



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202 221
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 F 7/22

(22) Prihlásené 29 03 78

(21) PV 1978-78

(40) Zverejnené 30 04 80

(45) Vydané 30 06 82

(75)

Autor vynálezu

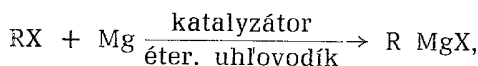
KIZLINK Juraj, Ing. a RATTAY Vladimír, Ing., Bratislava

(54) Spôsob prípravy organociničitých chloridov

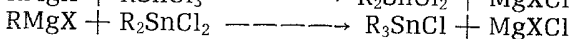
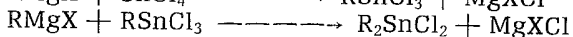
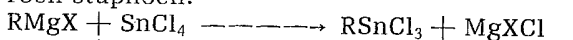
1

Vynález sa týka spôsobu prípravy organociničitých chloridov za využitia reakcie organických halogenidov s horčíkom pri teplote 80 až 100 °C bez prítomnosti éterických zlúčenín.

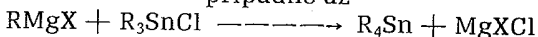
Organociničité halogenidy ako alkylcínhalogenidy sa používajú hlavne ako medzi-produkty pre prípravu organociničitých tepelných stabilizátorov pre chlórované uhľovodíky hlavne pre polyvinylchlorid. Pri ich príprave pomocou chloridu ciničitého sa využíva Grignardovej reakcie. Halogenid obecného vzorca RX, kde R je alkyl, cykloalkyl, aralkyl a X je chlór, bróm, jód, poskytné s horčíkom v éteri alebo éterom katalyzovanom uhľovodíkovom rozpúšťadle zlúčeninu obecného vzorca RMgX; obvykle pri teplote bodu varu rozpúšťadla:



ktorá potom pri teplotách 65 až 185 °C alkyluje chlorid ciničitý, a to podľa množstva komponent z reakčných podmienok v štyroch stupňoch:



prípadne až



získaná zmes sa potom zbaví magnéziumbrómchloridu, magnéziumdichloridu alebo magnéziumjódchloridu tlakovou filtráciou alebo extrakciou vodou okyselenou kyseli-

2

nou soľnou a získaný roztok organociničitých zlúčenín sa obvykle po oddestilovaní rozpúšťadla rozdelí vákuovou frakčnou destiláciou.

Ako rozpúšťadlo pre alkylmagnéziumhalogenid sa obvykle používa dietyléter alebo vyššie étery ako dibutyléter, tetrahydrofuran, dioxán a anizol, ktoré vytvárajú komplexné zlúčeniny, a tak napomáhajú reakcii. Použitie éterov pre prípravu alkylmagnéziumhalogenidov však obmedzuje rozsah použitia reakcie v priemyselnej praxi pre rôzne nevýhody, ako je vysoká zápalnosť, vysoká cena, toxicita, malá možnosť regenerácie, čo platí hlavne o dietyléteri a tak tiež i preto, že pred reakciou s chloridom ciničitým sa musí éterické rozpúšťadlo odstrániť a nahradiť uhľovodíkovým, pretože chlorid ciničitý s étermi reaguje, čo znižuje výťažok reakcie. Používajú sa i aromatické rozpúšťadla ako sú benzén, toluén, xylény, ale i tak je potrebné nabehnúť reakciu pomocou malého množstva éteru a potom pridať uhľovodík, čím sa proces stáva bezpečnejším. Takto pracujú i priemyselné systémy alkylcínhalogenidov, ktoré okrem toho pre zrýchlenie procesu používajú niektoré katalyzátory ako amíny, sulfidy, fosfíny, ktoré vytvoria v reakčnej zmesi amóniové, sulfoniové a fosfóniové komplexy, ktoré napomáhajú reakcii.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy organociničitých chloridov obecného vzorca R_nSnX_m , kde R je alkyl s počtom uhlíkových atómov 1 až

