



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 31.10.78 (P 210619)

Pierwszeństwo: 31.10.77 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1983

Int. Cl.<sup>3</sup> C07C 31/30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Cornelis Emile Petrus Valerius Van Den Berg

Uprawniony z patentu: Stamicarbon B. V., Geleen (Holandia)

## Sposób wytwarzania roztworów alkoholanów magnezu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworów alkoholanów magnezu, w których atom magnezu jest połączony z dwiema grupami alkoksylowymi.

Alkanolany magnezu i ich wytwarzanie są znane od dawna. Według „Handbuch der Anorganischen Chemie” Gmelin’a, Edition 8, Magnesium, system nr 27, tom A, str. 315 i 316, już na przełomie wieków wiadano, że magnez rozpuszcza się w absolutnym metanolu w temperaturze pokojowej, z wytworzeniem metanolanu magnezu.

Reakcja z etanolem jest trudniejsza, a z propanolem lub wyższymi alkoholami bardzo trudna, np. przebiega w fazie gazowej z ogrzanym magnezem lub nie zachodzi w ogóle. Sposoby wytwarzania i formowania alkanolanów magnezu opisano również w „Handbuch der Organischen Chemie” Beilstein’a, pod hasłem metanol, etanol, propanol, izopropanol i wyższe alkohole, numery systemowe 19, 20 i 24 w tomie podstawowym i w tomach uzupełniających.

Metanolan magnezu jest rozpuszczalny w metanolu, etanolan magnezu znacznie słabiej rozpuszczalny w etanolu. Ze wzroście liczby atomów węgla w grupach alkoksylowych, szybko dalej zmniejsza się rozpuszczalność w odpowiednim alkoholu. Propanolan i izopropanolan magnezu są zasadniczo nierozpuszczalne w odpowiednim alkoholu.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2570058, magnez reaguje z alka-

2

nolami o co najmniej 4 atomach węgla, jeżeli reakcja prowadzona jest w chloroformie lub czterochlorku węgla, w obecności katalitycznej ilości związku rtęci.

5 Jeżeli reakcję magnezu z np. alkoholem n-amyłowym przeprowadza się w obecności małej ilości związku rtęci, lecz w nieobecności chloroformu lub czterochlorku węgla, to reakcja szybko ustaje i obserwuje się osad na powierzchni metalicznego magnezu.

10 Jeżeli jednak reakcję prowadzi się z mieszaniną 95% alkoholu n-amyłowego i zaledwie 5% czterochlorku węgla i z katalityczną ilością związku rtęci, to reakcja przebiega do całkowitego rozpuszczenia magnezu. Związek chloru ma oczywisty wpływ roztwarzający, który można również obserwować, gdy stosuje się mieszaninę alkoholu i rozpuszczalnika węglowodorowego.

20 Stwierdzono, że alkoholany jako takie nie są rozpuszczalne w węglowodorach lub mogą być rozpuszczalne jedynie z wytworzeniem roztworów bardzo lepkich. Przypuszcza się, że w lepkich odczynach są obecne polimery magnezu, takie jak opisane przez Bryce-Smith’a i Wakefield’a w J. Chem. Soc. 1964 (July) 2435—5.

25 Dwualkanolany magnezu są stosowane jako składniki katalityczne w syntezach organicznych i w procesach polimeryzacji olefin. Ze względu na łatwiejsze operowanie w praktyce bardziej korzystne byłoby stosowanie roztworów takich zwią-

ków magnezu o mniejszej lepkości niż opisane wyżej znane roztwory.

Obecnie stwierdzono, że niewielkiej lepkości roztwory organicznych związków magnezu zawierających tlen można otrzymać przez rozpuszczenie w rozpuszczalniku węglowodorowym związku magnezu tego typu, w którym atom magnezu jest połączony z dwiema grupami alkoksylowymi o 3—30 atomach węgla w każdej i o łącznie co najmniej 7 atomach węgla, w obecności co najmniej 5% molowych, w stosunku do związku magnezu, alkoholu metalu przejściowego z IV grupy układu okresowego pierwiastków.

