



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

Int. Cl.³: C 07 F 5/06
C 08 F 4/52

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein



FASCICOLO DEL BREVETTO A5

11

630 926

21 Numero della domanda: 63/77

22 Data di deposito: 04.01.1977

30 Priorità: 09.01.1976 IT 19094/76
22.04.1976 IT 22546/76

24 Brevetto rilasciato il: 15.07.1982

45 Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 15.07.1982

73 Titolare/Titolari:
SNAMPROGETTI S.p.A., Milano (IT)

72 Inventore/Inventori:
Salvatore Cucinella, San Donato Milanese (IT)
Tito Salvatori, San Donato Milanese (IT)
Alessandro Mazzei, San Donato Milanese (IT)

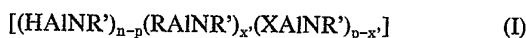
74 Mandatario:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

54 Procedimento per la preparazione di organo-alluminio immidi e prodotti così ottenuti.

57 Alluminio-immidi organiche sinora non descritte, altamente resistenti all'ossidazione ed all'umidità ed utili per reazioni di polimerizzazione ed alchilazione vengono preparate facendo reagire un poli(N-alchilimminoalano) con un alluminioalchile oppure con un acido alogenidrico e quindi con un derivato alchilico di un metallo alcalino.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di organo-alluminio-immidi di alta stabilità termica e chimica nei confronti dell'ossigeno e della umidità di formula (I)



in cui R e R', eguali o diversi, sono radicali alchilici, arilici o cicloalchilici, n è un intero uguale o maggiore di 4, p è compreso fra 1 ed n, x' è compreso fra 1 ed n e X è un alogeno, caratterizzato dal fatto di far reagire poli(N-alchilimminoalano) di formula (HAINR')_n dove i simboli hanno i significati su riportati, con un acido alogenidrico e successivamente nel trattare il prodotto ottenuto con un derivato alchilico di un metallo alcalino.

2. Procedimento per la produzione di organo-alluminio immidi di formula (Ia)



nella quale R' e R, eguali o diversi, sono radicali alchilici, arilici o cicloalchilici, la somma (m + x) è eguale ad n, n essendo un numero maggiore o eguale a 4, con m variabile da 1 ad n, ed x variabile da (n - 1) a 0, caratterizzato dal fatto di far reagire un poli(N-alchilimminoalano) di formula (HAINR')_n dove R' ed n hanno i significati su riportati, con un composto dell'alluminio di formula AlR₃ con R rispondente ad uno dei significati dati nella rivendicazione 1.

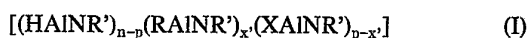
3. Organo alluminio immidi di formula (I) prodotto per mezzo del procedimento secondo la rivendicazione 1.

4. Organo alluminio immidi di formula (Ia) prodotti per mezzo del procedimento secondo la rivendicazione 2.

5. Uso dei composti secondo la rivendicazione 3 in reazioni di polimerizzazione e di alchilazione.

6. Uso secondo la rivendicazione 5, caratterizzato in che la polimerizzazione e l'alchilazione sono eseguite ad alta temperatura.

La presente invenzione concerne un procedimento per la preparazione di organo-alluminio-immidi di alta stabilità termica e chimica nei confronti dell'ossigeno e della umidità di formula (I)



in cui R e R', eguali o diversi, sono radicali alchilici, arilici o cicloalchilici, n è un intero uguale o maggiore di 4, p è compreso fra 1 ed n, x' è compreso fra 1 ed n e X è un alogeno.

E' noto che organo-alluminio immidi di formula (RAINR')_n in cui R e R', eguali o diversi, sono radicali alchilici, cicloalchilici o arilici ed n indica il numero di unità ripetute, possono essere ottenute facendo reagire composti organo-metallici dell'alluminio di formula AlR₃ con ammine primarie.

Tuttavia, i metodi fin qui conosciuti consentono solo l'ottenimento di tetrameri, cioè con n = 4, tranne il caso della metilammina che dà un eptamero e un ottamero per reazione con Al(CH₃)₃ o Al(C₂H₅)₃ rispettivamente.

Ora noi abbiamo trovato un nuovo metodo di preparazione che consente l'ottenimento di organo-alluminio immidi contenenti unità rispettive del tipo suddetto con n ≥ 4, anche nel caso di ammine primarie omologhe superiori della metilammina. Il procedimento secondo l'invenzione per la preparazione di organo-alluminio immidi di formule (I) e (Ia) sono caratterizzati nelle rivendicazioni 1 e 2 precedenti.