8, aralkyl s počtom uhlíkových atómov 6 až 7 alebo cyklohexyl, X je chlór alebo bróm a m je 0 až 3 a n je 1 až 4 pričom ich súčet je 4, najprv reakciou organických halogenidov obecného vzorca R-X, kde R a X majú vyššie uvedený význam s horčíkom, pri teplote 80 až 100 °C podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že reakcia sa prevádza v prostredí aromatických uhľovodíkov s teplotou varu 80 až 160 °C vybraných zo skupiny zahrnujúcej benzén, toluén, etylbenzén, xylén a izopropylbenzén za katalytického účinku 1 až 5 molárných % terciárnych amínov vybraných zo skupiny zahrnujúcej benzyldimetyl alebo dietylamin, fenyl-dimetylamin alebo fenyl-dietylamin. Reakciou s chloridom ciničitým sa potom pripraví požadovaný organociničitý chlorid, a to v pomere komponent — alkylhalogenid : horčík : chlorid ciničitý 4:4:4 pre mono-, 4:4:2 pre di- a 3:3:1 pre trialkylciničitú zlúčeninu.

Použitie aromatického rozpúšťadla pre reakciu vyžaduje pracovné teploty 80 až 100 °C počas 6 až 8 hodín, 1 až 5-násobný prebytok rozpúšťadla a intenzívne miešanie, aby vznikajúci alkylmagneziuhalogenid neokludoval kovový horčík, čím by prišlo ku spomaleniu a zastaveniu reakcie.

Horčík je možné použiť v rôznej forme, najlepšie však s maximálnym povrchom, ako sú stružliny, fólie alebo prášok. Dlhšie skladovaný horčík je vhodné pred reakciou aktivovať prísadou jódu v uzavretej nádobe 1 až 3 dni alebo priamo v reakčnej zmesi. Pri kaskádovom protiprúdnom usporiadaní reaktorov sa aktivácia čerstvo vloženého horčíka uskutoční prítomnosťou zvyškov alkylmagneziuhalogenidov v reaktore.

Výhody spôsobu prípravy organociničitých chloridov podľa vynálezu spočívajú v tom, že aromatické uhľovodíky ako rozpúšťadlá sú lacnejšie, dostupnejšie, menej zápalné, lepšie regenerovateľné a lepšie dehydratovateľné oproti zápalnejším a toxickým éterickým rozpúšťadlám hlavne z hľadiska bezpečnosti práce a prácnosti dehydratácie éterických rozpúšťadiel pomocou komplikovaných sušiacich postupov ako z hľadiska ich odstránenia z reakčnej zmesi pred reakciou s chloridom ciničitým. Uvedený spôsob prípravy organociničitých chloridov podľa vynálezu možno použiť v tých odvetviach chemického priemyslu, kde sú disponibilné suroviny pre alkyláciu Grignardovým činidlom. Hlavným produktom býva obvykle dialkylcindichlorid — R_2SnCl_2 . Alkylcintrichlorid — $RSnCl_3$ je možné previesť na dialkylcindichlorid reakciou s chloridom ciničitým v autokláve pri teplotách 200 až 240 °C, ak nie je pre ne využitie. V ďalšom je predmet vynálezu objasnený na príkladoch a v tabuľke 1, ktorá zahrnuje podmienky prípravy niektorých alkylmagneziuhalogenidov bez toho, aby sa na tieto príklady výlučne obmedzoval.

Príklad 1

Do sulfonačnej baňky objemu 2500 cm³ s miešadlom, teplomerom, destilačnou hlavou podľa Junga s refluxným chladičom sa pridá 24,3 g [1 gramatón] horčíkových stružlín vopred aktivovaných jódom, 100 cm³ bezvodého toluénu a 3,7 g fenyl-dimetylaminu. Za miešania a udržiavania teploty pri 60 až 80 °C sa pridá časť butylbromidu — 20 cm³ a potom 300 cm³ bezvodého toluénu. Potom sa po kvapkách 1 hodinu pridáva zbytok butylbromidu (celkové množstvo 151 g, t. j. 1,10 mólu) rozpustného v 200 cm³ bezvodého toluénu. Po pridaní butylbromidu sa zmes mieša pod refluxom ešte 3 hodiny, až znateľne všetok horčík zreaguje. Potom sa oddestiluje asi 100 cm³ toluénu a zmes sa za miešania nechá ochladiť na teplotu 50 až 60 °C. Potom sa čo najrýchlejšie pridá zmes 130 g, t. j. 58 cm³ (0,5 mólu) bezvodého $SnCl_4$ v 100 cm³ vydestilovaného toluénu, teplota zmesi exotermickou reakciou sa rýchlo zvýši až k refluxu toluénu. Potom sa pomocou zahrievania zmes za refluxu toluénu ponechá miešať ešte 2 hodiny a ku koncu sa oddestiluje asi 20 cm³ toluénu. Zmes sa po ochladení na teplotu asi 30 až 40 °C tlakovo prefiltruje, pričom sa oddelí asi 60 g $MgClBr$. Z filtrátu sa oddestiluje toluén najprv za normálneho tlaku potom za vákua a zbytok sa podrobí vákuovej destilácii. Získalo sa 122 g dibutylcindichloridu s t. v. 127 °C pri 0,66 kPa s t. t. 40 °C, čo predstavuje výťažok asi 80 %, počítané na $SnCl_4$. Okrem toho sa získalo asi 16 g zmesi monobutylcintribromidu a tributylcínmonobromidu.

