



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45146

Kl. 12 o, 26/03

Dr Karl Ziegler

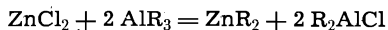
Mülheim, Niemiecka Republika Federalna

Sposób otrzymywania trójalkiloglinu z haloidków dwualkiloglinowych

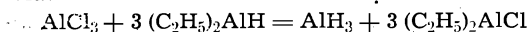
Patent trwa od dnia 12 marca 1960 r.

Pierwszeństwo: 14 marca 1959 r. (Niemiecka Republika Federalna).

Istnieje szereg ważnych technicznie reakcji trójalkiloglinu, w których trójalkiloglin przeprowadza się w jednohaloidki alkiloglinu. Na przykład przy otrzymywaniu alkilocynku z alkiloglinu, tylko jeden alkil z połączenia glinowego przechodzi do związku cynkowego zgodnie z następującym równaniem:

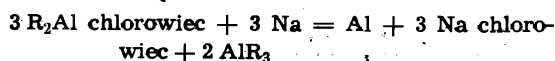


Nie udaje się w żaden sposób doprowadzić do połączenia z cynkiem jeszcze więcej alkili z glinu. Chlorek cynku nie wywiera żadnego działania na chlorek dwualkiloglinowy. Reakcją podobnego rodzaju jego otrzymywanie wodorku glinu względnie zawierających znaczne ilości wodorku glinu produktów stałych, według niemieckiego opisu patentowego nr 1024062, z chloru glinu i wodorku dwuetyloglinowego, przy czym jako produkt uboczny powstaje chlorek dwuetyloglinowy według następującego równania:



Reakcje tego rodzaju mogą być stosowane tylko wtedy ze szczególną korzyścią gospodarczą, gdy istnieją widoki zastosowania odpadkowego haloidku dwualkiloglinowego. O ile nie ma on w równej mierze zbytu jak główne produkty metody, na przykład alkilocynk lub woderek glinu, wartość tej metody jest mała. W związku z tym, jak również z niektórymi innymi zależnościami, występuje zagadnienie przekształcenia haloidków dwualkiloglinowych w prosty sposób na trójalkiloglin. Również w wyżej podanym drugim przypadku ważne jest, że trójalkiloglin daje się przekształcać bez trudności ponownie w woderek dwualkiloglinowy, podczas gdy nie jest to możliwe z haloidkami dwualkiloglinowymi.

Ta regeneracja trójalkiloglinu z jednohaloidków dwualkiloglinowych jest przez to możliwa, że jednohaloidki dwualkiloglinowe traktuje się na gorąco stopionym sodem. Zachodzi wtedy ogólnie biorąc następująca reakcja:



Taka regeneracja nie bardzo jest do przyjęcia: jest ona ponadto związana z zapotrzebowaniem sodu metalicznego i prócz tego glin wytrąca się w bardzo trudnej do zużytkowania postaci proszku, zmieszanego z haloidkiem sodowym. Związane z glinem w haloidku alkiloglinowym grupy alkilowe, naturalnie o ile nie zachodzi rozkład, są odzyskiwane w postaci trójalkiloglinu.

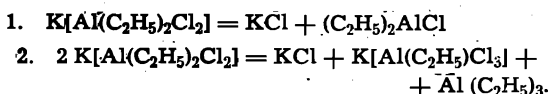
Wynalazek dotyczy nowego sposobu przekształcenia haloidków dwualkiloglinowych w trójalkiloglin, przy czym wprawdzie nie wszystkie związane z glinem grupy alkilowe są po reakcji do dyspozycji, lecz tylko $3/4$ z nich z drugiej jednak strony nie stosuje się wcale metalicznego sodu, szczególnie o ile zamiast niego, jako substancję pomocniczą, stosuje się haloidek potasowy. Jako drugi produkt procesu otrzymuje się przy tym z haloidków jednoalkiloglinowych związki kompleksowe haloidku potasowego.