Alkanolany magnezu o 3 do 30 atomach węgla w grupie alkoksylowej i co najmniej 7 atomach węgla w obu grupach alkoksylowych można rozpuścić w rozpuszczalniku węglowodorowym, korzystnie podczas łagodnego ogrzewania, dodając alkoholu metalu przejściowego. Ogrzewanie przeprowadza się zwykle w temperaturze co najmniej 50°C, a korzystnie co najmniej 70°C. Rozpuszczalniki o niskiej temperaturze wrzenia, jak propan, butan, pentan, stwarzają konieczność prowadzenia procesu pod ciśnieniem.

Jeżeli takie rozpuszczalniki o niskiej temperaturze wrzenia nie zasługują na szczególne preferowanie, np. w świetle użycia roztworów, korzystnie jest wybrać rozpuszczalniki o wyższej temperaturze wrzenia, umożliwiające przeprowadzenie rozpuszczenia pod ciśnieniem atmosferycznym. Rozpuszczanie korzystnie można przeprowadzić łagodnie ogrzewając pod chłodnicą zwrotną.

Jeżeli jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodory lub frakcje węglowodorów o wyższych temperaturach wrzenia, to można stosować wyższe temperatury, np. powyżej 100 lub nawet 200°C, co czasami jest korzystne, a w każdym razie zwiększa szybkości reakcji i rozpuszczania.

Dla przyczyn ekonomicznych, ogrzewania nie dokonuje się w temperaturze wyższej niż konieczna dla łagodnego rozpuszczenia. Związki magnezu takie jak alkanolany niższych alkoholi stosowane do wytwarzania roztworów można otrzymać bezpośrednio z magnezu i odpowiedniego alkoholu.

Roztwory związków organicznych magnezu można również otrzymać w ten sposób, że prowadzi się reakcję alkanolanu magnezu o 1—3 atomach węgla w każdej grupie alkoksylowej z alkanolem o 3—30 atomach węgla, w obecności co najmniej 5% molowych, w stosunku do związku magnezu, alkoholu metalu przejściowego z IV grupy układu okresowego pierwiastków. Korzystnie stosuje się co najmniej 15% molowych alkoholu metalu przejściowego.

Wytwarzanie alkanolanów magnezu z grupami alkoksylowymi o 5 lub większej liczbie atomów węgla zwykle musi rozpoczynać się od alkanolanów magnezu niższych alkoholi, np. metanolu magnezu, etanolu magnezu lub izopropanolu magnezu, które następnie ogrzewa się z wyższymi alkoholami, np. heksanolem, oktanolem, dekanolem itp., przeprowadzając je w alkanolany magnezu wyższego alkoholu, z uwolnieniem alkoholu niższego.

Wadą tych przemian jest to, że usuwanie niższe-

go alkoholu z mieszaniny reakcyjnej jest zwykle wysoce niepełne, tak że reakcja nie zachodzi do końca. Przykładowo, gdy izopropanolan magnezu ogrzewa się w rozpuszczalniku węglowodorowym z dekanolem, w ilości, która może zastąpić jedną lub obie grupy izopropoksyłowe, uwalnia się izopropanol, który początkowo może być usunięty z mieszaniny reakcyjnej przez gotowanie.

Następnie jednak wytworzy się bardzo lepki roztwór izopropanolanu-dekanolanu magnezu lub dwudekanolanu magnezu w rozpuszczalniku węglowodorowym. Izopropanol nie może być usuwany z tej bardzo lepkiej masy przez gotowanie i przemiana nie może być kontynuowana do zakończenia.

Natomiast dodatek alkoholu metalu przejściowego pozwala obniżyć lepkość. Można go dodać również po przekształceniu niższego alkanolanu magnezu w wyższy alkanolan magnezu.

