



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48565

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.IV.1962 (P 98 752)

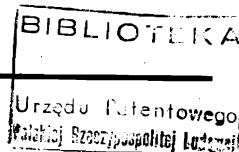
Pierwszeństwo: 05.V.1961 Włochy

Opublikowano: 20.X.1964

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f 5/06

UKD



Współtwórcy wynalazku: Giorgio Moretti, Gedeone Candelfo,
Alfrede Turchi.

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mine-
raria e Chimica, Mediolan (Włochy).

Sposób wytwarzania halogenków alkiloglinu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania halo-
genków alkiloglinu, o wzorze ogólnym $R_mAl_pX_n$,
w którym R oznacza alkil, X oznacza Cl, Br lub J,
a m i n oznaczają liczbę całkowitą od 1 do 3,
p oznacza 1 lub 2, a $m + n = 3$ jeżeli $p = 1$, pod-
czas, gdy $m = n = 3$ jeżeli $p = 2$, który polega na
poddawaniu reakcji trójalkiloglinu, sproszkowanego
glinu i wolnego chlorowca w odpowiednim sto-
sunku.

Te związki organiczne glinu nabrały ogromnego
znaczenia w ostatnich latach, jako składniki katali-
zatorów stereospecyficznych do polimeryzacji
olefin.

Znane są liczne sposoby ich wytwarzania. W jed-
nym ze sposobów halogenek alkilu poddaje się re-
akcji ze sproszkowanym glinem lub z wiórkami
glinu. Sposób ten ogranicza się tylko do wytwa-
rzania seskwihalogenku alkiloglinu, $R_3Al_2X_3$.

W innym sposobie halogenek alkilu poddaje się
reakcji ze stopem glinowo-magnezowym. Sposób
ten nadaje się do otrzymywania także monohalo-
genków dwualkiloglinu, lecz jest nieekonomiczny,
bo wymaga on zużycia dużych ilości metalicznego
magnezu.

W jeszcze innym sposobie poddaje się reakcji
trójalkiloglin z trójhalegenkiem glinu. Sposobem
tym można otrzymywać wszystkie halogenki alki-
loglinu przez zmienianie odpowiednio ilości rea-
gentów.

W przypadku tym konieczne jest stosowanie bez-
wodnych halogenków trójalkilu, co jest sprawą
trudną ze względu na ich hygroskopijność. Ponadto

2

metoda ta jest odpowiednia jedynie do wytwarza-
nia chlorków alkiloglinu, ponieważ $AlCl_3$ jest wy-
twarzany na dużą skalę. Natomiast odpowiednie
trójhalegenki glinu potrzebne do wytwarzania
bromków i jodków alkiloglinu są trudno dostępne.

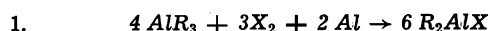
Znany jest też sposób, w którym działa się chlo-
rowcem na trójalkiloglin. W tym procesie straty
użytego chlorowca wynoszą około 50%, co czyni tę
metodę zupełnie nieekonomiczną, gdy stosuje się
tak cenny chlorowiec jak jod.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia halogenków alkiloglinu, który eliminuje niedo-
godności wyżej wymienionych metod.

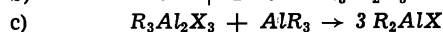
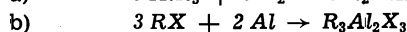
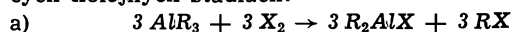
Sposób według wynalazku polega zasadniczo na
zawieszeniu sproszkowanego glinu w trójalkiloglinie
i stopniowym wprowadzaniu do zawiesiny żąda-
nego chlorowca.

Zmieniając ilościowe stosunki między trójalkilo-
glinem, glinem w postaci proszku i chlorowcem,
można otrzymywać różne rodzaje halogenków alki-
loglinu, to znaczy R_2AlX , $R_3Al_2X_3$ lub $RAlX_2$ przy
czym R i X mają wyżej podane znaczenie.

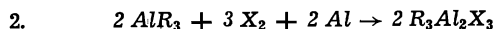
Jeżeli jest pożądaný monohalegenek dwualkilo-
glinu miesza się reagenty w stechiometrycznych
stosunkach, podanych przez równanie



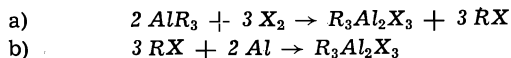
Reakcja prawdopodobnie zachodzi w następują-
cych kolejnych stadiach:



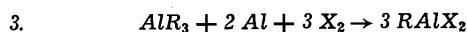
Jeżeli odwrotnie, pożądanym produktem jest seskwihalogenek alkiloglinu, stosunki reagentów wyznacza równanie:



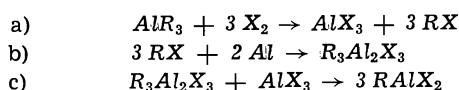
Kolejne stadia prawdopodobnie są następujące:



Wreszcie, gdy pożądanym produktem jest dwuhalogenek monoalkiloglinu, reagenty należy zmieszać w stechiometrycznym stosunku, podanym przez równanie:



Stadia reakcji są prawdopodobnie następujące:



Korzyści tego sposobu polegają na tym, że z jednego mola trójalkiloglinu otrzymuje się więcej moli halogenku alkiloglinu, łatwo reguluje się dawkowanie chlorowca tak, że można wytworzyć odpowiedni halogenek alkiloglinu i stosuje się jako produkty wyjściowe substancje wytwarzane w wielkiej skali przemysłowej.

Jest on szczególnie odpowiedni do wytwarzania jodków i bromków alkiloglinu, ponieważ unika się tu stosowania trudnodostępnych produktów, takich jak bromek lub jodek glinu.

Jeżeli stosuje się gazowy chlorowiec, to należy go przepuszczać przez zawieszinę.

Jeżeli stosuje się chlorowiec ciekły lub stały, wówczas wprowadza się go bezpośrednio do mieszanej zawiesziny. Reakcja jest natychmiastowa.

Reakcję można prowadzić w szerokich granicach temperatur na przykład od -30° do 150°C , a nawet w wyższych temperaturach lecz korzystnie pracuje się w zakresie 0° – 100°C .

Naczynie reakcyjne i reagenty muszą być wolne od śladów wilgoci, tlenu i jakichkolwiek substancji zdolnych do reakcji ze związkami metaloorganicznymi.

Kolejność dodawania reagentów jest obojętna, korzystnie jest jednak doprowadzać chlorowiec do zawiesziny glinu w trójalkiloglinie.

Rodzaj otrzymywanego produktu zależy od stosunków molowych między glinem, trójalkiloglinem i chlorowcem.

Jak to jest widoczne z wyżej podanych schematów reakcyjnych, metaliczny glin stosuje się zawsze w stosunku 2 gramoatomów na 6 gramoatomów chlorowca. Nadmiar glinu nie wpływa na rodzaj otrzymywanego produktu i odzyskuje się go w postaci nieprzereagowanej. Niedomiar prowadzi do bezużytecznego zużycia chlorowca wskutek tworzenia się halogenku alkilu.

Dlatego, przy tym ograniczeniu otrzymywanie końcowego produktu wyznaczone jest stosunkiem trójalkiloglinu do chlorowca, który to stosunek regulują reakcje 1), 2) i 3).

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 114 g trójetyloglinu (1 mol) wprowadza się w atmosferze azotu do trójszyjnej, szklanej kolby, zaopatrzonej w mieszało i chłodnicę zwrotną.

Kolbę zanurza się do kąpieli olejowej, w celu osiągnięcia termostatyczności. Przez ruchomą rurę połączoną z jednej strony z trzecią szyjką kolby, a z drugiej — z małą kolbą zawierającą jod, dodaje się stopniowo 191 g jodu (1,5 gramoatomu). Reakcja jest egzotermiczna i jod rozpuszcza się. Następnie dodaje się 13,5 g proszku glinowego (0,5 gramoatomu) i mieszaninę ogrzewa do temperatury 60°C .

Reakcja jest w wysokim stopniu egzotermiczna. Mieszaninę ogrzewa się do 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny, po czym poddaje destylacji w wysokiej próżni. Otrzymuje się 281 g produktu, który analizowany wykazuje, że składa się zasadniczo z monojodku dwuetyloglinu (analiza: $Al = 12,1\%$, $J = 58,7\%$).

Przykład II. 114 g (1 mol) trójetyloglinu i 13,5 g (0,5 gramoatomu) sproszkowanego glinu wprowadza się do aparatury opisanej w przykładzie I.