Zgodnie z wynalazkiem trójalkiloglin otrzymuje się z haloidków dwualkiloglinowych przez przeprowadzenie ich w znany sposób przez ogrzewanie z haloidkiem potasowym w związki kompleksowe, te przez ogrzewanie w wyższych temperaturach pod próżnią rozszczepia się w taki sposób, że obok pozostałości złożonej z haloidku potasowego i związków kompleksowych haloidku potasowego z haloidkiem jednoalkiloglinowym oddestylowuje się mieszaninę złożoną z trójalkiloglinu i haloidku dwualkiloglinowego, mieszaninę tę traktuje się następnie haloidkiem potasowym i z rozdzielającego się na warstwy produktu reakcji, górną warstwę składającą się z trójalkiloglinu, wydziela się na przykład przez destylację podczas gdy warstwę dolną, składającą się ze związku kompleksowego haloidku potasu i haloidku dwualkiloglinowego ponownie poddaje się rozszczepieniu.

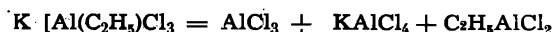
Wynalazek łatwo objaśnić na prostym przykładzie związku ctylowego: gdy chlorek dwuetyloglinowy ogrzewa się do temperatury 100–120°C z jedną cząsteczką chlorku potasowego, powstaje wówczas ciekły stop związku kompleksowego $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$. Następnie ten związek kompleksowy ogrzewa się w próżni do temperatury 180–200°C, oddestylowuje się przy tym mieszaninę o składzie około 80% trójetyloglinu i około 40% jednochlorku dwuetyloglinowego. Traktując ją ponownie na gorąco cząsteczką chlorku potasowego, licząc na wprowadzony jednochlerek, rozdziela się ona na dwie warstwy,

z których górna jest czystym trójetyloglinem. Odciąga się ją w stanie ciekłym lub oddestylowuje pod próżnią w temperaturze około 100°C. Pozostałość może być bez przeszkód użyta do ponownego rozszczepienia.

Związki kompleksowe haloidku potasowego z haloidkiem dwualkiloglinowym są znane. Proponowano również rozszczepiać te związki kompleksowe przez ogrzewanie w próżni. Można przypuszczać, że powstawanie związków kompleksowych zostaje przy tym cofnięte, mianowicie ponownie tworzą się haloidek potasu i haloidek dwualkiloglinowy (niemiecki opis patentowy nr 961537, strona 3, wiersze 81–100). To przypuszczenie potwierdza się w ten sposób, że tworzenie i rozszczepianie związków kompleksowych nie można wykorzystać do otrzymywania trójalkiloglinu. Okazuje się jednak, że w czasie destylacji próżniowej dwuchlorku dwuetyloglinopotasowego zachodzą obok siebie dwie następujące reakcje:



Z pozostałości po rozszczepieniu można przez ekstrakcję odpowiednimi rozpuszczalnikami, jak węglowodory aromatyczne, ewentualnie chlorowcowane, na przykład benzen, toluen, ksylen lub chlorobenzen, uzyskać bez trudności związek kompleksowy $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3]$, który jako taki nie ma żadnego zastosowania, z którego jednak, również na drodze reakcji z haloidkiem glinowym, można zgodnie z następującym równaniem otrzymać wolne dwuhaloidki jednoalkiloglinowe:



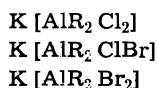
Ponieważ również te dwuhaloidki jednoalkiloglinowe mają znaczenie jako na przykład modyfikowane katalizatory reakcji Friedel Crafts'a, sposób według wynalazku uzupełnia inne już znane reakcje z dziedziny organicznych związków glinu w szerokim zakresie możliwych wariantów i pozwala na wprowadzenie związków glinocorganicznych jako środka pomocniczego do syntezy w sposób bardziej dogodny, niż to było dotychczas możliwe.