W celu otrzymania dwudekanolanu magnezu można dodać duży nadmiar dekanolu, jeżeli to jest pożądane i reakcję prowadzić do końca, dzięki silnemu rozcieńczeniu, lecz zastąpienie nadmiaru dekanolu rozpuszczalnikiem węglowodorowym, który zwykle ma niższą temperaturę wrzenia niż dekanol (231°C) jest kłopotliwe i kosztowne.

Niniejszy wynalazek szczególnie nadaje się do bezpośredniego wytwarzania roztworów alkanolanów magnezu mających większą liczbę atomów węgla w grupach alkoksylowych drogą przemiany alkanolanów magnezu mających 1—3 atomów węgla w grupach alkoksylowych, przez dodanie alkanolanu metalu przejściowego, np. czteroalkoksytanu podczas przemiany alkanolanu magnezu o 1—3 atomach węgla przy użyciu wyższego alkoholu, np. alkoholu o 4—30 atomach węgla.

Korzystnie prowadzi się reakcję izopropanolu magnezu z 1—2 równoważnikami dekanolu w obecności co najmniej 5% molowych w stosunku do związku magnezu, alkoholu metalu przejściowego np. izopropanolanu magnezu razem z czteroalkoksytanem w ilości 20% molowych w stosunku do magnezu i jednym lub dwoma równoważnikami dekanolu wprowadzi się do rozpuszczalnika organicznego i mieszaninę tę ogrzewa się, powstaje nieco lepki roztwór izopropanolano-dekanolanu magnezu lub dwudekanolanu magnezu, z którego uwolniony izopropanol łatwo można odparować, do pełnego zakończenia reakcji.

Rozpuszczalnikiem wybranym do tej przemiany jest korzystnie taki, który łatwo może być oddzielany z izopropanolu przez destylację. Użyty rozpuszczalnik i końcowy roztwór, oprócz organicznego związku zawierającego tlen, nie mogą zawierać lub mogą zawierać jedynie niewielkie ilości związków tlenowych, np. niższego alkoholu powstałego w reakcji alkoholu magnezu z wyższym alkoholem. W każdym razie ilość tlenu w takich związkach musi być mniejsza od ilości tlenu, poprzez który grupa organiczna jest przyłączona do metalu. Takie związki nie powinny być obecne i dlatego pożądane jest skuteczne rozdzielenie powstałego alkoholu i rozpuszczalnika węglowodorowego.

To co zostało wyżej powiedziane przykładowo

o reakcji izopropanolanu magnezu z dekanolem dotyczy oczywiście reakcji jakiegokolwiek alkanolanu magnezu z alkanolem o co najmniej 3 atomach węgla z wyższym alkanolem.

Alkoholany magnezu można otrzymywać bezpośrednio również z butanolu lub pentanolu, i można je następnie w podobny sposób konwertować z wyższymi alkoholami. Lecz proces tego typu jest mało korzystny.

Znacznie łatwiej jest sporządzić metanolan, etanolan, propanolan lub izopropanolan i dlatego użycie tych związków wyjściowych jest korzystniejsze w wytwarzaniu alkoholany magnezu z wyższego alkoholu.

Wytwarzanie butanolanu lub pentanolanu magnezu jest łatwiejsze z niższego alkoholu niż drogą bezpośrednią. Tak więc również w tych przypadkach korzystniejsze jest wytwarzanie poprzez niższe alkanolany.

Korzystnie, jedna z grup alkoksylowych alkoholów magnezu, które mają być rozpuszczane, zawiera co najmniej 5 atomów węgla, gdyż rozpuszczalność staje się lepsza ze wzrostem liczby atomów węgla w grupach alkoksylowych. Bez alkoholów metali przejściowych otrzymuje się bardzo trudne w manipulowaniu lub nawet uniemożliwiające manipulowanie, bardzo lepkie roztwory lub nawet stałe żele, przy stężeniach tak niskich, jak poniżej 0,5 molarne, np. 0,1 lub 0,2 M.