E' ben noto, di brevetti a nome della stessa richiedente che i poli(N-alchiliminoalano) sono costituiti da unità -HAINR- legate tra loro a formare strutture a gabbia e che il numero di tali unità n (variabile da 4 a 10) nelle gabbie 5 dipende sia dalla natura dell'ammina di partenza, che dal metodo di preparazione.

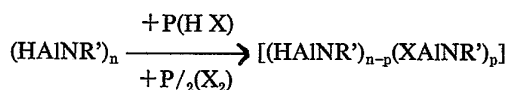
Nella reazione di scambio con alluminio alchili, il grado di oligomerizzazione preesistente del PIA di partenza, rimane invariato.

10 Pertanto nei composti alchilici ottenuti, (RAINR')_n, il valore di n (uguale o maggiore di 4), è lo stesso del derivato idrurico iniziale.

A seconda del rapporto molare PIA/AIR₃ acido alogenidrico messo a reagire, è possibile effettuare la sostituzione 15 completa o solamente parziale degli idrogeni idrurici con radicali alchilici. Così, oltre a derivati imminici completamente alchilati, si possono ottenere derivati che contengono contemporaneamente legami idrurici, Al-H, alchilici, Al-R nella stessa molecola e anche legami alluminio-alogeno. Col 20 procedimento definito nella rivendicazione 1, si perviene alla sintesi di PIA, parzialmente o interamente alchilati, attraverso due stadi e cioè una preliminare sostituzione degli idrogeni idrurici con atomi di alogeno, seguita da un tratta- 25 mento del prodotto ottenuto con derivati alchilici di metalli alcalini.

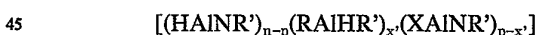
Il prodotto finale conserva la tipica struttura a gabbia del PIA di partenza.

La reazione di cui al primo stadio viene effettuata a partire dal PIA cui si è interessati e un alogenuro o acido 30 alogenidrico secondo lo schema



35 nella quale R' ed n hanno i significati su riportati, HX è un acido alogenidrico, p è il numero di moli impiegato che può essere uguale o inferiore al grado di oligomerizzazione n del PIA.

40 Successivamente il prodotto ottenuto viene fatto reagire con un derivato alchilico di un metallo alcalino:

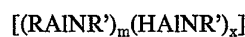


in cui x' è compreso fra 1 ed n, essendo sempre n la somma delle tre unità imminiche diversamente sostituite.

E' evidente, quindi, la possibilità di ottenere sia prodotti 50 senza alogeno (X' = p), sia prodotti contenenti contemporaneamente legami alluminio-alogeno, alluminio-idrogeno, alluminio-alchile nella stessa molecola.

I prodotti summenzionati mantengono comunque inalterate le strutture del PIA di partenza. Il procedimento secondo l'invenzione può essere eseguito senza l'alogenazione. 55 E' quindi possibile avere derivati a potere riducente (o alchilante) controllato che hanno interesse da un punto di vista applicativo.

I suddetti composti senza alogeni rispondono alla formula generale:



nella quale R ed R' hanno i significati su riportati, la somma (m + x) è eguale ad n con m variabile fra 1 ed n ed x variabile fra (n - 1) e 0.

I nuovi composti così ottenuti sono caratterizzati da una elevata stabilità termica, più alta di quella dei composti al-

chilici di alluminio noti, e presentano inoltre una stabilità all'aria sorprendente se confrontata alla ben nota alta reattività del legame alluminio-carbonio di altri organo-composti dell'alluminio nei confronti di ossigeno e umidità, che è responsabile delle violente reazioni osservate quando gli stessi vengono a contatto con l'aria. Si riportano nel seguito alcuni esempi di esecuzione del procedimento definito nella rivendicazione 1.

Esempio 1

Sintesi di $(CH_3AlN-isoC_3H_7)_6$

Ad una soluzione di 82,5 mmoli di $Al(CH_3)_3$ in 70 ml di benzolo, scaldata a 50°C ed agitata, si addiziona lentamente una soluzione di 3,3 mmoli di $(HAlN-isoC_3H_7)_6$ in 30 ml di benzolo in atmosfera di azoto. Si fa bollire a ricadere per 7 ore e quindi si tiene a temperatura ambiente per 18 ore e si forma così un composto cristallino bianco insolubile che viene separato per filtrazione, seccato (10 h, 10^{-3} mmHg, temperatura ambiente), ed analizzato (resa g 1,7).

Per $C_4H_{10}AlN$	Al%	N%
Calcolato	27,2	14,1
Trovato	26,6	13,3

Lo spettro di massa è caratterizzato dalla presenza di uno ione intenso $(N-CH_3)^+$ a $m/e = 579$, attribuibile all'esamero $(CH_3AlN-isoC_3H_7)_6$. Il composto è stabile fino a 375°C.