O ile w sposobie według wynalazku jest mowa o chlorowcach i związkach chlorowcowych, rozumie się przez nie chlor i brom. Z fluorkami dwualkiloglinowymi rozkład związku kompleksowego dwualkilofluorku przebiega w inny sposób. Z drugiej strony jodki dwualkiloglinowe

nie tworzą związków kompleksowych z jodkiem potasu i mogą one zresztą bez przedstawionego tutaj sposobu ulegać dysproporcjonowaniu na trójkilogramlin i jodek glinowy, tak że w tym przypadku sposób według wynalazku nie ma żadnego znaczenia.

Stosowanie bromków dwualkiloglinowych w sposobie według wynalazku jest ograniczone, ponieważ z jednej strony przy rozszczepianiu dwubromku dwualkiloglinopotasowego w destylacji obok dużej ilości bromku dwualkiloglinowego występuje stosunkowo mało trójkiloglinu, z drugiej strony związki kompleksowe bromku potasowego mogą istnieć tylko w początkowych członach szeregu homologicznego bromku dwualkiloglinowego. Jednakże możliwość przemiany najmniejszej ilości niższych bromków dwualkiloglinowych w trójkiloglin (obok odpowiedniej części trójhaleidku potasowoglinowego) posiada znaczenie techniczne, ponieważ tak otrzymane mieszaniny jednobromków dwualkiloglinowych z małą ilością trójkiloglinu są bez trudności stosowane w toku procesu według belgijskiego patentu nr 575992, podczas gdy dla bromków dwualkiloglinowych nie ma to bezpośredniego znaczenia. Według sposobu opisanego w patencie belgijskim, zawierające chlorowec związki organiczne, na przykład haleidki dwualkiloglinowe, łączy się z olefinami w obecności na przykład trójkiloglinu.

Jako szczególnie korzystny okazał się sposób do takich związków kompleksowych, które zawierają brom obok chloru. Tego rodzaju związki kompleksowe mogą być ogólnie określone jako $K[AlR_2XY]$, gdzie X i Y albo oba, oznaczają chlor albo brom. X i Y mogą być również różne, jest wtedy oczywiste, że mogą dawać 3 jednolite typy związków kompleksowych tego rodzaju, mianowicie:



Należy jednak przypuszczać, że obok tych jednolitych typów związków możliwe są jeszcze mieszaniny najprzeróżniejszych rodzajów, które określić można ogólnym symbolem



gdzie n może posiadać wszystkie, również wartości ułamkowe, pomiędzy 0 i 2. Szczególna korzyść z zastosowania takich mieszanin pole-

ga na tym, że zgodnie z wynalazkiem rozkład przy destylacji zachodzi zasadniczo łatwiej niż związków, które zawierają chlor, co z drugiej strony prowadzi jednak również do produktów, które zawierają mniej trójkiloglinu, niż dają ich ze siebie kompleksy zawierające brom.

Przykład I. 195 g dwuchorku dwuetyloglinopotasowego ogrzewa się w atmosferze azotu w kolbie o pojemności 500 ml na łaźni olejowej w temperaturze 200°C. Następnie w kolbie zaopatrzony w chłodnicę i odbieralnik wytwarza się próżnię. W temperaturze pary około 55°C zaczyna się destylacja, która przy dobrej próżni (0,01 Torra) osiąga ostatecznie temperaturę 68°C i po 6–8 godzinach jest całkowicie zakończona. Destylat zawiera 11,8% chloru, co odpowiada składowi 40% jednochorku dwuetyloglinowego i 60% trójetiloglinu. Do destylatu dodaje się 19 g suchego chloru potasu i ogrzewa się, aż do całkowitego zaniku chloru potasu i utworzenia się dwóch nie miesających się warstw. Następnie oddestylowuje się trójetiloglin w temperaturze łaźni 100°C pod ciśnieniem 1 Torr. 48 g pozostałości z tej destylacji dodaje się najlepiej przy powtórzeniu procesu, do następnej partii poddawanej rozszczepieniu.