Ogólnie, roztwory alkoholów magnezu, w których do magnezu są przyłączone różne grupy alkoksylowe, są mniej lepkie, niż gdy grupy alkoksylowe są takie same. Tak więc korzystniejsze są alkoholany magnezu z różnymi grupami alkoksylowymi.

Te roztwory mieszanych alkoholów można również sporządzać ogrzewając mieszaninę alkoholany magnezu z mniejszą grupą alkoksylową i alkoholany magnezu z większą grupą alkoksylową, jak np. dwuizopropanolan magnezu i dwudekanolan magnezu.

Alkoholany metali przejściowych obejmują alkanolany, arenolany, zwłaszcza fenolany. Organiczne grupy przyłączone do atomu metalu przejściowego poprzez atom tlenu zawierają 1 do 20, korzystnie 4 do 8 atomów węgla w grupie.

Korzystnie stosuje się alkanolany metali przejściowych. Odpowiednimi związkami metali przejściowych są związki tytanu, cyrkonu, wanadu i chromu, lecz przede wszystkim stosowane są związki tytanu. Spośród związków tytanu należy preferować czterobutanolan tytanu (tzn. czterobutoksytytan, w większości przypadków oznaczany skrótem TBT).

Nieznacznie lepkie roztwory według wynalazku można otrzymać przez rozpuszczenie alkanolanu magnezu w rozpuszczalniku węglowodorowym, który daje bardzo lepki roztwór.

Następnie dodaje się alkoholany metalu przejściowego, po czym lepkość znacznie się zmniejsza. Naturalnie można w tym celu stosować tylko takie alkanolany magnezu, które są rozpuszczalne w węglowodorach jako takie.

Alkanolan magnezu korzystnie rozpuszcza się w obecności alkoholany metalu przejściowego.

Ilość alkoholany metalu przejściowego wynosi co najmniej 5% molowych, w stosunku do związku magnezu i zasadniczo nie ma górnej granicy.

Dla przyczyn praktycznych nie dobiera się zbyt dużej ilości związku metalu przejściowego i korzystnie nie będzie ona większa niż konieczna. Powyżej danego stężenia alkoholany metalu przejściowego, które zależy od warunków, lepkość roztworu związku magnezu nie będzie dalej zmniejszana i w konsekwencji zwykle nie będzie się stosować większych ilości. Ilość związku metalu przejściowego dająca najlepsze wyniki, można łatwo określić przez doświadczenie.

Skuteczność związków metalu przejściowego zależy od metalu przejściowego i grup organicznych. Alkoholany tytanu są bardzo skuteczne, natomiast wymagane są wyraźnie wyższe ilości alkoholów cyrkonu. Ogólnie, wystarcza mniej niż 100% molowych związku metalu przejściowego, obliczone w stosunku do związku magnezu. Korzystnie stosuje się co najwyżej 60% molowych, a przede wszystkim co najwyżej 35% molowych.

Najlepsze wyniki, tj. najmniej lepkie roztwory z najmniejszą ilością metalu przejściowego otrzymuje się z czteroalkoholami tytanu. 5% molowych daje roztwory, którymi łatwo można manipulować, lecz które nadal mogą być nieco lepkie. W temperaturach poniżej pokojowej, zwłaszcza poniżej 0°C, która może występować podczas magazynowania na otwartej przestrzeni w klimatach umiarkowanych, roztwory tego typu mogą stać się bardzo lepkie.

Dla sporządzenia roztworów, które pozostają mało lepkie nawet przy przedłużonym magazynowaniu w temperaturach rzędu, np. -10°C, korzystnie stosuje się co najmniej 15% molowych alkoholany tytanu.