Esempio 2

Sintesi di un prodotto di cocrystalizzazione di $(CH_3AlN-isoC_3H_7)_6$ con $[(CH_3AlN-isoC_3H_7)_5(HAlN-isoC_3H_7)_1]$

Ad una soluzione agitata di 1,7 mmoli di $(HAlN-isoC_3H_7)_6$ in 25 ml di benzolo è stata lentamente addizionata una soluzione di 10 mmoli di $Al(CH_3)_3$ in 25 ml di benzolo a temperatura ambiente, lavorando in atmosfera di azoto.

Si fa bollire a ricadere per 9 ore e si tiene poi in riposo per 18 ore. Si nota la formazione di cristalli prismatici incolori, che si separano indi per filtrazione, dopo di che vengono seccati e analizzati (resa g 0,9).

Per $C_{47}H_{118}Al_{12}N_{12}$	Al%	N%
Calcolato	27,5	14,3
Trovato	26,9	14,1

Lo spettro di massa è caratterizzato dalla presenza di ioni intensi $(N-CH_3)^+$ ad $m/e = 579 - 565$, attribuibili rispettivamente agli esameri $(CH_3AlN-isoC_3H_7)_6$ e $[(CH_3AlN-isoC_3H_7)_5 \cdot (HAlN-isoC_3H_7)_1]$. L'intensità relativa dei due ioni è in accordo con la formazione dei due composti in quantità equimolecolare. Il composto è stabile fino a 340°C.

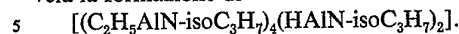
Esempio 3

Sintesi di $[(C_2H_5AlN-isoC_3H_7)_4(HAlN-isoC_3H_7)_2]$

Ad una soluzione agitata di 1,7 mmoli di $(HAlN-isoC_3H_7)_6$ in 25 ml di benzolo è stata lentamente addizionata una soluzione di 10 mmoli di $Al(C_2H_5)_3$ in 25 ml di benzolo a temperatura ambiente, lavorando in atmosfera di azoto.

Si manda a ricadere per 9 ore e si lascia quindi a temperatura ambiente per 18 ore.

Sulla soluzione di reazione la spettrometria di massa rivela la formazione di



Cristalli di questo composto si sono separati per raffreddamento a $-5^\circ C$ della soluzione ottenuta allontanando il benzolo di reazione per evaporazione a pressione ridotta e ridisciogliendo il residuo con 15 ml di esano.

I cristalli sono stati separati per filtrazione, seccati e analizzati.

Per $C_{26}H_{64}Al_6N_6$	Al%	N%
Calcolato	26,0	13,5
Trovato	26,1	12,6

Lo spettro di massa è caratterizzato dalla presenza di ioni $(M-Me)^+$ ad $m/e = 607$ e $(M-Et)^+$ ad $m/e = 593$, attribuibili all'esamero $[(C_2H_5AlN-isoC_3H_7)_4(HAlN-isoC_3H_7)_2]$. Il composto è stabile fino a 335°C.

Esempio 4

Sintesi di $(CH_3AlN-isoC_3H_7)_4$

In autoclave di acciaio inox da 1 litro vengono introdotte nell'ordine una soluzione di 370 mmoli di $Al(CH_3)_3$ in 300 ml di toluolo ed una soluzione di 370 mmoli di $isoC_3H_7NH_2$ in 50 ml di toluolo sotto azoto. La miscela viene agitata con agitazione meccanica rotante a 210°C per 50 h.

Sulla soluzione di reazione la spettrometria di massa indica la presenza di $(CH_3AlN-isoC_3H_7)_4$ come unico prodotto di reazione.

Cristalli lamellari si formano facilmente dalla soluzione esanica del residuo all'evaporazione del solvente di reazione. Essi sono stati separati per filtrazione, seccati e analizzati.

Per $C_4H_{10}AlN$	Al%	N%
Calcolato	27,2	14,1
Trovato	26,8	14,0

Lo spettro di massa è caratterizzato dal un debole ione molecolare M^+ a $m/e = 396$ e da un intenso ione $(M-Me)^+$ ad $m/e = 381$, attribuibili al tetramero $(CH_3AlN-isoC_3H_7)_4$.

In accordo con una struttura cubica, la 1H NMR in benzene HNMR' evidenzia la equivalenza sia di gruppi CH_3 legati all'alluminio, sia dei gruppi isopropilici legati all'azoto: lo spettro presenta un singoletto a 10,11 τ (protoni del CH_3 legati ad Al), un doppietto a 8,80 τ (CH_3 del gruppo $isoC_3H_7$), un settetto a 6,37 τ (CH del gruppo $isoC_3H_7$). Il composto si decompone a 225°C.

