski nr 644.090).

Wreszcie proponowano różne metody utleniania olefin za pomocą powietrza, w fazie gazowej lub

ciekłej, lecz utlenianie olefin w fazie gazowej wymaga podwyższonego ciśnienia, a utlenianiu w fazie ciekłej towarzyszy najczęściej powstawanie glikoli i nienasyconych alkoholi.

Obecnie wykryto, że można wytwarzać z dobrą wydajnością związki epoksydowe ze związków olefinowych, jeżeli zastosować jako środek utleniający trój(nadtlenoorganiczne) borany o wzorze $B(OR)_3$, w którym R oznacza rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub aryloalkilowy. Tworzeniu się pożądanego związku epoksydowego towarzyszy powstawanie estru kwasu borowego, odpowiadającego wprowadzonemu trój(nadtlenoorganicznemu) boranowi.

Sposób według wynalazku można stosować z monoolefinami alifatycznymi, cykloalifatycznymi, aryloalifatycznymi, takimi jak etylen, propylen, buteny, cykloheksen, cyklookten, cykłododecen, styren i z dwuolefinami lub wieloolefinami, jak butadien, izopren, cyklopentadien, cyklooktadien, cykłododekadien, cykłododekatrien. Można utleniać również związki olefinowe zawierające podstawniki nie dające się utlenić, na przykład związki nienasycone, podstawione atomami chlorowca lub grupami alkoksylowymi.

Ilości trój(nadtlenoorganicznego)boranu, wchodzące w grę przy wytwarzaniu związku epoksydowego mogą zmieniać się zależnie od warunków reakcji. Teoretycznie wystarczy, jeżeli 3 mole związku przeznaczonego do epoksydowania podać re-

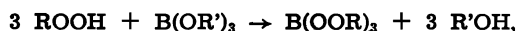
akcji z jednym molem trój(nadtlenoorganicznego) boranu.

Praktycznie stosuje się zawsze nadmiar substancji przeznaczonej do epoksydowania, ponieważ służy ona jako rozcieńczalnik a zwłaszcza jeżeli chodzi o olefinę ciekłą jak na przykład cykloheksen. Nadmiar olefiny odzyskuje się następnie łatwo przez zwykłą destylację. Jeżeli olefina przeznaczona do utleniania znajduje się w stanie gazowym w temperaturze reakcji, to można prowadzić operację pod ciśnieniem gazu obojętnego, wystarczającym do utrzymania olefiny w fazie ciekłej. W przypadku olefin ciekłych reakcja odbywa się pod ciśnieniem normalnym, przez zwykłe ogrzewanie reagentów aż do całkowitego zniknięcia nadtlenoboranu.

Mieszaninę reakcyjną można rozcieńczyć rozcieńczalnikiem obojętnym w stosunku do nadtlenoboranów. Można także stosować rozcieńczalniki, które praktycznie nie są utleniane przez nadtlenoborany w obecności olefiny, to jest ciecze organiczne których szybkość utleniania jest bardzo mała w porównaniu do szybkości epoksydacji olefiny. Można na przykład stosować alkany, takie jak heksan i heptan, cykloalkany, takie jak cykloheksan, węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, chlorobenzen, nitrobenzen, kumen.

Po zakończeniu reakcji związek epoksydowy oddziela się na przykład przez zwykłą destylację, tak samo jak nie przereagowaną olefinę.

Trój(nadtlenoorganiczne)borany, które stosuje się jako środki utleniające są pochodnymi wodoronadtlenków pierwszorzędowych, drugorzędowych lub trzeciorzędowych, alifatycznych, cykloalifatycznych lub aryloalifatycznych. Można je otrzymać korzystnie przez reakcję wodoronadtlenku alkilowego, cykloalkilowego lub aryloalkilowego o wzorze ROOH z estrem kwasu borowego i niższego alkoholu o wzorze B(OR')_3 według reakcji:



przy czym we wzorach tych R' oznacza niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza metyl lub etyl.

W praktyce w celu wytworzenia tych trój(nadtlenoorganicznych)boranów, ogrzewa się łagodnie (ogólnie do temperatury poniżej 90°C) aby nie rozłożyć wodoronadtlenku, i w atmosferze azotu, mieszaninę wodoronadtlenku ROOH i boranu niższego alkilu (zwłaszcza boranu metylu) ewentualnie w środowisku rozcieńczalnika organicznego, oddestylowując alkohol R'OH , w miarę jak wytwarza się w czasie reakcji, w razie potrzeby prowadząc proces przy zmniejszonym ciśnieniu.