Celem zwiększenia efektywności, takie czteroalkoksylany tytanu używa się w ilościach nie przekraczających 60% molowych, korzystnie w ilościach nie przekraczających 35% molowych. Związki innych metali z reguły wymagają użycia większych ilości.

Węglowodory stosowane w niniejszym wynalazku jako rozpuszczalnik są węglowodorami alifatycznymi lub cykloalifatycznymi, jak np. propan, butan, izobutan, jeden lub więcej pentanów, heksanów, heptanów itp., cyklopentan, cykloheksan i ich homologi itp. Węglowodory aromatyczne również mogą być stosowane jako rozpuszczalniki, lecz ze względów praktycznych korzystniejsze są węglowodory alifatyczne lub cykloalifatyczne.

Niższe węglowodory, jak propan i butan, mogą być stosowane tylko pod ciśnieniem. Korzystnie stosuje się rozpuszczalniki, które są cieczami pod ciśnieniem atmosferycznym. Można również stosować frakcje ropy naftowej, które składają się z alifatycznych i cykloalifatycznych węglowodorów i mogą zawierać szeroko zmieniające się ilości węglowodorów aromatycznych.

Korzystnie, nie wybiera się frakcji węglowodorowych o zbyt wysokich temperaturach wrzenia, ponieważ stają się one coraz bardziej lepkie ze zwiększeniem ciężaru cząsteczkowego. Temperatura wrzenia wynosi poniżej 300°C, korzystnie poni-

żej 200°C, a zwłaszcza poniżej 120°C lub górna granica zakresu wrzenia jest poniżej rzeczonych temperatur.

Najkorzystniejszymi rozpuszczalnikami są benzyna o niskiej temperaturze wrzenia i pięciometyloheptan o stosunkowo wysokiej temperaturze wrzenia. Organiczne związki magnezu w roztworze w węglowodorach, zwłaszcza alkanolany magnezu, mogą być stosowane, przykładowo, jako składniki katalityczne i w syntezach organicznych.

Wynalazek objaśniają następujące przykłady.

**Przykład I.** Wytwarzanie roztworu  $Mg(OC_{10}H_{21})_2$ . 48 gramów wiórków magnezowych i szczyptę jodu umieszcza się w 2-litrowej kolbie trójszyjnej, wyposażonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną. Następnie wkrapla się 0,5 litra absolutnego metanolu. Reakcja zachodzi energicznie i powstaje lepka, biała masa.

Następnie dodaje się nadmiar dekanolu-1 (0,5 litra) i miesza mieszaninę w temperaturze 70°C w ciągu 3 godzin. Alkohol odparowuje się w próżni i uzyskuje szarą, stałą masę, do której dodaje się 1,5 litra suchej benzyny i 0,2 mola (68 ml) czterobutoksytytanu. Stała masa rozpuszcza się całkowicie podczas mieszania w temperaturze 70°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór pozostaje mało lepki.

**Przykład II.** Wytwarzanie roztworu  $Mg(izo-O-C_3H_7)(OC_{10}H_{21})$ .

250 ml benzyny, 40 mmoli (4,56 g) etanolanu magnezu, 40 mmoli (3,1 ml) izopropanolu i 40 mmoli (7,6 ml) dekanolu-1 umieszcza się w 0,5 litrowej kolbie trójszyjnej, wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenia gazu i cieczy.

Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 70°C w ciągu 48 godzin mieszając i przepuszczając przez mieszaninę reakcyjną suchy azot. Gaz-parę odprowadza się przez chłodnicę, która jest lekko chłodzona powietrzem, a odparowaną benzynę regularnie uzupełnia się. Nierozpuszczalny etanolan magnezu powoli rozpuszcza się, z wytworzeniem izopropanolanodekanolanu magnezu. Uwolniony etanol odprowadza się jako parę, łącznie z azotem i parami benzyny. Powstaje lepka galareta. Dodaje się 4 mmole (1,36 ml) czterobutoksytytanu. Lepka galareta staje się mniej lepka i po godzinie w temperaturze 70°C tworzy się płynny, lekko mętny roztwór.

