



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.II.1966 (P 113 000)

Pierwszeństwo: 22.II.1965 Włochy

Opublikowano: 21.XII.1970

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f, 5/02

UKD

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób otrzymywania organicznych związków boru

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania organicznych związków boru o bezpośrednim wiązaniu węgiel-bor, o ogólnym wzorze BR_3 , w którym R oznacza rodnik alkilowy, aryłowy, cykloalkilowy lub alkilo-aryłowy.

Znany jest sposób otrzymywania organicznych związków boru na drodze reakcji między odpowiednim związkiem Grignard'a o ogólnym wzorze $RMgX$, w którym R jest rodnikiem alkilowym, aryłowym, cykloalkilowym albo alkiloaryłowym, a X chlorowcem, takim jak chlor, brom lub jod z takimi związkami boru jak BCl_3 , BF_3 , alkiloborany albo związki addycyjne B_2O_3 i halogenków boru lub estrów kwasu ortoborowego.

Związki te otrzymuje się na przykład przez dodanie równomolowych ilości B_2O_3 do $B(OR)_3$ uzyskując $B_3O_3(OR)_3$ zgodnie z reakcją $B_2O_3 + B(OR)_3 \rightarrow B_3O_3(OR)_3$.

Zasadniczy charakter tego sposobu wynika z faktu, że pochodną Grignard'a $RMgX$ otrzymuje się oddzielnie, a dopiero potem wprowadza do reakcji z pochodną boru. Sposób ten jest kłopotliwy i niekorzystny, ponieważ wymaga szczególnie długiego czasu reakcji. Poza tym przy oddzielnym otrzymywaniu pochodnych Grignard'a zużywa się znaczne ilości eteru, którego obecność jest niezbędna, bo od niego zależy przebieg reakcji. Z tego względu należy zachować specjalną ostrożność w związku z łatwopalnością eteru.

Sposób według wynalazku eliminuje wyżej wy-

2

mienione niedogodności. Polega on na tym, że organiczne związki boru o bezpośrednich wiązaniach węgiel-bor otrzymuje się w jednym etapie reakcji, w trakcie której wytwarza się pochodne Grignard'a, które natychmiast reagują z pochodnymi boru, w wyniku czego otrzymuje się związki o wzorze BR_3 , w którym R ma wyżej podane znaczenie.

W sposobie według wynalazku na związek typu RX , w którym R i X mają wyżej podane znaczenie i pochodną boru działa się zawieszoną magnezu w roztworze organicznego węglowodorowego rozpuszczalnika typu alifatycznego jak heptan, oktan, typu aromatycznego jak benzen, lub alkiloaromatycznego jak toluen, ksylen, etylobenzen, dwuetylobenzen, wobec katalitycznych ilości eteru. Reakcje te przeprowadza się w temperaturze 80—150°C.

Związek typu RX mający zastosowanie w sposobie według wynalazku może być wybrany z licznej grupy chlorowcowych pochodnych organicznych. Szczególnie odpowiednie okazały się halogenki alkilowe, aryłowe i cykloalkilowe. Najbardziej korzystne z grupy tych związków są chlorowcowe pochodne alifatycznych węglowodorów o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, zawierające od 2—6 atomów węgla, halogenki cykloheksylowe i takie chlorowcowe pochodne aromatyczne jak chlorobenzen, bromobenzen.

Szczególnie odpowiednie do stosowania w sposobie według wynalazku wymienia się halogenki boru jak BCl_3 , BF_3 , organiczne estry kwasu ortoboro-

wego, jak np. metylo- i etyloborany lub związki addycyjne B_2O_3 z halogenkami boru lub estrami kwasu ortoborowego o wzorze $B_3O_3(OR)_3$.

Zawieszinę magnezu przygotowuje się przez dodatek metalicznego magnezu do obojętnego organicznego węglowodorowego rozpuszczalnika w obecności katalitycznych ilości eteru.

