

67/ 5/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44741

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Kl. 12 o, 26/03

Sposób wytwarzania związków kompleksowych eteru z trójalkiloglinem

Patent trwa od dnia 20 maja 1958 r.

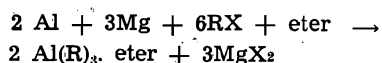
Pierwszeństwo: 16 lipca 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Proponowano już wytwarzać związki kompleksowe eteru z trójalkiloglinem w taki sposób, że na stopy $Al-Mg$ zawierające około 15—16% Al działa się chlorowcoalkilami w obecności eteru etylowego. Mówiąc ogólnie, można otrzymywać związki kompleksowe eteru z trójalkiloglinem również wtedy, jeżeli podda się reakcji chlorek glinowy albo bromek glinowy lub jodek glinowy z bromkiem alkilomagnezowym w środowisku eteru. Podczas gdy pierwsza metoda jest mało wydajna, to druga wymaga dużych ilości eteru. Według innego sposobu można wytwarzać związki kompleksowe eteru z trójalkiloglinem z dobrą wydajnością, jeżeli najpierw podda się reakcji dokładnie rozdrobione stopy albo mieszaniny z magnezu i glinu z chlorowcoalkilem bez eteru w celu otrzymania halogenku dwualkiloglinowego, a produkt reakcji następnie traktuje się halogenkiem alkilomagnezowym w eterze w celu usunięcia halogenku związanego z glinem. Sposób ten jednak jest kłopotliwy, ponieważ proces

trzeba prowadzić w dwóch stopniach. Doświadczenia, polegające na przeprowadzeniu sposobu wymienionego na pierwszym miejscu w obecności najróżniejszych eterów z takimi stopami $Al-Mg$, w którym oba metale występują odpowiednio do przebiegu reakcji w stosunku stechiometrycznym wykazały, że wprawdzie otrzymuje się odpowiednie produkty reakcji, jednak reakcja przebiega bardzo powoli.

Stwierdzono, że związki kompleksowe eteru z trójalkiloglinem otrzymuje się bardzo korzystnie i z dużymi wydajnościami w prosty sposób, jeżeli na mieszaniny metalicznego glinu i magnezu, albo na mieszaniny ze stopów $Al-Mg$ i metalicznego glinu albo magnezu działa się halogenkami alkiłowymi w obecności eterów. Reakcja przebiega nadzwyczaj żywo z dużym wydzielaniem ciepła tak, że w wielu przypadkach konieczne jest intensywne chłodzenie. Korzystnie pracuje się tak, ażeby stosunek ilościowy obydwu metali w mieszaninie metali lub w mieszaninie ze stopu i metalu od-

powiadał stechiometrycznemu stosunkowi przebiegu reakcji według poniższego równania:



w którym R może oznaczać dowolną resztę alkilową, np. resztę metylową, etylową, propylową, butylową albo izobutylową, a X oznacza chlorowec.

Obydwa metale jak też ich stopy można stosować w postaci grysiku albo wiórków. Wstępne trawienie albo dodawanie np. jodu w celu zapoczątkowania reakcji nie jest konieczne przy stosowaniu bromków alkilowych, ponieważ reakcja rozpoczyna się natychmiast i przebiega z dużą szybkością. W zależności od każdorazowego celu zastosowania związków kompleksowych eteru można stosować najróżniejsze etery. Temperatury reakcji należy określić empirycznie w zależności od budowy halogenków alkilowych eteru. W reakcjach z wyższymi halogenkami alkilowymi albo w obecności wysokocząsteczkowych eterów, np. alkiloaryloeterów należy stosować wyższe temperatury, najczęściej w zakresie 60 — 140°C.

Związki kompleksowe alkiloaryloeterów z trójalkiloglinem, jak np. anizolu, fenetolu, eteru i izopropylufenyloвого itp. wytworzone sposobem według wynalazku, są bardzo korzystnymi katalizatorami przy wytwarzaniu wysokocząsteczkowych poliolefin metodą niskociśnieniową.

Przykład I. Do 80 g mieszaniny składającej się ze stopu Al — Mg zawierającego 5% Al i 25 g czystego metalicznego glinu dodano jednorazowo 800 cm³ eteru dwuetylowego. Mieszaninę ogrzewano do temperatury około 40°C i chłodząc wkroplono 550 g bromku butylowego. Nastąpiła gwałtowna reakcja; temperatura wzrosła mimo chłodzenia, przejściowo do 70 — 100°C.