Esempio 5

Sintesi di $(C_2H_5AlN-isoC_3H_7)_4$

In autoclave di acciaio inox da 1 litro vengono introdotte nell'ordine una soluzione di 300 mmoli di $Al(C_2H_5)_3$ in 250 ml di toluolo ed una soluzione di 300 mmoli di $isoC_3H_7NH_2$ in 50 ml di toluolo, sotto azoto. La miscela viene agitata a 210°C per 50 h. Sulla soluzione di reazione la spettrometria di massa indica la formazione esclusiva di $(C_2H_5AlN-isoC_3H_7)_4$.

Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta, il residuo ridisciolti in 250 cc di esano e la soluzione raffreddata a -78°C .

Si forma un solido bianco che è stato separato per decantazione, lavato con solvente fresco, seccato ed analizzato (resa 3,1 g).

Per $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{AlN}$	Al%	N%
Calcolato	23,8	12,4
Trovato	23,7	12,5

Lo spettro di massa è caratterizzato dal un debole ione molecolare M^+ ad m/e 452 e da ioni $(\text{M-Me})^+$ ad m/e 437 ed $(\text{M-Et})^+$ ad m/e 423, attribuibili al tetramero $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlN-iso-C}_3\text{H}_7)_4$.

In accordo con una struttura cubica, la $^1\text{H-NMR}$ in benzene evidenzia la equivalenza sia di gruppi C_2H_5 legati all'alluminio, sia dei gruppi isopropilici legati all'azoto; lo spettro presenta un quartetto a $9,57 \tau$ (protoni dei CH_2 legati all'alluminio), un tripletto a $8,54 \tau$ (CH_3 del C_2H_5), un doppietto a $8,74 \tau$ (CH_3 di $\text{iso-C}_3\text{H}_7$), un settetto a $6,60 \tau$ (CH di $\text{iso-C}_3\text{H}_7$).

Esempio 6

Una miscela di $[(\text{ClAlN-iso-C}_3\text{H}_7)(\text{HAlN-iso-C}_3\text{H}_7)_5]$ (III) e $[(\text{ClAlN-iso-C}_3\text{H}_7)_2(\text{HAlN-iso-C}_3\text{H}_7)_4]$ (IV), ottenuta mediante trattamento dei corrispondenti poli(N-alchilimminoalani) con acido cloridrico, (complessivi 9,5 mg-atomi di Cl) solubilizzata in dietilere (70 ml) viene addizionata di una soluzione di LiC_2H_5 (9,6 mmoli) in etere dietilico (30 ml) e la soluzione tenuta in agitazione alla temperatura di ebollizione a ricadere per 1,5 ore.

Si filtra da LiCl formatosi ed il prodotto di reazione viene caratterizzato a mezzo della spettrometria di massa che indica a completa sostituzione in (III) e (IV) degli atomi di cloro con gruppi etilici

4

Composto	$(\text{M-CH}_3)^+$ m/e	$(\text{M-Et})^+$ m/e
5 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlN-iso-C}_3\text{H}_7)(\text{HAlN-iso-C}_3\text{H}_7)_5]$	523	509
10 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlN-iso-C}_3\text{H}_7)_2(\text{HAlN-iso-C}_3\text{H}_7)_4]$	551	537

Esempio 7

Ad una sospensione di $(\text{ClAlN-iso-C}_3\text{H}_7)_6$, ottenuta mediante trattamento del corrispondente poli(N-alchilimminoalano) con acido cloridrico, (V 3,5 mmoli) in etere dietilico (100 cc) si addiziona una soluzione di LiCH_3 (42 mmoli) in etere dietilico (50 cc).

La miscela viene tenuta in agitazione alla temperatura di riflusso per 16 ore.

Il prodotto di reazione viene caratterizzato a mezzo della spettrometria di massa che indica la formazione di una miscela di prodotti derivati da (V) per parziale o completa sostituzione di atomi di Cl con gruppi metilici:

Prodotto	$(\text{M-CH}_3)^+$	m/e	
30 $[(\text{CH}_3\text{AlN-iso-C}_3\text{H}_7)_4(\text{ClAlN-iso-C}_3\text{H}_7)_2]$	619	621	623
$[(\text{CH}_3\text{AlN-iso-C}_3\text{H}_7)_5(\text{ClAlN-iso-C}_3\text{H}_7)]$	599	601	
35 $[(\text{CH}_3\text{AlN-iso-C}_3\text{H}_7)_6]$	579		

Il prodotto $(\text{CH}_3\text{AlN-iso-C}_3\text{H}_7)_6$ è di gran lunga preponderante sugli altri.