Metaliczny magnez korzystnie, lecz niekoniecznie, aktywuje się dodatkiem małych ilości jodku etylu przed reakcją z mieszaniną składającą się z pochodnej boru i związku RX.

W sposobie według wynalazku eter używa się w bardzo małych ilościach, ponieważ okazało się, że nawet ślady eteru są wystarczające aby zapewnić powstanie ze znaczną wydajnością 50–60% związków typu BR_3 , w których R ma wyżej podane znaczenie. Korzystne wyniki otrzymuje się przy pracy z eterem w takich ilościach, aby stosunek cząsteczkowy eteru do związku typu RX wynosił 0,01–0,5. Najczęściej stosuje się eter etylowy.

Sposobem według wynalazku metaliczny magnez umieszcza się w kolbie w postaci ścinek, eter w katalicznych ilościach oraz węglowodorowy rozpuszczalnik w ilości 100–500 cm³ rozpuszczalnika na gram elementarnego magnezu, po czym otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do 80–100°C, a następnie dodaje się pochodną boru w mieszaninie ze związkiem typu RX. Temperaturę mieszaniny podczas reakcji korzystnie utrzymuje się w granicach 100–120°C przez odpowiednie dodawanie substratów. W wyniku reakcji otrzymuje się organiczny związek boru o bezpośrednim wiązaniu bor-węgiel, który wyodrębnia się ze środowiska reakcyjnego przez oddestylowanie.

Niżej podane przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. 18 g (0,75 mola) metalicznego magnezu w formie ścinek 2,8 gramów (0,037 mola) eteru etylowego (1 ml jodku etylu dodanego w celu uaktywnienia magnezu) oraz 200 ml dwuetylobenzenu umieszcza się w kolbie na 500 ml zaopatrzonej w mieszało, termometr, chłodnicę zwrotną i skraplacz. Mieszaninę przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się do temperatury 100°C i wkrapla się do niej mieszaninę zawierającą 26 g (0,25 mola) metyloboranu i 81,8 (0,75 mola) bromku etylu. Dodatek składników mieszaniny jest tak regulowany, aby reakcja przebiegała w temperaturze 110°C, temperatura jest utrzymywana jako wartość stała podczas okresu czasu do momentu dodania reagentów do utworzenia zawiesziny magnezu w rozpuszczalniku organicznym, oraz w ciągu dalszych 30 minut. W wyniku reakcji otrzymuje się trójetylobor, który wydzielą się przez destylację z mieszaniny reakcyjnej. Trójetylobor otrzymuje się z wydajnością 65% w stosunku do pochodnej boru użytej jako substrat w postaci $B(OCH_3)_3$.

Przykład II–VI. Proces prowadzi się tak jak to opisano w przykładzie I przy użyciu tej samej ilości magnezu, jodku etylu i dwuetylobenzenu i zmiennych ilości eteru etylowego i ortoboranu metylowego i różnych rodzajów halogenków alkilowych. Reakcję przeprowadzono w temperaturze 110°C.

W tablicy I podano wyniki otrzymane w powyższych warunkach.

Tablica I

Przykład	II	III	IV	V	VI
związek boru	rodzaj	$B(OCH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$
	ilość g	26	26	26	36,5
	ilość moli	0,25	0,25	0,25	0,25
eter etylowy	ilość g	2,8	5,6	5,6	11,2
	ilość moli	0,037	0,075	0,075	0,15
halogenek alkilowy	rodzaj	C_2H_5Cl	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5Br
	ilość g	48,5	48,5	81,8	81,8
	ilość moli	0,75	0,75	0,75	0,75
Wydajność	BR_3 w %	52	58	80	86

Z porównania przykładu II z przykładem III i przykładu IV z przykładem VI staje się widoczne, że obniżenie do połowy i tak niewielkich ilości eteru, nie wpływa na obniżenie ostatecznej wydajności związku BR_3 , która jednak jest zależna od innych parametrów takich jak rodzaj zastosowanego halogenku alkilowego (patrz przykład III i IV) i ilość estru kwasu borowego (patrz przykład V i VI) wprowadzonego do reakcji.