Po około 2 godzinach cały metal przereagował na związek kompleksowy eteru z trójbutylodwuetyloglinem i bromek butylomagnezowy. Oddzielenie utworzonego związku kompleksowego od nadmiaru bromku butylomagnezowego nastąpiło przez destylację w próżni. Temperatura wrzenia 110 — 120°C przy 2 mm Hg. Otrzymano 325 g związku kompleksowego eteru z trójbutylodwuetyloglinem, to jest 85% teorii.

Przykład II. 50 g grysiku glinowego i 160 g wiórków magnezowych w obecności 1 litra eteru izobutylowego poddano reakcji przy wkraplaniu i mieszaniu z 880 g bromku etylowego. Energiczna reakcja była tak sterowana przez dobre chłodzenie naczynia reakcyjnego, że eter wrzał łagodnie. W ciągu 3 godzin cały metal przereagował na bromek etylomagnezowy i związek kompleksowy eteru z trójetyloizobutyloglinem. Oddzielenie nastąpiło według przykładu I przez frakcjonowaną destylację w próżni. Otrzymano 250 g związku kompleksowego eteru z trójetyloizobutyloglinem, to jest 80% teorii.

Przykład III. Odpowiednio do stechiometrycznego stosunku tworzenia związków kompleksowych eteru z trójalkiloglinem zadano 500 cm³ anizolu 54 g grysiku glinowego i 78 g grubych wiórków magnezowych. Mieszaninę tę ogrzano do temperatury 80°C i dodano około 40 g bromku etylowego. Ponieważ reakcja przebiega silnie egzotermicznie zastąpiono ogrzewanie łaźnią chłodzącą i wkroplono szybko dalsze 610 g bromku etylowego. Po około 1 godzinie, podczas której temperatura wahała się między 90 — 100°C reakcja zakończyła się. Wytworzony związek kompleksowy eteru z trójetyloanizologlinem oddzielono od MgBr₂ otrzymanego z dużą czystością i nadmiaru anizolu przez destylację przy 2 mm Hg.

Oddzielenie wytworzonego katalizatora od resztek anizolu nie narażało trudności, ponieważ temperatury wrzenia przy tym ciśnieniu różniły się o 50 — 60°C.

Otrzymano 400 g związku kompleksowego eteru z trójetyloanizologlinem to jest około 90% teorii; temperatura wrzenia przy 2 mm Hg wynosiła 90 — 100°C.

Przykład IV. Do mieszaniny składającej się z 84 g stopu Al—Mg zawierającego 6,5% glinu i z 49 g czystego metalicznego glinu dodano mieszając jednorazowo 500 cm³ anizolu, odpowiednio do stosunku stechiometrycznego wytwarzania związku kompleksowego eteru z trójalkiloglinem. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 75°C. Następnie dodano 40 g bromku etylu, po czym reakcja przebiegała gwałtownie. Temperaturę utrzymywano na poziomie 90 — 100°C. Po około 2 godzinach przereagował cały metal z dodanymi jeszcze 600 g bromku etylu. Przeróbką otrzymanego

produktu reakcji nastąpiła jak w przykładzie III.

Wydajność wynosiła 380 g, to jest 85% teorii.

Przykład V. Do 80 g stopu zawierającego 70% *Al* i 30% *Mg* dodano tyle grubych wiórków magnezowych ażeby stechiometryczny stosunek tworzenia związków kompleksowego eteru z trójalkiloglinem nie został przekroczony. Następnie do mieszaniny tej dodano 500 cm³ fenetolu i około 40 g bromku etylu. Po 20 minutach ogrzewania do temperatury 140°C wkrcpiono pod ciśnieniem 300 g chlorku etylu i temperaturę reakcji utrzymywano na poziomie 120 — 130°C. Po 4,5 godzinach reakcja zakończyła się, a powstała biała brejowata mieszanina została przerobiona jak w przykładzie III przez destylację w próżni.

Otrzymano 330 g związku kompleksowego eteru z trójetylofenetologlinem, to jest 65% teorii.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania związków kompleksowych eteru z trójalkiloglinem, znamienny tym, że mieszaniny z metalicznego glinu i magnezu, albo mieszaniny ze stopów *Al—Mg* z metalicznym glinem albo magnezem poddaje się reakcji w obecności eterów z halogenkami alkilowymi, przy czym stosunki ilościowe glinu i magnezu w mieszaninie metali lub w mieszaninie stopu i metalu dobiera się korzystnie tak, że odpowiadają one stechiometrycznemu stosunkowi przebiegu reakcji.

VEB Leuna Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy