

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 244

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,26/03

Zgłoszono: 18.VIII.1969 (P 135 420)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07f 7/26

Opublikowano: 30.X.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Marek Bolesławski,
Ryszard Kunicki

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania czterometylołowiu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterometylołowiu z dwumetylochlooroglinu i/lub seskwimetylochlooroglinu, stosowanego jako środek przeciwstukowy.

Dotychczasowe metody wytwarzania czterometylołowiu polegające na reakcji chlorku metylu ze stopem sodowo-ołowiowym wobec różnego rodzaju dodatków są trudne do przeprowadzenia ze względu na stosowanie zwiększonego ciśnienia w procesie technologicznym. Znane metody wytwarzania czterometylołowiu z trójmetyloglinu i soli ołowiowych wymagają dużej ilości operacji ze względu na złożoność procesu wytwarzania trójmetyloglinu.

Według polskiego opisu patentowego nr 54578 czterometylołów otrzymuje się z seskwihalogenków metylloglinowych i halogenków ołowiu wobec halogenków metali alkalicznych lub jak wynika z opisu patentowego nr 65480 czterometylołów otrzymuje się z dwumetylochlooroglinu i tlenku ołowiowego wobec halogenków metali alkalicznych, przy czym stosowane sole ołowiawe nie występują w postaci naturalnych minerałów.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu czterometylołowiu na drodze reakcji dwumetylochlooroglinu i/lub seskwimetylochlooroglinu z siarczkiem ołowiowym ewentualnie w obecności halogenków metali alkalicznych. Reakcję prowadzi się w niepolarnych rozpuszczalnikach takich jak ksylen, benzen, toluen, dekan, tetralina.

2

Wydajność reakcji zależy od wielu czynników jak np. użytego halogenku metalu alkalicznego, rozpuszczalnika, temperatury, czasu trwania reakcji, stężenia dwumetylochlooroglinu lub seskwimetylochlooroglinu.

Najlepsze wydajności produktu uzyskuje się prowadząc reakcję w obecności chlorku potasowego w temperaturze 30—170°C, korzystnie 110—140°C, w czasie od 15 minut do 8 godzin, korzystnie 0,5—3 godzin. Stosunki molowe reagentów powinny wynosić 1/4—4 moli chlorku potasowego na 1 mol związku glinoorganicznego oraz 1/8—4 moli siarczku ołowiowego na mol dwumetylochlooroglinu lub seskwimetylochlooroglinu. Najkorzystniejsze stężenie związku glinoorganicznego w rozpuszczalniku wynosi 25—50% wagowych.

Po zakończeniu procesu mieszaninę reakcyjną hydrolizuje się na zimno rozcieńczonym kwasem solnym lub siarkowym. Następnie całość sączy się a osad przemywa rozpuszczalnikiem. Po oddzieleniu warstwy organicznej od wodnej, warstwę wodną ekstrahuje się rozpuszczalnikiem używanym do reakcji. Z połączonych roztworów organicznych wyodrębnia się przez destylację czysty czterometylołów. Czterometylołów można też wyodrębnić nie prowadząc hydrolizy. Mieszaninę poreakcyjną sączy się, a osad przemywa rozpuszczalnikiem takim jaki stosowano do reakcji. Przesącz poddaje się destylacji otrzymując czysty czterometylołów oraz nieprzereagowany związek glino-

organiczny i rozpuszczalnik, które zawiera się do reakcji.

W sposobie według wynalazku ołów wprowadza się w postaci siarczku ołowiawego, który jest naturalnym minerałem, powoduje to zmniejszenie ilości operacji koniecznych w wypadku otrzymywania czterometylołowiu z innych soli ołowiawych.