Príklad 2

Do aparatury ako v príklade 1 sa pridá 24,3 g [1 gramatón] horčíkových stružlín a niekoľko kryštálikov jódu. Po miernom zahriatí začne jód vo forme fialových pár sublimovať. Po chvíľke sa pridá 100 cm³ bezvodého xylénu a 4,0 g benzyldimetylaminu. Z deliaceho lievika sa pridá asi 20 cm³ butylchloridu a zmes sa zahrieva na teplotu 100 až 110 °C až pokiaľ sa nezakalí do biela. Potom sa pridá 300 cm³ bezvodého xylénu, zmes sa začne miešať a postupne sa pridáva zvyšok butylchloridu (z celkového množstva 102 g, t. j. 1,10 mólu rozpustného v 200 cm³ bezvodého xylénu) počas 1 hodiny. Potom sa teplota zmesi udržiava v rozmedzí 120 až 140 °C počas 5 hodín podľa rýchlosti reakcie (ak dovtedy nezreaguje znateľne všetok horčík pridá sa ešte 5 až 10 g butylchloridu a zmes sa ponechá ešte pod refluxom asi 1 hodinu). Ku koncu tejto doby sa oddestiluje asi 100 cm³ xylénu a zmes sa ochladí na teplotu 50 až 60 °C. Potom sa čo najrýchlejšie pridá zmes 130 g, t. j. 58 cm³ (0,5 mólu) $SnCl_4$ v 100 cm³ vydestilovaného xylénu. Teplota zmesi vystú-

pi asi na 100 až 120 °C, potom sa zmes za refluxu xylénu ponechá miešať ešte 2 hodiny a ku koncu sa oddestiluje asi 200 cm³ xylénu. Zmes sa ochladí na teplotu 20 až 30 °C a za miešania sa do nej vleje asi 300 až 500 cm³ 5 %-nej HCl vo vode, ochladenej kúskami tlčeného ľadu. Extraktčného roztoku je vhodné pridať len toľko, aby sa zmes v baňke rozdelila a získala sa číra žltá xylénová vrstva, ak sa tak nestane je možné pridať viac extraktčného roztoku prípadne zvýšiť koncentráciu HCl až na 10 %. Po extrakcii sa xylénová vrstva vysušila s CaCl₂ alebo NaSO₄ a spracovala obdobne ako v príklade 1. Získalo sa 103 g dibutylcín-dichloridu s t. v. 127 °C pri 0,66 kPa a s t. t. 38 °C čo predstavuje výťažok asi 68 % počítané na SnCl₄. Okrem toho sa získalo asi 28 g zmesi monobutylcíntrichloridu a tributylcínmonochloridu, hmotnosť nezreagovaného horčička bola 0,3 g.

Príklad 3

Podobne ako v príklade 2 sa pripraví diizobutylcínchlorid za použitia 1,1 mólu izobutylchloridu, jódom aktivovaného horčička ako v príklade 2, v xyléne za katalýzy 1,8 g tributylamínu. Po reakcii trvajúcej asi 7 hodín sa pridá SnCl₄ a alkylácia prebieha 2 hodiny. Reakčná zmes sa spracuje extrakciou s 5 %-nou HCl. Získa sa diizobutylcín-dichlorid s t. v. 130 °C pri 1,33 kPa vo výťažku 46 % popri monoizobutylcínchloride a triizobutylcínmonochloride, hmotnosť nezreagovaného horčička bola 1,6 g.