Jod dodaje się stopniowo najpierw w temperaturze pokojowej, a następnie w 90°C , w ilości 191 g (1,5 gramoatomu). Mieszaninę utrzymuje się mieszając w temperaturze 90°C w ciągu 3 godzin. Następnie destyluje się w wysokiej próżni. Otrzymuje się 296 g oleistej cieczy. Analiza wykazuje, że ciecz ta składa się zasadniczo z monojodku dwuetyloglinu (analiza: $Al = 12,1\%$, $J = 55,6\%$).

Przykład III. 57 g trójetyloglinu (0,5 mola) i 6,75 g sproszkowanego glinu (0,25 gramoatomu) wprowadza się w atmosferze azotu do 3-szyjnej kolby zaopatrzonej w mieszało i chłodnicę zwrotną.

Kolbę zanurza się w kąpieli o temperaturze 0°C i dodaje kroplami 60 g bromu (0,75 gramoatomu) w ciągu około 30 minut z rozdzielacza, zaopatrzonego w kurek i umieszczonego w trzeciej szyjce kolby. Następnie mieszaninę ogrzewa się krótko do temperatury 30 – 40°C i w końcu destyluje w wysokiej próżni.

Otrzymuje się 109 g produktu, którego analiza wykazuje, że składa się z monobromku dwuetyloglinu (analiza: $Al = 15\%$, $Br = 42\%$).

Przykład IV. Stosując aparaturę opisaną w przykładzie III wprowadza się do kolby 34,3 g trójetyloglinu (0,3 mola) i 16,2 g sproszkowanego glinu (0,6 gramoatomu).

Z rozdzielacza dodaje się kroplami około 72 g bromu (0,9 gramoatomu), utrzymując w kolbie temperaturę 35°C .

Brom dodaje się bardzo powoli, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50°C w ciągu 1 godziny.

Przez destylację w wysokiej próżni otrzymuje się 99 g produktu. Analiza tego produktu wykazuje, że składa się on z seskwibromku etyloglinu (analiza: $Al = 14,2\%$, $Br = 63,4\%$).

Przykład V. Stosując urządzenie opisane w przykładzie III wprowadza się do kolby 34,3 g trójety-

loglinu (0.3 mola) i 16.2 g sproszkowanego glinu (0.6 gramoatomu).

Z rozdzielacza dodaje się powoli kroplami 144 g bromu (1.8 gramoatomu), utrzymując temperaturę 35°C w kolbie, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50°C w ciągu 90 minut.

Przez destylację w wysokiej próżni otrzymuje się 173 g produktu, który analizowany wykazuje, że składa się zasadniczo z dwubromku monoetyloglinu (analiza: $Al = 12,2\%$, $Br = 76,6\%$).

Przykład VI. Stosując aparaturę opisaną w przykładzie I wprowadza się do kolby 46,7 g trójpropyloglinu (0.3 mola) i 4 g sproszkowanego glinu (0.15 gramoatomu). Po ogrzewaniu do temperatury 70°C w atmosferze azotu, wprowadza się stopniowo 57,2 g jodu (0.45 gramoatomu) do zawiesiny, podczas mieszania. Po zakończeniu wprowadzania jodu, mieszaninę ogrzewa się znowu do temperatury 100°C w ciągu 3 godzin i destyluje w wysokiej próżni. Otrzymuje się 101 g produktu, którego analiza wykazuje, że składa się zasadniczo z monojodku dwupropyloglinu (analiza: $Al = 11\%$, $J = 53,3\%$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania halogenków alkiloglinu, o wzorze ogólnym $R_mAl_pX_n$, w którym R oznacza rodnik alkilowy, X oznacza Cl , Br lub J , m i n oznaczają liczby całkowite od 1 do 3, p oznacza 1 lub 2 i $m + n = 3$ gdy $p = 1$, podczas gdy $m = n = 3$, gdy $p = 2$, znamieny tym że do zawiesiny sproszkowanego glinu w trójalkiloglinie wprowadza się wolny chlorowec o temperaturze 0°—100°C w środowisku bezwodnym i w atmosferze azotu, przy czym w zależności od produktu jakiego się pożąda stosuje się odpowiednie ilości poszczególnych reagentów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że na 2 gramoatomy glinu i 6 gramoatomów chlorowca wprowadza się do reakcji w przypadku wytwarzania monohalogenku dwualkiloglinu — 4 mole trójalkiloglinu, w przypadku wytwarzania seskwihalogenku alkiloglinu — 2 mole trójalkiloglinu, w przypadku wytwarzania dwuhalogenku monoalkiloglinu — 1 mol trójalkiloglinu.