



N° 881.874

Classif. Internat.: C07F/C07C

Mis en lecture le:

22-08-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 22 février 1980 à 15 h. 30*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, à Berlin et à Bergkamen, (Allemagne)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Composés dialkyl-magnésiens et solutions de composés de ce genre dans des hydrocarbures,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées en Allemagne (République Fédérale) le 23 février 1979, n° P 29 07 025.5 et le 12 octobre 1979, n° P 29 43 357.6

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 22 août 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPÊTEUR

1786.117

0010793 73.057

1

Cas : P 2167.00

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une
demande de

BREVET D'INVENTION

- - -

PAR

Société dite : SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT

Ayant son siège social : Müllerstrasse 170/178, BERLIN 65
République Fédérale d'Allemagne

et à : Waldstrasse 14, 4619 BERGKAMEN,
République Fédérale d'Allemagne

POUR : Composés dialkyl-magnésiens et solutions de composés
de ce genre dans des hydrocarbures.

- - - - -

Convention Internationale eu égard des demandes de brevet
déposées en REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE le 23 FEVRIER 1979.

sous le N° P 29 07 025.5 et 12 octobre 1979, sous le N°

P 29 43 357.6

- - - - -

Des solutions de composés dialkyl-magnésiens dans des hydrocarbures et leur préparation sont décrites dans les brevets britanniques N^{OS} 955.806 et 1.003.551 ainsi que dans le brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 2.027.327. Les composés dialkyl-magnésiens se préparent par réaction du magnésium et d'halogénures d'alkyles en présence de composés de l'aluminium. Les dialkyl-magnésiens qui sont solubles dans des hydrocarbures sont des dialkyl-magnésiums complexés par des composés alkyl-aluminiques, la teneur en aluminium étant fonction de la quantité mise en jeu.

Or, les présents inventeurs ont trouvé d'intéressants composés dialkyl-magnésiens, en l'espèce des dialkyl-magnésiens contenant des radicaux n-butyles et n-octyles dans un rapport molaire des premiers aux seconds compris entre 1 : 1 et 9 : 1, de préférence égal à 3 : 1, ainsi que des solutions de ces composés dans des hydrocarbures, les dialkyl-magnésiens en question étant préparés par réaction du magnésium avec le chlorure de butyle et le chlorure d'octyle en présence d'organo-aluminates complexes.

Ces composés et ces solutions constituent l'objet de la présente invention.

On prépare les composés butyl-octyl-magnésiens conformes à l'invention en faisant réagir le magnésium avec le chlorure de butyle et le chlorure d'octyle, mis en jeu dans les proportions appropriées, en présence d'organo-aluminates complexes.

Les organo-aluminates complexes seront par exemple des composés répondant à l'une ou à l'autre des formules générales (Ia) et (Ib) :



ou



dans lesquelles :

- M^I représente un métal du premier groupe principal,
 M^{II} représente un métal du deuxième groupe principal,
 R représente un radical alkyle contenant de 1 à 18
 5 atomes de carbone, éventuellement ramifié, les
 radicaux R, lorsqu'il y en a plusieurs dans la
 même molécule, pouvant être identiques ou diffé-
 rents,
 X représente un radical halogène ou hydrogène,
 a désigne un nombre égal à 1 ou à 2,
 10 b désigne un nombre pouvant aller de 1 à $(3a + 1)$,
 c désigne un nombre égal à $(3a + 1) - b$,
 d désigne un nombre de 1 à 4,
 e désigne un nombre égal à $(6 + 2d) - f$ et
 f désigne un nombre égal à 0, à 1 ou à 2.

15

Les organo-aluminates complexes sont ajoutés au
 mélange réactionnel, avant la réaction, en des proportions
 comprises entre 0,25 et 2 % en moles, de préférence entre
 0,3 et 1,3 % en moles, par rapport au magnésium mis en jeu.

