



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13. I. 1965 (P 106 965)

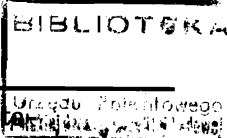
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. I. 1967

Kl. 12 a, 26/03

MKP C 07 f 3/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Stanisław Malinowski, dr inż. Stanisław Tyrlik, mgr inż. Roman Gieżyński,
mgr inż. Bogusław Zieliński

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Organicznej), Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania alkoksylano-soli metali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoksylano-soli metali grup IIA, III, IIIA, IV, IVA, VA, VIA, VIIA i VIII okresowego układu pierwiastków.

Alkoksylano-sole metali są substancjami silnie zabarwionymi, wrażliwymi na działanie wody, kwasów i zasad. Mogą one być stosowane w wielu reakcjach jako katalizatory oraz jako dodatki do polimerów i włókien sztucznych.

Publikacje dotyczące otrzymywania tych związków są bardzo skąpe. Z brytyjskiego opisu patentowego nr 772 480 znany jest sposób otrzymywania alkoksylano-soli metali, polegający na działaniu kwasami na alkoksylany metali w ilości mniejszej od wynikającej ze stosunku stechiometrycznego. Poza tym sposób otrzymywania pewnego typu alkoksylano-soli ołowianych jest opisany w polskim patencie nr 48 884.

Obecnie stwierdzono, że alkoksylano-sole metali o ogólnym wzorze $(RO)_xM(An)_y$, w którym RO oznacza resztę alkoksylanową, M — metal z grupy IIA, III, IIIA, IV, IVA, VA, VIA, VIIA lub VIII okresowego układu pierwiastków, An — resztę anionową, a $(x+y)$ — wartościowość metalu, mogą być otrzymywane z dobrą wydajnością na drodze reakcji alkoksylano-soli ołowianych z metalami, tlenkami lub solami metali wspomnianych grup.

Sposób według wynalazku polega na tym, że metal, tlenek lub sól metalu poddaje się działaniu

2

alkoksylano-soli ołowianej. Reakcję można prowadzić bez zastosowania rozpuszczalnika lub w środowisku rozpuszczalnika, zwłaszcza węglowodoru aromatycznego, węglowodoru cyklicznego, jego chlorowcopochodnej, aminy, alkoholu, ketonu albo siarczku organicznego, w temperaturze 30—300°C, przy stosunku molowym alkoksylano-soli ołowianej do drugiego substratu reakcji wynoszącym od 3:1 do 1:3, przez okres 1—15 godzin. W mieszaninie poreakcyjnej, obok rozpuszczonej alkoksylano-soli metalu, znajduje się osad ołowiu metalicznego lub jego soli. Osad ten oddziela się i przesącz traktuje organicznym rozpuszczalnikiem nie rozpuszczającym wytwarzanej alkoksylano-soli metalu, zwłaszcza nasyconym węglowodorem łańcuchowym lub nienasyconym węglowodorem łańcuchowym. Wytrąconą alkoksylano-sól metalu odsącza się i przemywa tym samym rozpuszczalnikiem.

Sposób według wynalazku jest szczegółowo opisany w poniższych przykładach.

Przykład I. 22 g PbO ogrzewa się z 53 g świeżo przedestylowanego aldehydu benzoowego w temperaturze 110°C w ciągu 10 godzin, w atmosferze azotu. Po odsączeniu powstałego kompleksu nierozpuszczalnego roztwór zawiera benzoosano-benzylan ołowianowy, rozpuszczony w aldehydzie benzoowym i benzoosanie benzylu. 53,4 g tego roztworu poddaje się destylacji pod ciśnieniem absolutnym 1—2 mm Hg w temperaturze 40—150°C.

Pozostaje 10 g szklistej masy benzoesano-benzylanu ołowiawego. Do masy tej dodaje się 2 g metalicznego cynku i ogrzewa mieszając w temperaturze 130°C przez 10 godzin. Następnie dodaje się 10 ml suchego benzenu, odsącza mieszaninę metalicznego cynku i ołowiu, zawierającą 0,7 g cynku i 3,3 g ołowiu. W przesączu znajduje się benzoesano-benzylan cynkowy i niewielka ilość nieprze-reagowanego benzoesano-benzylanu ołowiawego. Do przesączu tego dodaje się nieco heptanu, co powoduje wytrącenie się benzoesano-benzylanu cynkowego, zanieczyszczonego związkiem ołowiu. Przez rozpuszczenie w benzenie i ponowne wytrącenie heptanem otrzymuje się 5,7 g benzoesano-benzylanu cynkowego, zawierającego około 3% ołowiu. Wydajność reakcji wynosi 80% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 10 g benzoesano-benzylanu ołowiawego, otrzymanego jak w przykładzie I, rozcieńcza się 20 ml chlorobenzenu i do roztworu dodaje 3 g metalicznego kadmu. Reakcję wymiany prowadzi się 10 godzin w temperaturze wrzenia chlorobenzenu, silnie mieszając, po czym odsącza się osad, zawierający mieszaninę 2,2 g kadmu i 1,4 g ołowiu. Z przesączu, po dodaniu eteru naftowego, wytrąca się mieszaninę benzoesano-benzylanu ołowiawego i kadmowego. Po odsączeniu otrzymuje się 8 g tej mieszaniny. Wydajność reakcji wynosi 35% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 10 g benzoesano-benzylanu ołowiawego, otrzymanego jak w przykładzie I, rozcieńcza się 20 ml ksylenu i dodaje 3 g bezwodnego chlorku niklawego. Reakcję prowadzi się 10 godzin w temperaturze wrzenia ksylenu, silnie mieszając, po czym odsącza się osad, zawierający

0,5 g chlorku niklu i 5,3 g chlorku ołowiu. Do przesączu dodaje się 40 ml heptanu i odsącza wytrącony benzoesano-benzylan niklawy, przemywając go heptanem. Otrzymuje się 5,5 g benzoesano-benzylanu niklawego, co oznacza 98% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania alkoksylano-soli metali o wzorze ogólnym $(RO)_xM(An)_y$, w którym RO oznacza resztę alkoksylanową, M — metal z grupy IIA, III, IIIA, IV, IVA, VA, VIA, VIIA lub VIII okresowego układu pierwiastków, An — resztę anionową, a $(x + y)$ — wartościowość tego metalu, znamienny tym, że metal, tlenek lub sól metalu, należącego do jednej z wymienionych grup, poddaje się działaniu alkoksylano-soli ołowiawej, w środowisku rozpuszczalnika, zwłaszcza węglowodoru aromatycznego, węglowodoru cyklicznego, jego chlorowcopochodnej, aminy, alkoholu, ketonu lub siarczku organicznego, lub bez użycia rozpuszczalnika, w temperaturze 30—300°C, przy stosunku molowym alkoksylano-soli ołowiawej do drugiego substratu reakcji wynoszącym od 3:1 do 1:3, w ciągu 1—15 godzin, po czym odsącza się z przesączu wytrąca alkoksylano-sól metalu przez dodanie organicznego rozpuszczalnika nie rozpuszczającego wytwarzanej alkoksylano-soli metalu, zwłaszcza nasyconego węglowodoru łańcuchowego, lub nienasyconego węglowodoru łańcuchowego i następnie wytrąconą alkoksylano-sól metalu odsącza się i przemywa.