Jeżeli pożądané jest, aby prowadzić utlenianie olefiny w obecności rozcieńczalnika, to można korzystnie wytwarzać trój(nadtlenoorganiczny)boran w obecności organicznego rozcieńczalnika.

Nie potrzeba aby trój(nadtlenoorganiczny)boran, przeznaczony do utleniania olefin był produktem czystym. Można stosować nadtlenoboran techniczny, otrzymany na przykład przez działanie boranu metylu na roztwór techniczny wodoronadtlenku, otrzymanego przez utlenienie węgłowodoru RH za pomocą powietrza lub tlenu.

Nadtlenoboran nie powinien zawierać zanieczyszczeń kwaśnych.

Korzystnie można stosować trój(nadtlenocykloheksylo)boran. Jego rozkład w warunkach reakcji następuje szybko. Jest to produkt łatwo dostępny, ponieważ wodoronadtlenek cykloheksylo, który służy do jego wytwarzania jest tanim produktem przemysłowym. Inne trój(nadtlenoorganiczne)borany również nadają się, na przykład trój(nadtleno-1-fenilo-1-metyloetylo)boran i trój(nadtleno-1-feniloetylo)boran.

Przytoczone przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. W kolbie 250 cm^3 , zaopatrzonej w mieszało i chłodnicę zwrotną, i połączonej ze źródłem azotu umieszcza się 81 g cykloheksenu i 8,5 g 84%-owego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu. Reakcja przebiega przez 20 minut w temperaturze otoczenia, po czym ogrzewa się łagodnie pod chłodnicą zwrotną. Po upływie 20 minut ogrzewania, temperatura ustala się na 84°C , po czym kontynuuje się ogrzewanie przez dalszą 1 godzinę. Po ochłodzeniu, masa reakcyjna nie zawiera już wodoronadtlenku. Wówczas dodaje się 5 cm^3 wody i odstawia na okres 30 minut. Wytrąca się kwas borowy i oddziela się go przez odsączenie. Przesącz dekantuje się, a warstwę wodną przemycza 3 razy po 20 cm^3 eteru. Wówczas warstwę eterową łączy się z warstwą z dekantacji. Otrzymany w ten sposób roztwór suszy się nad bezwodnym siarczanem sodowym, po czym wlewa się go do kolby miarowej, i rozcieńcza eterem do objętości 250 cm^3 . Epoksykycloheksan oznacza się za pomocą roztworu 0,1 n kwasu solnego, nasyconego chlorkiem magnezowym (metoda opisana w MITCHELL — Organic Analysis vol. I. p. 134); oznaczona ilość wynosi 5 g, co odpowiada wydajności 84,5% w stosunku do zastosowanego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu.

Przykład II. Prowadząc proces w warunkach podanych w przykładzie I, poddaje się reakcji 81 g cykloheksenu z 12 g 87,8%-owego trój(nadtleno-1-fenilo-1-metyloetylo)boranu. Podczas ogrzewania pod chłodnicą zwrotną temperaturę ustala się na 84°C i utrzymuje się ją w ciągu 5 godzin. Po potraktowaniu masy reakcyjnej jak w przykładzie I, otrzymuje się roztwór w którym oznaczono 4,44 g epoksykycloheksanu. Wydajność: 67% w odniesieniu do zastosowanego nadtlenoboranu.

Przykład III. W autoklawie o pojemności 250 cm^3 umieszcza się 11,3 g 81,2%-owego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu, przedmuchuje azotem, po czym wprowadza 45 g butadienu. Następnie ustala się ciśnienie azotu 20 barów i ogrzewa do temperatury 100°C przez 3 godziny. Po ochłodzeniu dodaje się 100 g chlorobenzenu i odgazowuje. Otrzymany w ten sposób roztwór destyluje się i zbiera 20,8 g frakcji przy temperaturze wrzenia $70-126^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 700 mm Hg w której stwierdzono 4,43 g 3,4-epoksy-1-butenu. Wydajność wynosi 81,7% w odniesieniu do zastosowanego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu.