Príklad 4

Podobne ako v príklade 2 sa pripraví dioktylcín-dichlorid za použitia 1,1 mólu oktylchloridu, jódom aktivovaného horčička v xyléne za katalýzy benzyldimetylamínom počas 8 hodín a po pridaní SnCl₄ počas 2 hodín. Zmes sa spracuje extrakciou s 5 %-nou HCl a po vákuovej destilácii sa získa dioktylcín-dichlorid s t. v. 176 °C pri 0,13 kPa a s t. t. 45 °C vo výťažku 41 %, popri mono-oktylcíntrichloride a trioktylcínmonochloride, hmotnosť nezreagovaného horčička bola 1,3 g.

Príklad 5

Podobne ako v príklade 1 sa pripraví di-cyklohexylcín-dichlorid za použitia 1,1 mólu cyklohexylbromidu, jódom aktivovaného horčička v etylbenzéne za katalýzy fenyl-dimetylamínom počas 7 hodín a po pridaní SnCl₄ počas 2 hodín. Zmes sa spracuje extrakciou s 5 %-nou HCl a po oddestilovaní predných podielov za vákua sa získal di-cyklohexylcín-dichlorid ochladením, ako 80 g kryštalickej masy s t. t. 83 °C vo výťažku asi 60 %. Prekryštalizovaním z etanolu sa získal produkt s t. t. 85 °C.

Príklad 6

Do zariadenia ako v príklade 1 sa dá 24,3 g (1 gramatóm) horčičkových stružlín predom aktivovaných jódom, 200 cm³ bezvodého toluénu, 4,0 g benzyldimetylamínu a asi 20 cm³ butylchloridu. K zmesi sa postupne, za refluxu toluénu behom 1 hodiny pridá zvyšok butylchloridu (celkové množstvo 102 g, t. j. 1,1 mólu) v 400 cm³ bezvodého toluénu. Zmes sa ponechá reagovať ešte 4 hodiny, kým znateľne horčičk nezreagoval. Reakčná zmes sa prečerpá do zásobníka, nezreagovaný horčičk sa premyje bezvodým toluénom a petroléterom, vysuší a zväží (hmotnosť asi 10 g, čiastočne bol okludovaný bielym povlakom). Horčičk sa vráti do baňky, pridá sa 14,3 g čerstvého horčička čo je spolu 24,3 g a pokračuje sa znova, ale bez aktivácie horčička jódom. Vznik bielej farby ako i zákalu je zjavný asi 1 hodinu. Potom sa reakčná zmes ponechá reagovať za refluxu toluénu 5 hodín, zahustí sa oddestilovaním toluénu a postupne sa k nej pridáva zmes zo zásobníka. Po ochladení sa pridá 260,7 g, t. j. 116 cm³ (1 mól) SnCl₄ v 200 cm³ vydestilovaného toluénu, reakčná zmes sa ponechá miešať pri refluxe toluénu ešte 2 hodiny, potom sa ochladí a extrahuje postupne s 500 cm³ 5 %-nej HCl ochladenej kúskami ľadu. Toluénová vrstva sa oddelí, prečerpá späť do vypláchnutého a vysušeného zariadenia a azeotropickou destiláciou sa oddelí 3,8 cm³ vody. Zo zmesi sa oddestiluje prevažná časť toluénu a zvyšok sa podrobí vákuovej destilácii. Získalo sa asi 140 g dibutylcín-dichloridu čo predstavuje výťažok asi 44 % počítané na SnCl₄. Okrem toho sa získalo 105 g ostatných organocínitých zlúčenín väčšinou monobutylcíntrichloridu popri menšom množstve tributylcínmonochloridu, hmotnosť nezreagovaného horčička bola 4,6 g. Fyzikálne konštanty produktov získaných pri reakcii sú v tabuľke 2.

Príklad 7

Podobne ako v príklade 2 sa pripraví dibenzylcín-dichlorid za použitia 1,1 mólu benzylochloridu, jódom aktivovaného horčička, v toluéne za katalýzy 3 mol % benzyldimetylamínu počas 5 hodín a po pridaní 0,5 mólu SnCl₄ počas 2 hodín. Zmes sa spracuje extrakciou s 5 %-nou HCl a po oddestilovaní rozpúšťadla a vákuovej destilácii sa získalo asi 101 g dibenzylcín-dichloridu čo predstavuje výťažok 55 % počítané na SnCl₄. Produkt mal t. t. 155 °C, rekryštalizáciou z petroléteru (30/70) sa získal produkt s t. t. asi 160 °C. Ako vedľajší produkt vzniká hlavne benzylcíntrichlorid.