20

On obtient des résultats particulièrement bons en
 utilisant, pour la réaction, de la poudre de magnésium
 qui a été broyée en présence des complexes utilisés pour la
 réaction conformément à l'invention. Il suffit que les
 complexes soient ajoutés en une quantité suffisante avant le
 25 broyage au magnésium à utiliser. Il n'est plus nécessaire
 de procéder par la suite à une nouvelle addition du complexe
 avant la réaction elle-même. Le broyage n'a cependant aucune
 influence sur la nature et la composition des composés
 butyl-octyl-magnésiens préparés ou sur les solutions confec-
 30 tionnées par ce procédé. Les hydrocarbures qui peuvent
 être utilisés comme solvants inertes dans la réaction sont
 plus particulièrement des hydrocarbures saturés, tels que
 l'hexane, l'heptane, le méthyl-cyclohexane ainsi que des
 fractions d'essence. La quantité de solvant mise en jeu
 35 représente ordinairement de 0,5 à 30 fois le poids du
 magnésium à faire réagir.

La réaction est habituellement effectuée sous la pression normale bien qu'il soit parfaitement possible également d'opérer sous des pressions supérieures ou inférieures. La température réactionnelle, qui dépend du solvant, sera
5 approximativement comprise entre 80 et 150°C, de préférence entre 90 et 120°C.

La tendance à la cristallisation, qui est une propriété gênante pour les opérations industrielles, est faible dans le cas du butyl-octyl-magnésium conforme à l'in-
10 vention, ce qui constitue un avantage que n'ont pas les composés dialkyl-magnésiens bien définis et les alkyl-magnésiums mixtes que l'on connaissait jusqu'à présent, tels que le butyl-sec-butyl-magnésium. C'est ainsi qu'une solution à 30 % (en poids) de butyl-sec-butyl-magnésium
15 dans de l'hexane donne naissance à des cristaux de dialkyl-magnésium qui s'enflamment spontanément à l'air. Les solutions de butyl-octyl-magnésium dans des hydrocarbures, même dans des hydrocarbures saturés non cycliques, préparées par réaction du magnésium avec le chlorure de butyle et le
20 chlorure d'octyle en présence de composés organo-aluminiques, se signalent par une stabilité particulièrement grande, par une moindre tendance à l'auto-inflammation et par un grand pouvoir d'absorption à l'égard de corps à dissoudre.

Même lorsque les teneurs en dialkyl-magnésium des
25 solutions dans l'hexane sont nettement supérieures à 30 % en poids on n'observe pas de précipitation de butyl-octyl-magnésium.

Mode opératoire général

On place le solvant sous un gaz inerte (par exemple
30 argon ou azote) dans un récipient réactionnel équipé d'un chauffage extérieur, d'un dispositif d'agitation, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'un dispositif d'alimentation continue dosée. On introduit, tout en agitant, le magnésium à faire réagir, puis on ajoute le complexe. Au
35 cours de cette opération les corps solides n'ont pas tendance à former des grumeaux. Si l'on doit effectuer un broyage il est bon de transvaser cette suspension dans

le broyeur, de broyer et de la renvoyer au réacteur. Après avoir chauffé à au moins 90°C (sauf indication contraire on opère entre 105 et 115°C dans les exemples ci-dessous) on commence à faire arriver en continu le mélange des chlorures d'alkyles ou les chlorures d'alkyles, éventuellement successivement.

La vitesse d'addition est réglée en fonction des possibilités d'apport de chaleur. Dans les exemples suivants on fait arriver le chlorure d'alkyle en deux heures environ.

10 Pour des raisons de sécurité on continue à faire réagir pendant encore environ une heure.

Lorsqu'on a fini d'introduire tous les corps on peut accélérer la sédimentation de la matière solide, par exemple par décantation ou par centrifugeage ; on peut également avoir recours à la filtration. Dans les exemples

15 suivants on a choisi le centrifugeage.

Dans les exemples suivants la matière solide est lavée deux fois.

Sur la solution principale et sur la solution provenant de la réunion des différentes solutions de lavage on dose le magnésium, l'ion chlorure et les éléments étrangers, par des méthodes connues.