Przykład VII. Reakcję prowadzi się w kolbie na 500 ml zaopatrzonej w mieszało, termometr, chłodnicę zwrotną i 2 wkraplacze, z których jeden zaopatrzony jest w płaszcz do ogrzewania gorącą wodą.

18 g 0,75 mola ścinków metalicznego magnezu, 5,6 g 0,075 mola eteru etylowego (1 ml jodku etylu dodano w celu aktywowania magnezu) oraz 125 ml dwuetylobenzenu umieszcza się w wyżej opisanej kolbie.

Następnie mieszaninę przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się do temperatury 100°C, po czym wkrapla z jednego wkraplacza 81,8 g (0,75 mola) bromku etylu, a z drugiego wkraplacza roztwór 5,8 g (0,0835 mola) B_2O_3 i 8,65 g (0,0835 mola) $B(OCH_3)_3$ w dwuetylobenzenu. Roztwór dwuetylobenzenowy utrzymuje się w temperaturze 80°C przez cyrkulację gorącej wody w płaszczu wkraplacza. Dodawanie do zawiesziny magnezu obu substratów C_2H_5Br i mieszaniny $B(OCH_3)_3$ z B_2O_3 odbywa się w przeciągu 3 godzin.

Po zakończeniu dodawania odczynników mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 30 minut w temperaturze 110°C.

Powstały trójetylobor oddzielono przez destylację z mieszaniny reakcyjnej zbierając frakcję wrzącą

między 94–95°C. Trójetylobor otrzymuje się z wydajnością 75% w przeliczeniu na bor zawarty w $B(OCH_3)_3$ jak i w B_2O_3 .

Przykład VIII–XII. Proces prowadzi się, używając te same ilości magnezu, jodku etylu, dwuetylobenzenu i pracując w tym samym zakresie temperatur co w sposobach opisanych w poprzednich przykładach. Stosuje się jednak różne ilości różnych rodzajów estrów kwasu borowego, różne ilości B_2O_3 i różne ilości różnych halogenków alkilowych. Otrzymane wyniki podane są w tablicy 2.

Tablica 2

Przykład	VIII	IX	X	XI	XII
związek boru	rodzaj	$B(OCH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$	$B(OC_2H_5)_3$	$B(OC_2H_5)_3$
	ilość g	8.65	8.65	7.3	7.3
	ilość moli	0.0835	0.0835	0.05	0.0835
B_2O_3	ilość g	5.8	5.8	6.9	6.9
	ilość moli	0.0835	0.0835	0.1	0.0835
eter etylowy	ilość g	11.2	11.2	11.2	11.2
	ilość moli	0.15	0.15	0.15	0.15
halogenek alkilowy	rodzaj	C_2H_5Br	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5Cl
	ilość g	81.8	48.5	81.8	48.5
	ilość moli	0.75	0.75	0.75	0.75
wydajność	Br_3 w %	70	73	72	78

Z porównania powyższych przykładów wynika, że wydajność BR_3 jest uzależniona od rodzaju halogenku alkilowego i rodzaju wyjściowego estru kwasu borowego.

Przykład XIII. 200 ml dwuetylobenzenu, 18 g (0,75 mola) metalicznego magnezu w ścinkach i 11,2 g (0,15 mola) eteru etylowego umieszcza się w kolbie na 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną, rurę przepływową dla gazowego BF_3 i wkraplacz.

Mieszaninę przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się do temperatury 110°C, i powoli wkrapla 81,1 g bromku etylu i jednocześnie wprowadza się za pomocą bełkotki gazowy BF_3 .