Przy dodatku tylko 4% molowych lub w ogóle bez dodatku, czterobutoksytytanu do 0,3 molarne-go roztworu  $Mg(O-izoC_3H_7)(OC_{10}H_{21})$  tworzy się lepka galareta, której lepkości nie można określić.

Przy dodatku 10% molowych, 20% molowych i 30% molowych czterobutoksytytanu w stosunku do związku magnezu lepkość roztworu wynosi odpowiednio 13, 0,8 i 0,7 m.P.a.s. w temperaturze 25°C.

**Przykład III.** Wytwarzanie roztworu  $Mg(OC_{10}H_{21})(OC_{18}H_{37})$ .

8,6 g (75 mmoli) etanolanu magnezu w 250 ml pentametyloheptanu (mieszanina dodekanów składająca się głównie z 2,2, 4, 6,6-pięciometyloheptanu) umieszcza się w 500 ml kolbie trójszyjnej, wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i do-

prowadzenia gazu i cieczy. Dodaje się 22,1 ml alkoholu cetylowego (heksadekanolu-1,  $C_{16}H_{33}OH$ ) i ogrzewa w temperaturze 110°C, przepuszczając azot. Po godzinie dodaje się 14,3 ml dekanolu i miesza roztwór w temperaturze 110°C w ciągu 4 godzin, przepuszczając w sposób ciągły azot. Otrzymuje się lepłą masę z galaretowatymi cząsteczkami. Dodaje się 7,5 mmoli (2,6 ml) czterobutoksytytanu. Lepka mieszanina reakcyjna wkrótce staje się mniej lepka, a po godzinie roztwór staje się lekko płynący i utrzymuje się w tej postaci po ochłodzeniu do temperatury pokojowej.

**Przykład IV.** Wytwarzanie roztworu  $Mg(izo-OC_3H_7)(OC_{10}H_{21})$ .

76 mmoli (10,8 g) dwuizopropanolanu magnezu, 76 mmoli (14,5 ml) dekanolu-1 i 250 ml benzyny umieszcza się w 0,5 litrowej kolbie trójszyjnej, wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenia gazu i cieczy. Mieszaninę ogrzewa się mieszając i utrzymując w temperaturze 70°C w ciągu 4 godzin, przepuszczając mały strumień azotu. Azot obciążony parami izopropanolu i benzyny przepuszcza się przez chłodnicę, która jest lekko chłodzona powietrzem. Odparowaną benzynę okresowo uzupełnia się otrzymuje się lepki roztwór.

Następnie do roztworu utrzymywanego w temperaturze 70°C dodaje się 7,6 mmoli (2,6 ml) czterobutoksytytanu. Roztwór staje się mniej lepki i po godzinie mieszania w 70°C jest tak płynny, jak woda i pozostaje takim po oziębieniu do temperatury pokojowej.

**Przykład porównawczy.** Zamiast czterobutoksytytanu, do lepkiego roztworu izopropanolanu-dekanolanu magnezu, sporządzonego według przykładu IV, dodaje się 7,6 mmoli trójizopropanolanu glinu. Lepkość roztworu nie zmienia się po godzinie mieszania w temperaturze 70°C.

**Przykład V.** Wytwarzanie roztworu  $Mg(izo-OC_3H_7)(OC_{10}H_{21})$ .

72 mmole (10,2 grama) izopropanolanu magnezu w 250 ml benzyny i 14,4 mmoli (4,9 ml) czterobutoksytytanu umieszcza się w 0,5 litrowej kolbie trójszyjnej, wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenia gazu i cieczy. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 70°C w ciągu 8 godzin, mieszając i przepuszczając azot. Stwierdza się, że izopropanolan magnezu nie rozpuszcza się i nie obserwuje się zmiany w układzie.