20

(voir tableau pages suivantes)

EXEMPLES

N° de l'ex.	Corps mis en jeu	Produit réactionnel
5 10 15 20 25 30 35	1 1 mole de poudre de Mg (grains inférieurs à 150 µm) 0,75 mole de chlorure de butyle 0,25 mole de chlorure d'octyle 225 g d'isononane (ébullition : 115-140°C) 4,68 millimoles de $Mg_4[Al_2Bu_{12}Oc_2]$	Solution principale (SP) : 231 g 3,20 % en poids de Mg ; 0,14 % de Cl ; 0,09 % d'Al Solution de lavage (SL) : 334 g 0,56 % de Mg ; 0,01 % d'Al ; teneur en chlore inférieure au seuil mesurable Rendement en R_2Mg^* : 76 % en $Bu_{1,5}Oc_{0,5}Mg$ Analyse : 71,68 % de C ; 13,14 % d'H ; 13,91 % de Mg ; 0,87 % de Cl ; 0,39 % d'Al
20 25 30 35	2 1 mole de magnésium en tournure (1-3 mm x 2 mm x 0,04 mm) broyé dans 225 g d'isononane avec 4,68 millimoles de $Mg_4[Al_2Bu_{12}Oc_2]$ Réaction du produit broyé avec : 0,75 mole de chlorure de butyle et 0,25 mole de chlorure d'octyle.	SP : 237 g 3,19 % en poids de Mg ; 0,09 % de Cl ; 0,08 % d'Al SL : 280 g 0,60 % de Mg ; 0,01 % d'Al ; teneur en Cl inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 76 % en $Bu_{1,5}Oc_{0,5}Mg$ Analyse : 71,89 % de C ; 13,18 % d'H ; 14,10 % de Mg ; 0,45 % de Cl ; 0,38 % d'Al Remarque : si l'on n'effectue pas le broyage à l'exemple 2 il n'y a pas de magnésium actif dans la solution finale

N° de l'ex.	Corps mis en jeu	Produit réactionnel
5 9 10	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 4,38 millimoles de $Mg_2[Al_2Bu_9Oc]$	SP : 230 g 3,19 % en poids de Mg ; 0,09 % de Cl ; 0,09 % d'Al SL : 290 g 0,61 % de Mg ; moins de 0,01 % d'Al ; teneur en chlore inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 75 % en $Bu_{1,5}Oc_{0,5}Mg$
15 10 20	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 4,37 millimoles de $Mg[Al_2Bu_7Oc]$	SP : 229 g 3,035 % en poids de Mg ; 0,13 % de Cl ; 0,09 % d'Al SL : 334 g 0,56 % de Mg ; 0,01 % d'Al ; teneur en Cl inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg : 72,5 %.
25 11 30	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 4,38 millimoles de $Mg_2[Al_2Et_6Bu_3Oc]$	SP : 240 g 3,04 % en poids de Mg ; 0,11 % de Cl ; 0,09 % d'Al SL : 349 g 0,56 % de Mg ; 0,01 % d'Al ; teneur en Cl inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 76 %.
35 12	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 8,75 millimoles de $Na[AlH_2Et_2]$ Solvant : 180 g d'heptane	SP : 216 g 3,03 % en poids de Mg ; 0,09 % de Cl ; 0,10 % d'Al SL : 306 g 0,65 % de Mg teneurs en Al et en Cl inférieures aux seuils de mesure Rendement en R_2Mg^* : 70,2 %