Przykład IV. Postępując jak w poprzednim przykładzie poddaje się reakcji 12 g trój(nadtleno-

-1-fenylloetylo)boranu o czystości 80%, z 47 g butadienu, zawierającego 0,2 g nitrobenzenu. Pod koniec reakcji zbiera się frakcję 5,6 g przy temperaturze wrzenia 70°—126°C pod ciśnieniem 760 mm Hg, w której oznaczono 2,52 g 3,4-epoksy-1-buteny. Wydajność: 51% w odniesieniu do zastosowanego nadtlenoboranu.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III z 10 g 80%-owego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu i 90 g chlorku allilu, pod ciśnieniem azotu wynoszącym 10 barów i ogrzewa się do temperatury 100°C w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu i odgazowaniu, oznaczono bezpośrednio w masie reakcyjnej 2,41 g epichlorohydryny. Wydajność wynosi 38,4% w odniesieniu do trój(nadtlenocykloheksylo)boranu.

Przykład VI. W autoklawie o pojemności 250 cm³ umieszcza się 5,9 g 81,2%-owego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu. Autoklaw przedmuchuje się azotem, po czym wprowadza 25 g propylenu i pod ciśnieniem azotu 40 barów ogrzewa do temperatury 80°C przez 2 godziny. Po ochłodzeniu autoklawu, wtryskuje się 100 cm³ bezwodnego benzenu i odgazowuje nadmiar propylenu. Analiza masy reakcyjnej wykazała, że 11,7% tlenu z nadtlenku nie przereagowało. Oznaczono bezpośrednio w masie reakcyjnej 1,84 g 1,2-epoksypropanu. Wydajność wynosi 79% w odniesieniu do wprowadzonego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu i 90% w odniesieniu do zużytego nadtlenoboranu.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie poprzednim, 8,1 g 82,7%-owego trój(nadtleno-1-fenylloetylo)boranu poddaje się reakcji z 31 g propylenu. Po ochłodzeniu i dodaniu 75 cm³ bezwodnego benzenu, analiza masy reakcyjnej wykazuje, że 10,3% tlenu z nadtlenku nie przereagowało i że utworzyło się 1,95 g 1,2-epoksypropanu. Wydajność wynosi więc 70,6% w odniesieniu do wprowadzonego nadtlenoboranu i 78,6% w odniesieniu do zużytego nadtlenoboranu.

Przykład VIII: Mieszaninę zawierającą:
14,2 g eteru etylowokrotylowego
23,3 g bezwodnego benzenu
12,34 g trój(nadtlenocykloheksylo)

boranu o stopniu czystości 73,8% ogrzewa się przez 2 godziny do wrzenia w atmosferze azotu.

Po ochłodzeniu analiza masy reakcyjnej wykazała, że 92% trój(nadtlenocykloheksylo)boranu przereagowało dla wytworzenia 6,76 g 1-etoksy-2,3-epoksybutanu, którego identyfikację ustalono za pomocą analizy spektrograficznej masy po destylacji.

Wydajność wynosiła 83% w odniesieniu do zużytego nadtlenoboranu.

Przykład IX. W autoklawie o pojemności 1 litra, wyposażonym w mieszadło wstrząsające, umieszcza się 176 g bezwodnego benzenu i 100,3 g roztworu zawierającego 44,55% wagowych trój(nadtlenocykloheksylo)boranu. Po przedmuchaniu autoklawu azotem wprowadza się 93,5 g propylenu, ogrzewa całość do temperatury 105°C przez 1½ godziny, po czym ochładza i przez odgazowanie odzyskuje nadmiar gazowego propylenu, nie rozpuszczonego. Analiza masy wykazała, że pozostało jeszcze 10,4% zastosowanego nadtlenoboranu.

Przez destylację zbiera się rozpuszczony propylen a następnie 16,55 g tlenku propylenu. Metanoliza pozostałości daje nadto 44,9 g cykloheksanolu i 4,9 g cykloheksanonu.

Uzyskuje się w całości 76,3 g propylenu.

Trój(nadtlenocykloheksylo)boran, stosowany jako substancję wyjściową otrzymuje się przez reakcję ortoboranu metylu z 4%-owym roztworem cykloheksanowym technicznego wodoronadtlenku cykloheksyłu, otrzymanym przez utlenienie powietrzem cykloheksanu i następnie zagęszczenie.

Przykład X. Powtarza się próbę z przykładu IX z tym, że czas reakcji wynosi 2 i ½ godziny. Stwierdzono wówczas, że 96,4% nadtlenoboranu przereagowało i że wydajność tlenku propylenu wynosi 79% w odniesieniu do zastosowanego trój(nadtlenocykloheksylo)boranu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania związków epoksydowych na drodze utleniania olefin, **znamienny tym**, że jako środek utleniający stosuje się nadtlenoboran o wzorze (ROO)₃B, w którym R oznacza rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub aryloalkilowy.