Pozostałość po pierwszej destylacji po ochłodzeniu została. Poddaje się ją ekstrakcji bez dostępu powietrza w aparacie ekstrakcyjnym Soxhletta za pomocą wysuszonego i odpowiedzianego benzenu. W gilzie ekstrakcyjnej pozostaje 46 g chloru potasu, w kolbie ekstrakcyjnej po odpędzeniu benzenu 75 g trójkchloru metyloglinopotasowego. Jest on krystaliczną masą o temperaturze topnienia 118°C. Chcąc uzyskać z niego chlorek jednoetyloglinowy dodaje się po odpędzeniu benzenu 50 g chloru glinu i ogrzewa się mieszając. Ponownie tworzą się dwie warstwy, z których górna jest żądanym dwuchorkiem jednoetyloglinowym. Można go łatwo oddestylować pod próżnią od warstwy chloru potasowoglinowego (temperatura wrzenia 128°C/10 mm) lub oddzielić w stanie ciekłym. Temperatura topnienia 32°C.

Przykład II. 165 g jednobromku dwuetyloglinowego stapia się bez dostępu powietrza razem ze 119 g bromu potasowego i następnie ogrzewa się stop jak opisano w przykładzie I pod próżnią (0,2 Torr) na łaźni olejowej w temperaturze 140°C. W temperaturze 50–52°C prze-

bromku dwuetyloglinowego. Przez staranną destylację próżniową na kolumnie wypełnionej spiralkami szklanymi daje się jeszcze uzyskać z tej mieszaniny tylko 16 g trójetyloglinu o małej zawartości bromu obok 83 g jednobromku dwuetyloglinowego. Temperatury wrzenia obu substancji są następujące:

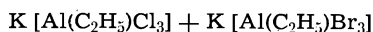
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 118–119°C; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$: 140°C, obie

temperatury wrzenia przy ciśnieniu 50 Torr. Otrzymany jako pozostałość z tej destylacji bromek dwuetyloglinowy dodaje się ponownie do pozostałości z pierwszej destylacji i powtarza się cały proces. W ten sposób można jeszcze uzyskać dalsze ilości trójetyloglinu i w pozostałości po destylacji znajduje się tak dużo trójbromku etyloglinopotasowego obok bromku potasu, że teraz można z korzyścią przeprowadzić destylację podaną w przykładzie I. Temperatura topnienia trójbromku etyloglinopotasowego wynosi 65°C.

Przykład III. Mieszaninę 120,5 g chlorku dwuetyloglinowego i 119 g bromku potasu lub mieszaninę 165 g bromku dwuetyloglinowego i 74,5 g chlorku potasu ogrzewa się przede wszystkim na łaźni olejowej w temperaturze 120°C aż do powstania jednorodnego stopu i następnie destyluje się w próżni przy podwyższeniu temperatury łaźni olejowej do 140°C. W przeciągu 2 godzin przedestylowuje 89 g o zawartości 11,5 g bromu i 18,6 g chloru. Stąd oblicza się skład tego destylatu jak następuje: 14% trójetyloglinu, 62,5% chlorku dwuetyloglinowego i 23,5% bromku dwuetyloglinowego. Destylat nadaje się doskonale do odbudowy wyższych związków glinu według belgijskiego patentu nr 575992, podczas gdy początkowy haloidek tej reakcji nie daje.

Przykład IV. 120 g jednochlorku dwuetyloglinowego, 30 g chlorku potasu i 60 g bromku potasu stapia się razem w temperaturze 120°C i następnie destyluje się w próżni pod ciśnieniem 3 Torr. W przeciągu 2 godzin przedestylowuje 66 g. Destylat zawiera 20% chloru i 2,8 g bromu. Stąd oblicza się następujący skład: 26,2% trójetyloglinu, 68% jednochlorku dwuetyloglinowego i 5,8% jednobromku dwuetyloglinowego. Porównanie przebiegu próby w tym przykładzie z przykładem I wskazuje na duże ułatwienie rozszczepiania na skutek obecności bromu. Rozszczepienie przebiega zasadniczo szybciej i w niższej temperaturze niż w przykładzie I. Destylat odpowiednic z przykładem I można ponownie przerabiać na czysty trójetylo-

glin. Z pozostałości z pierwszej destylacji otrzymuje się przez ekstrakcję półstałą mieszaninę soli kompleksowych



