

20 października 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



CO71 7/24
BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3917.

Kl. 12 o 26.

Standard Development Company
(New York, New York, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób otrzymywania metalo-organicznych połączeń.

Zgłoszono 4 kwietnia 1924 r.

Udzielono 13 stycznia 1926 r.

Pierwszeństwo: 13 kwietnia 1923 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Niniejszy wynalazek dotyczy preparowania związków metalo-alkylowych, takich, jak: etylowe, metylowe i t. p. związki ołowiu, cyny i t. p. metali.

Dotychczas metody preparowania tych związków oparte były wyłącznie na używaniu jodków alkylowych lub odczynników Grignarda etc. i odznaczały się dużymi kosztami, niepewnymi wydajnościami i były związane z różnymi innymi trudnościami.

Oddawna był znany sposób ogrzewania cyny lub ołowiu z jodkiem etylu w zatopionych rurach szklanych (Cahours et Riche, Compt. Rend. 36 1002; Frankland, Phil. Trans. 142, 417). Metoda ta nie jest zbyt pomyslna, gdyż metal nie dość uzdolniony do reakcji i metody tu opracowane nie dały się zastosować w praktyce.

W dalszych doświadczeniach, opisanych w literaturze, stosowano ogrzewanie stopu cyny, ołowiu i sodu z jodkiem alkylu do temperatury wrzenia jodku pod chłodnicą zwrotną, w celu uniknięcia strat wrzącego jodku alkylu (Lowig, Annalen d. Chem. 84, 308; Lowig, Jour. Prak. Chem. 60, 304; Klippel, Jour. Prak. Chem. 81, 287; Ladenburg, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 75, 78) i chemicy uważali, że jodek alkylu szczególnie nadaje się do reakcji tego typu.

Zasady tu wyłuszczone też nie znalazły zastosowania w praktyce, gdyż reakcja nie zachodziła dostatecznie prędko i nie do końca.

Niniejszy wynalazek oparty jest na odkryciu, stojącym w sprzeczności z dotychczasowymi poglądami chemików, że haloid-

ki alkylowe, których chlorowiec ma ciężar cząsteczkowy mniejszy niż jodo-pochodne, są nieporównanie więcej uzdolnione do reakcji, niż jodki; należy jedynie przestrzegać warunków, opracowanych w niniejszym wynalazku.

Ołów lub inny metal czwartej grupy układu okresowego, z którym chcemy otrzymać pochodną alkylową, jest stosowany, jako stop z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych—najlepiej z sodem.

Stosunek, w jakim zwykle wchodzi one do stopu waha się w granicach 6—20% sodu, dopełnienie do 100% stanowi ołów i t. p. metale. Stop jest wprowadzony do reakcji, po uprzednim dokładnem rozdrobnieniu, wraz z chlorkiem lub bromkiem alkylu pod ciśnieniem, przy temperaturze bliskiej temperatury wrzenia chlorku względnie bromku. Prócz tego, zgodnie z tym wynalazkiem stosowany jest katalizator, który działa najlepiej gdy jest składnikiem stopu, nie będąc związanym w stosunku cząsteczkowym. Jako katalizator może być użyty cynk metaliczny. Może on być wprowadzany wprost do naczynia, gdzie zachodzi reakcja, lecz zwykle stosuje się go, jako część składową stopu w nadmiarze—w ilości 0.5—3%.

Chlorek glinu i chlorek żelazowy też mogą być stosowane zamiast cynku. Dodaje się je tak samo do naczynia, gdzie zachodzi reakcja. Zwykle jednak stosowany jest cynk.

Masę reagującą umieszcza się w naczyniu, które ma szczelne zamknięcie i jest wytrzymałe na ciśnienie. Poza tem naczynie zaopatrzone jest w odpowiedni płaszcz, węzownicę do ogrzewania i oziębiania, mieszadło, oraz urządzenie do ścisłego sprawdzania temperatury, która nie może ulegać zbyt wielkim wahaniom.

Najlepszem naczyniem do prowadzenia reakcji jest naczynie, zaopatrzone w kule, które rozcierają i mieszają, na wzór młyna kulowego.

Zwykle do zaczęcia reakcji pożądane jest łagodne ogrzanie, najpierw trochę wyżej 35° C, ale, gdy reakcja zacznie przebiegać normalnie, zachodzi zwykle potrzeba większego lub mniejszego chłodzenia; temperatura może być utrzymana około 50°—70° C i ostatecznie, gdy reakcja dochodzi do końca, może być podniesiona do 100° C. Po skończeniu reakcji, która trwa 2 lub więcej godzin, zależnie od warunków wykonania, nadmiar haloidku alkylowego, o ile był użyty w nadmiarze, może być oddestylowany w odpowiedniej temperaturze i stosowany do powtórnego użytku.

Produkt reakcji po oziębieniu naczynia może być wyekstrahowany zapomocą rozpuszczalnika lub też oddestylowany z parą wodną, skroplony i zebrany.

Przykład I. Stop z 86% cyny, 14% sodu przygotowuje się ostrożnie, aby uchronić masę od wpływu powietrza i wilgoci. Stop rozdrabnia się do wielkości ziarn pszenicy i wprowadza się do naczynia reakcyjnego. Chlorek metylu jest dodany w małym nadmiarze, w porównaniu ze stosunkiem cząsteczkowym. Naczynie szczelnie się zamyka; reakcja zaczyna się przy ogrzaniu; temperaturę utrzymuje się około 50° C aż do skończenia reakcji.

Przykład II. Stop z 90% ołowiu i 10% sodu przygotowuje się ostrożnie, aby uchronić masę od wpływu powietrza i wilgoci. Rozdrobniony stop do wielkości ziaren pszenicy wrzuca się do naczynia reakcyjnego. Dodaje się chlorku etylu w nadmiarze do stosunku cząsteczkowego. Lepiej jest na początku reakcji dodać tylko część chlorku etylu, resztę zaś dodawać w miarę postępowania reakcji. Naczynie winno być szczelnie zamknięte; reakcja zaczyna się przy ogrzaniu około 35° C. Temperaturę utrzymuje się 40°—70° C aż do końca reakcji.

Przykład III. Stop 81% ołowiu i 18,5% sodu z dodatkiem 0,5% cynku, przygotowany i rozdrobniony bez dostępu powietrza i wilgoci, wprowadza się do naczynia reak-

cyjnego. Chlorek etylu w stosunku cząsteczkowym lub w małym nadmiarze dodaje się częściowo na początku, częściowo w ciągu reakcji. Naczynie jest szczelnie zamknięte; reakcja zaczyna się przy ogrzaniu około 35° C. Temperaturę utrzymuje się w ciągu reakcji 50° C pod koniec reakcji 100° C.

Przykład IV. Stop z 90% ołowiu i 10% sodu, przygotowany i rozdrobniony bez dostępu powietrza i wilgoci, wprowadza się do naczynia reakcyjnego. Dodaje się bromku etylu w stosunku cząsteczkowym lub w małym nadmiarze. Naczynie jest szczelnie zamknięte; reakcja zaczyna się przy ogrzaniu około 35° C. Temperatura utrzymuje się w ciągu reakcji 60°—70° C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania chemicznych związków rodników z ołowiem lub innym podobnym metalem, znamienny tem, że metal w stopie z sodem lub podobnym metalem jest poddany działaniu haloidku alkylowego, mianowicie działaniu chlorku lub bromku alkylowego pod ciśnieniem i przy temperaturze wyższej od normalnego punktu wrzenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że reakcja zachodzi w obecności katalizatora.

Standard Development Company.

Zastępca: B. Zdanowicz,
adwokat.