Tabuľka 1

Podmienky prípravy niektorých alkylmagneziumhalogenidov a konverzia horčika.

Príprava v príklade č.	Alkylhalo- genid RX	Katalyzátor 3 mól %	Rozpúš- tadlo	Teplota °C	Čas h	Konverzia Mg %
—	BuCl	BzEt ₂ N	toluén	110	8	88
2	BuCl	BzMe ₂ N	xylén	140	6	95
—	BuCl	PhMe ₂ N	xylén	140	7	92
—	BuCl	Bu ₃ N	xylén	140	8	92
3	IBuCl	BMe ₂ N	xylén	140	7	92
—	BuBr	BzMe ₂ N	toluén	110	4	98
1	BuBr	PhMe ₂ N	toluén	110	5	96
—	BuBr	Bu ₃ N	toluén	110	7	95
—	cHxCl	BzMe ₂ N	etylbenzén	135	10	80
5	cHxCl	PhMe ₂ N	etylbenzén	135	7	83
—	cHxBr	BzMe ₂ N	etylbenzén	135	7	90
7	BzCl	BzMe ₂ N	toluén	110	5	97
—	BzCl	PhMe ₂ N	toluén	110	5	96
—	BzCl	PhEt ₂ N	toluén	110	7	95
4	OcCl	BzMe ₂ N	xylén	140	8	94
—	OcCl	BzMe ₂ N	xylén	140	10	86
—	OcBr	PhMe ₂ N	xylén	140	6	97
—	OcBr	PhMe ₂ N	xylén	140	8	93

Vysvetlivky:

BuCl = butylchlorid
 IBuCl = izobutylchlorid
 BuBr = butylbromid
 cHxCl = cyklohexylchlorid
 BzCl = benzylchlorid

OcCl = oktylchlorid
 OcBr = oktylbromid
 BzMe₂N = benzyldimetylamín
 BzEt₂N = benzyldietylamín
 PhMe₂N = fenyldimetylamín
 PhEt₂N = fenyldietylamín
 Bu₃N = tributyl-n-amín

Tabuľka 2

Produkty vzniknuté pri reakcii s použitím butylchloridu podľa pokusu 6 a ich fyzikálne konštanty.

Zlúčenina	Mol. h.	Hust. pri °C	Index lomú	T. t. °C	Teplota varu °C pri tlaku		
					norm.	1,33 kPa	0,66 kPa
BuSnCl ₃	282,17	1,70 ²⁰	1,5240 ²⁰	—63	225	95	85
BuSnCl ₂	303,83	1,36 ⁵⁰	—	—36	280	140	127
Bu ₃ SnCl	325,50	1,21 ²⁰	1,4930 ²⁰	—15	360	155	146

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy organociničitých chloridov obecného vzorca R_nSnX_m , kde R je alkyl s počtom uhlíkových atómov 1 až 8, aralkyl s počtom uhlíkových atómov 6 alebo 7, cyklohexyl, X je chlór alebo bróm a m je 0 až 3 a n je 1 až 4, pričom ich súčet je 4, najprv reakciou organických halogenidov obecného vzorca R-X, kde R a X majú vyššie uvedený význam, s horčíkom pri teplote 80 až 100 °C vyznačujúci sa tým, že táto reakcia sa prevádza v prostredí aromatických uhľovodíkov s teplotou varu 80 až 160 °C vybraných zo skupiny zahrnujúcej benzén,

toluén, etylbenzén, xylén a izopropylbenzén, za katalytického účinku 1 až 5 molárnych % terciárnych amínov zvolených zo skupiny benzyldimetylamín, benzyldietylamín, fenyldimetylamín, fenyldietylamín, a produkt reakcie v ďalšom reaguje s chloridom ciničitým v 1 až 5 mólovom prebytku aromatického rozpúšťadla pri teplotách 80 až 100 °C počas 6 až 8 hodín s následnou filtráciou alebo extrakciou zlúčeniny obecného vzorca $MgXCl$, kde X má vyššie uvedený význam a pripravené organociničité zlúčeniny sa destilačne rozdeľia.