Przykład V. 148 g jednochlorku dwupropyloglinowego i 74,5 g chlorku potasu stapia się razem w temperaturze 120°C, jak opisano w wyżej podanych przykładach, aż do otrzymania klarownego stopu. Następnie ogrzewa się pod ciśnieniem 10^{-3} Torr w temperaturze 160°C, później w temperaturze 200°C, przy czym w ciągu 8 godzin przechodzi 92 g destylatu. Destylat zawiera 9,8% chloru. Stąd otrzymuje się skład: 41% trójpropyloglinu i 59% jednochlorku dwupropyloglinowego.

Przykład VI. 251 g dwuchlorku dwu-n-butyloglino-potasowego, który otrzymuje się przez stapianie 74,5 g chlorku potasu i 198 g jednochlorku dwu-n-butyloglinowego, miesza się w kolbie destylacyjnej z mieszałem magnetycznym w temperaturze łaźni olejowej 150°C. Kolba destylacyjna jest zaopatrzona w odbieralnik i podłączona do pompy olejowej. Z aparatury destylacyjnej usuwa się powietrze. W temperaturze parowania około 86°C i pod ciśnieniem 10^{-3} Torr przechodzi w ciągu 5 godzin 89 g bezbarwnego destylatu, który kondensuje się w odbieralniku. Przez zwiększenie szybkości mieszania i podwyższenie temperatury łaźni olejowej do ponad 200°C udaje się przyspieszyć destylację. Pozostałość krzepnie po ochłodzeniu. Składa się ona z KCl , $\text{K}[\text{Al}(\text{n-butylo})_2\text{Cl}_3]$ i nie rozszczepionego $\text{K}[\text{Al}(\text{n-butylo})_2\text{Cl}_3]$. Destylat jest bardzo aktywny, zawiera on 9,05% chloru, co odpowiada składowi 55% trój-n-butyloglinu i 45% jednochlorku dwu-n-butyloglinowego. Za pomocą etylenu udaje się odbudowa do wyższych glincalkili (porównaj belgijski opis patentowy nr 575992).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania trójalkiloglinu z haloidek dwualkiloglinowych, znamienny tym, że haloidek dwualkiloglinowe przeprowadza się w znany sposób przez ogrzewanie z haloidek potasu w połączenia kompleksowe, które przez ogrzewanie w wyższej temperaturze pod próżnią rozszczepia się na haloidek potasu, związek kompleksowy haloidek potasu i haloidek jednalkiloglinowego, stanowiących pozostałość oraz mieszaninę trójalkiloglinu i haloidek dwualkiloglinowego, którą oddestylowuje się, mieszaninę tę traktuje się

haloidkiem potasu i z rozdzielonego na warstwy produktu reakcji, warstwę górną składającą się z trójkiloglinu wydziela się na przykład przez destylację, podczas gdy dolną warstwę składającą się ze związku kompleksowego haloidku potasowego i haloidku dwualkiloglinowego, doprowadza się ponownie do rozszczepienia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że z pozostałości po rozszczepieniu za pomocą odpowiednich rozpuszczalników, jak aromatyczne węglowodory, na przykład benzen, ekstrahuje się związek kompleksowy haloidku potasu z dwuhaloidkiem jednoalkiloglinowym.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że związek kompleksowy haloidku potasu z haloidkiem jednoalkiloglinowym przeprowadza się za pomocą haloidku glinowego w wolny haloidek jednoalkiloglinowy.

4. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że stosuje się mieszaninę chlorków i bromków dwualkiloglinowych lub chlorek dwualkiloglinowy łączy się z bromkiem potasu względnie bromek dwualkiloglinowy z chlorem potasu.

Dr Karl Ziegler

Zastępca: dr Andrzej Au,
rzecznik patentowy