Następnie dodaje się 72 mmole (13,7 ml) n-dekanolu i mieszaninę miesza się w ciągu dalszych 8 godzin w temperaturze 70°C, przepuszczając azot. Odparowaną benzynę okresowo uzupełnia się. Powstaje klarowny roztwór, który również pozostaje tak płynny jak woda po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Roztwór pozostaje płynny również po 3 miesiącach przechowywania w temperaturze -7°C.

**Przykład VI.** Wytwarzanie roztworu  $Mg(izo-OC_3H_7)(OC_8H_{17})$ .

Postępuje się jak w przykładzie IV, lecz teraz dodaje się 76 mmoli n-oktanolu-1. Również w tym przypadku otrzymuje się roztwór płynny w temperaturze pokojowej i którego lepkość nie zmie-

nia się po 10 tygodniach przechowywania w temperaturze pokojowej.

Przykład VII. Wytwarzanie roztworu Mg ( $iOC_3H_7$ ) ( $OC_{10}H_{21}$ ).

Postępuje się jak w przykładzie VI, z tym, że dodaje się 76 mmoli oktanolu-2. Otrzymuje się płynny roztwór, który również pozostaje płynny po ochłodzeniu do temperatury pokojowej i który różni się od roztworu otrzymanego w przykładzie VI jedynie lekką mętnością.

Przykład VIII. Wytwarzanie  $Mg(OC_{10}H_{21})_2$ .

76 mmoli (10,8 g) dwuizopropanolanu magnezu, 152 mmole (28,9 ml) dekanolu-1 i 250 ml benzyny umieszcza się w 0,5 litrowej kolbie trójszyjnej wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenia gazu i cieczy.

Następnie dodaje się 7,6 mmoli (2,6 ml) czterobutoksytytanu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 70°C mieszając i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Przez mieszaninę przepuszcza się mały strumień azotu, a azot obciążony parami izopropanolu i benzyny odprowadza przez chłodnicę, która jest lekko chłodzona powietrzem. Odparowaną benzynę okresowo uzupełnia się. Otrzymuje się płynny roztwór, który pozostaje niezmienny po ochłodzeniu i 10 tygodniach przechowywania w temperaturze pokojowej.

Przykład IX. Wytwarzanie roztworu Mg ( $iOC_3H_7$ ) ( $OC_8H_{17}$ ).

Roztwór sporządza się w taki sam sposób, jak w przykładzie IV, lecz zamiast dekanolu-1 dodaje się 76 mmoli heksenolu-1. Otrzymuje się bardzo lepki roztwór już po godzinie mieszania w temperaturze 70°C. Dodaje się 7,6 mmoli (2,6 ml) czterobutoksytytanu i roztwór staje się tak płynny jak woda, po godzinie w temperaturze 70°C. Roztwór pozostaje płynny po ochłodzeniu i przechowywaniu w temperaturze pokojowej.

Przykład X. Wytwarzanie roztworu Mg ( $iOC_3H_7$ ) ( $OC_8H_{17}$ ).

Roztwór sporządza się w taki sam sposób jak w przykładzie IV, lecz zamiast dekanolu-1 dodaje się 76 mmoli pentanolu-1. Po godzinie mieszania w temperaturze 70°C otrzymuje się lepki roztwór, którego lepkość wzrasta przy dalszym mieszaniu w temperaturze 70°C. Po 3 godzinach dodaje się 7,6 mmoli (2,6 ml) czterobutoksytytanu. Roztwór staje się płynny jak woda po około 10 minutach. Roztwór jest płynny w temperaturze pokojowej, lecz stopniowo staje się bardziej lepki przy przedłużonym przechowywaniu w temperaturze pokojowej.

Przykład XI. Wytwarzanie roztworu Mg ( $iOC_3H_7$ ) ( $OC_{10}H_{21}$ ).