N° de l'ex.	Corps mis en jeu	Produit réactionnel
5 13 10	Comme à l'exemple 5 mais avec, comme complexe, 8,75 millimoles de $\text{Na}(\text{AlEt}_4)$	SP : 278 g 2,60 % en poids de Mg ; 0,1% de Cl ; 0,08% d'Al SL : 321 g 0,55 % de Mg ; moins de 0,01 % d'Al ; teneur en Cl inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 74 %.
15 14	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 8,5 millimoles de $\text{Li}(\text{AlEt}_3\text{Bu})$	SP : 237 g 2,96 % en poids de Mg ; 0,07 % de Cl ; 0,08% d'Al SL : 286 g 0,69 % de Mg ; 0,01% d'Al ; teneur en chlore inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 74 %
20 15 25	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 4,375 millimoles de $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]$ Solvant : 180 g de n-octane	SP : 214 g 3,12 % en poids de Mg ; 0,12 % de Cl ; 0,1 % d'Al SL : 284 g 0,71 % de Mg ; teneurs en Al et en Cl inférieures aux seuils de mesure Rendement en R_2Mg^* : 71,4 %
30 16 35	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 8,75 millimoles de $\text{Li}[\text{Al n-Oc}_3 \text{ n-Bu}]$	SP : 231 g 3,03 % en poids de Mg ; 0,09 % de Cl ; 0,09% d'Al SL : 309 g 0,65 % de Mg ; 0,01 % d'Al ; teneur en Cl inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 74,1 %

N° de l'ex.	Corps mis en jeu	Produit réactionnel
5 17	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 8,75 millimoles de $\text{Na}[\text{AlEtCl}_3]$	SP : 235,5 g 2,74 % en poids de Mg ; 0,11 % de Cl; 0,08% d'Al SL : 357 g 0,56 % de Mg; 0,01 % d'Al; teneur en Cl inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 69,5 %
10 15 18	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, un mélange de 4,375 millimoles de $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ et de 4,375 millimoles de $\text{Li}[\text{Al n-OC}_3\text{n-Bu}]$	SP : 250 g 2,80 % en poids de Mg ; 0,1 % de Cl; 0,09% d'Al SL : 333 g 0,64 % de Mg ; teneurs en Al et en Cl inférieures aux seuils de mesure Rendement en R_2Mg^* : 75 %
20 25 19	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 4,3 millimoles de $\text{Mg}_2[\text{Al}_2 \text{i-Bu}_4 \text{n-Bu}_3\text{OCH}_2]$	SP : 234 g 3,09 % en poids de Mg ; 0,11 % de Cl; 0,08% d'Al SL : 355 g 0,57 % de Mg; 0,01% d'Al; teneur en Cl inférieure au seuil de mesure Rendement en R_2Mg^* : 76 %
30 20	Comme à l'exemple 1 mais avec, comme complexe, 4,37 millimoles de $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Et}_8)$	SP : 210 g 3,07 % en poids de Mg ; 0,09 % de Cl; 0,08% d'Al SL : 310 g 0,67 % de Mg teneurs en Cl et en Al inférieures aux seuils de mesure Rendement en R_2Mg^* : 70,1%

35 * Rendement total en dialkyl-magnésium par rapport au magnésium mis en jeu.

REVENDECATIONS

1 - Composés dialkyl-magnésiens à radicaux n-butyles et n-octyles, dont le rapport molaire butyle/octyle est compris entre 1 : 1 et 9 : 1.

5 2 - Composés dialkyl-magnésiens selon la revendication 1 dont le rapport molaire butyle/octyle est égal à 3 : 1.

10 3 - Solutions de composés dialkyl-magnésiens à radicaux n-butyles et n-octyles dont le rapport molaire butyle/octyle est compris entre 1 : 1 et 9 : 1, dans des hydrocarbures, solutions qui ont été préparées par réaction du magnésium avec le chlorure de butyle et le chlorure d'octyle en présence d'organo-aluminates complexes.

15 4 - Solutions de composés dialkyl-magnésiens dont le rapport molaire butyle/octyle est égal à 3 : 1, dans des hydrocarbures, solutions qui ont été préparées par réaction du magnésium avec le chlorure de butyle et le chlorure d'octyle en présence d'organo-aluminates complexes.

BRUXELLES, le 22 février 1980
P. Pon. de SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT
P. Pon. du Bureau GEVERS
société anonyme