Powyższe odczynniki dodaje się w ciągu około 3 godzin, tak aby zachować temperaturę w granicach 110°C.

Trójetylobor oddestylowano z mieszaniny poreakcyjnej z wydajnością 66%.

Przykład porównawczy. Porównawcze badanie przeprowadza się w sposób podany do opisanego w przykładzie III, przy czym reakcję prowadzi się

dwustopniowo w znany sposób najpierw przygotowuje się odczynnik Grignard'a, a następnie działa się na niego metyloboranem. W tym celu 18 g ścinek metalicznego magnezu zawieszono w 200 ml dwuetylobenzenu i dodaje się 1 ml jodku etylu w celu uaktywnienia magnezu. Dodaje się również 5,6 g eteru etylowego (0,075 mola), po czym otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do 100°C. Następnie po kropli dodaje się w ciągu 3 godzin chlorek etylu.

Otrzymuje się chlorek etylomagnezowy z wydajnością 22% w stosunku do użytego magnezu.

W celu uzyskania w tych samych warunkach przy użyciu tych samych odczynników wydajności 70% C_2H_5MgCl należy reakcję prowadzić w zamkniętym naczyniu, przy ciągłym mieszaniu i pod ciśnieniem 5–6 atm.

Na odczynnik Grignard'a działa się 26 g $B(OCH_3)_3$ i otrzymuje się trójetylobor z wydajnością 18%, podczas gdy wydajność produktu końcowego w przykładzie III wynosi 58%.

Przykłady XIV–XVII. Proces prowadzi się w warunkach identycznych jak w przykładzie VII. Pozostałe dane i wyniki reakcji obrazuje niżej podana tablica 3.

Tablica 3

Przykład	XIV	XV	XVI	XVII
boran etylu g	12.2	10.5	8.5	8.5
tlenek boru g	5.8	6.2	6.67	6.67
eter etylowy g	11.2	11.2	11.2	11.2
R (Hal) rodzaj)	C_6H_5Br	C_4H_9Br	$C_6H_{11}Cl$	$C_6H_5CH_2Br$
g	118	106	89	128.5
temperatura °C	150	140	140	160
Produkt BR_3 , w którym R oznacza:	$C_6H_5^*$	C_4H_9	$C_6H_{11}^{**}$	$C_6H_5CH_2^{***}$
Otrzymana wydajność BR_3 w %	65	72	68	67

* C_6H_5 = fenyl

** C_6H_{11} = cykloheksyl

*** $C_6H_5CH_2$ = benzyl

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania organicznych związków boru o bezpośrednim wiązaniu bor-węgiel o ogólnym wzorze BR_3 , w którym R oznacza rodnik alkiłowy o 2–6 atomach węgla, rodnik fenylowy, benzylowy lub cykloheksylowy na drodze reakcji pochodnych Grignard'a ze związkami boru, **znamięny tym**, że reakcję prowadzi się jednostopniowo przez równoczesne wytworzenie pochodnych Grignard'a i poddawanie ich reakcji z pochodnymi boru, przy czym do ogrzanej zawiesiny rozdrobione-

go magnezu w rozpuszczalniku organicznym typu alifatycznego jak heptan, oktan, aromatycznego jak benzen lub alkiloaromatycznego jak toluen, ksylen, etylobenzen, dwuetylobenzen, zawierającej katalityczne ilości eteru wprowadza się równocześnie związek typu RX , w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca takiego jak chlor, jod albo brom, oraz pochodną boru w postaci halogenku boru, estru alkilowego kwasu ortoboro-

wego lub produktu reakcji bezwodnika borowego z wymienionymi wyżej związkami boru, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze $80-150^{\circ}\text{C}$, a korzystnie w temperaturze $100-120^{\circ}\text{C}$, a uzyskany produkt odbiera się na drodze destylacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności eteru, użytego w takiej ilości, aby stosunek molowy eteru do związku RX wynosił $0,01-0,5$.