Sposób według wynalazku wyjaśniono bliżej w poniższych przykładach:

Przykład I. Do trójszyjnego przepłukanego azotem reaktora zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną wprowadza się 1,12 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego oraz 0,35 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C . Następnie wkrapla się 2 ml 45% roztworu (0,90 g, $9,7 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksylenie. Reagenty miesza się i ogrzewa w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji zawartość reaktora ochładza się do temperatury pokojowej i hydrolizuje rozcieńczonym kwasem solnym (1:9). Po hydrolizie całość sączy się przez lejek ceramiczny G—1 i przemysza ksylenem. Warstwę organiczną przesącza oddziela się od warstwy wodnej, a warstwę wodną ekstrahuje się ksylenem. W połączonych warstwach organicznych wydajność czterometylołowiu wynosi 33%.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I miesza się i ogrzewa te same reagenty w temperaturze 80°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 14%.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I miesza się i ogrzewa te same reagenty w temperaturze 135°C w ciągu 15 minut. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 24%.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I miesza się i ogrzewa te same reagenty w temperaturze 135°C w ciągu 6 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 14%.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 1,17 g ($4,9 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego. Reaktor umieszcza się w termostacie olejowym w temperaturze 135°C . Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu (0,92 g, $9,99 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksylenie ogrzewa w ciągu 1 godziny. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 7,8%.

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie V miesza się i ogrzewa te same reagenty w temperaturze 80°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 5,6%.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 1,17 g ($4,9 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego i 0,72 g ($9,66 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 135°C . Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu (0,94 g, $10,2 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksylenie i ogrzewa w ciągu 1 godziny. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 29%.

Przykład VIII. Reakcję prowadzi się jak w przykładzie VII. Do reaktora wprowadza się 2,88 g ($38,6 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 25%.

Przykład IX. Reakcję prowadzi się jak w przykładzie I zastępując chlorek potasowy fluor-

kiem sodowym 0,19 g ($4,5 \cdot 10^{-3}$ mola). Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 20%.

Przykład X. Postępując jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 0,82 g ($3,4 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 135°C . Następnie wkrapla się 2 ml 40% roztworu (0,63 g, $6,8 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w dekanie i ogrzewa w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 3,6%.

Przykład XI. Postępując jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 0,28 g ($3,4 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego i 0,25 g ($3,35 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 150°C . Następnie wkrapla się 2 ml 40% roztworu (0,63 g, $6,8 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w dekanie i ogrzewa w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 20%.

Przykład XII. Postępując jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 1,26 g ($5,3 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego i 0,36 g ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 170°C . Następnie wkrapla się 50% roztwór (0,98 g, $10,66 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w tetralinie i ogrzewa w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 22%.

Przykład XIII. Postępując jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 0,6 g ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego i 0,36 g ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 135°C . Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu (0,94 g, $10,2 \cdot 10^{-3}$ mola) dwumetylochlooroglinu w ksylenie i ogrzewa 1 godzinę. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 33%.

Przykład XIV. Postępując jak w przykładzie I do reaktora wprowadza się 1,26 g ($5,3 \cdot 10^{-3}$ mola) siarczku ołowiawego i 0,36 g ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mola) chlorku potasowego. Reaktor umieszcza się w termostacie w temperaturze 135°C . Następnie wkrapla się 2 ml 50% roztworu seskwimetylochlooroglinu w ksylenie i ogrzewa 2 godziny. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 18%.

Przykład XV. Postępując jak w przykładzie XIV miesza się i ogrzewa te same reagenty w temperaturze 80°C w czasie 1 godziny. Otrzymuje się czterometylołów z wydajnością 13%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania czterometylołowiu z dwumetylochlooroglinu i/lub seskwimetylochlooroglinu, **znamienny tym**, że na dwumetylochlooroglin i/lub seskwimetylochlooroglin działa się siarczkiem ołowiawym w ilości 1/8 — 4 moli na 1 mol związku glinoorganicznego, w temperaturze $30 - 170^{\circ}\text{C}$, w czasie od 15 minut do 8 godzin, w środowisku niepolarnych rozpuszczalników takich jak benzen, ksylen, toluen, dekan lub tetralina, przy czym rozpuszczalnik wprowadza się w takiej ilości, ażeby stężenie związku glinoorganicznego w rozpuszczalniku wynosiło 15—75% wagowych i ewentualnie w obecności halogenków metali alkalicznych, wprowadzonych w ilości 1/4 — 4 moli na 1 mol związku glinoorganicznego, po czym produkt wydobywa się w znany sposób.