Roztwór  $Mg(iOC_3H_7)$  ( $OC_{10}H_{21}$ ) sporządza się w taki sam sposób jak w przykładzie IV, lecz zamiast 250 benzyny jako rozpuszczalnik dodaje się 250 ml cykloheksanu. Otrzymuje się płynny roztwór, który również pozostaje płynny po ochłodzeniu i przedłużonym przechowywaniu w temperaturze pokojowej.

Przykład XII. Wytwarzanie Mg i ( $C_3H_7$ ) ( $OC_{10}H_{21}$ ).

Postępuje się jak w przykładzie IV, lecz zamiast czterobutoksytytanu dodaje się 7,6 mmoli

czterobutoksycyrkonu. Po godzinie mieszania w temperaturze 70°C lepkość roztworu znacznie zmniejsza się, lecz roztwór nie staje się płynny. Dodaje się dalsze 7,5 mmoli czterobutoksycyrkonu i teraz otrzymuje się płynny roztwór po godzinie mieszania w temperaturze 70°C.

Po ochłodzeniu i trzydniowym przechowywaniu w temperaturze pokojowej lepkość roztworu wyraźnie wzrasta, choć roztwór pozostaje łatwy do manipulowania.

Ponownie dodaje się 7,6 mmoli czterobutoksycyrkonu (a więc w sumie 22,8 mmoli, tj. 30% molowych), a teraz otrzymany roztwór jest trwale płynny.

Przykład XIII. Wytwarzanie roztworu Mg ( $iC_3H_7$ ) ( $OC_{10}H_{21}$ ).

Sporządza się roztwór według przykładu IV, lecz dodaje się jedynie 3,8 mmoli czterobutoksytytanu. Lepki roztwór izopropylanu-dekanolanu magnezu staje się płynny po godzinie mieszania w temperaturze 70°C, lecz roztwór staje się lepki po ochłodzeniu do temperatury pokojowej.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów alkoholów magnezu, w których atom magnezu jest połączony z dwiema grupami alkoksylowymi o 3–30 atomach węgla w każdej i o łącznie co najmniej 7 atomach węgla, w rozpuszczalnikach węglowodorowych, **znamienny tym**, że alkoholan magnezu rozpuszcza się w obecności co najmniej 5% molowych, w stosunku do związku magnezu, alkoholanu metalu przejściowego z IV grupy układu okresowego pierwiastków.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczanie prowadzi się podczas ogrzewania.

3. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że jako alkoholan metalu przejściowego stosuje się alkanolan tytanu.

4. Sposób według zastr. 3, **znamienny tym**, że jako alkanolan tytanu stosuje się czterobutoksytytan.

5. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że alkoholan metalu przejściowego stosuje się w ilości co najmniej 15% molowych, w stosunku do magnezu.

6. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że alkoholan metalu przejściowego stosuje się w ilości co najwyżej 100% molowych, w stosunku do magnezu.

7. Sposób według zastr. 6, **znamienny tym**, że alkoholan metalu przejściowego stosuje się w ilości co najwyżej 60% molowych w stosunku do magnezu.

8. Sposób wytwarzania roztworów alkoholów magnezu, w których atom magnezu jest połączony z dwiema grupami alkoksylowymi o 3–30 atomach węgla w każdej i o łącznie co najmniej 7 atomach węgla, w rozpuszczalnikach węglowodorowych, **znamienny tym**, że prowadzi się reakcję alkanolanu magnezu o 1–3 atomach węgla w każdej grupie alkoksylowej z alkanolem o 3–30 atomach węgla, w obecności co najmniej 5% molowych, w stosunku do związku magnezu, alkohola-

lanu metalu przejściowego z IV grupy układu okresowego pierwiastków.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że prowadzi się reakcję izopropanolanu magnezu z dekanolem, w obecności co najmniej 5% molo-

wych, w stosunku do związku magnezu, alkoholu metalu przejściowego.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że na roztwór izopropanolanu magnezu działa się 1—2 równoważnikami dekanolu.