

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54578

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 07.V.1965 (P 108 712)

Pierwszeństwo

Opublikowano: 8.III.1968

Kl 12 o, 26/03

MKP ~~C 08 g~~

C 07 f, 7/26

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Stanisław Malinowski,
Jerzy Bitter, Ewa Śliwa

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Technologii Che-
micznej Organicznej I), Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania czterometylołowiu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterometylołowiu z halogenków ołowiu i seskwihalogenków metyloglinowych. Czterometylołów jest środkiem przeciwstukowym.

Czterometylołów wytwarzano dotychczas ze stopu Na/Pb i chlorku metylu pod zwiększonym ciśnieniem. Znane są również metody otrzymywania czterometylołowiu ze związków glinoorganicznych, lecz metody te są nieekonomiczne, gdyż wymagają zastosowania trójmetyloglinu jako podstawowego substratu reakcji. Związki trójalkiloglinowe, a szczególnie trójmetyloglin są jednak trudne do otrzymania i tym samym koszty produkcji są wysokie.

Najłatwiej dostępnymi związkami glinoorganicznymi są seskwichlorki metylo- i etyloglinowe o ogólnym wzorze $R_3Al_2Cl_3$. Otrzymuje się je w reakcji odpowiedniego chlorku alkilowego z glinem metalicznym. Jednakże dotychczasowe próby otrzymania czteroalkilołowiu z seskwichlorku alkiloglinowego i soli ołowianych nie przyniosły pozytywnego wyniku.

Sposób według wynalazku polega na wytwarzaniu czterometylołowiu z dobrą wydajnością na drodze reakcji seskwichlorku metyloglinowego i halogenku ołowianego wobec halogenków metali alkalicznych, szczególnie halogenków sodu i potasu.

Stwierdzono, że seskwichlorek metyloglinowy o wzorze $(CH_3)_3Al_2Cl_3$, ewentualnie czyste jego skład-

2

niki $(CH_3)_2AlCl$ i CH_3AlCl_2 osobno wzięte lub dowolna ich mieszanina reaguje z halogenkami ołowiu dwuwartościowego, jeżeli do mieszaniny reakcyjnej wprowadzi się halogenek metalu alkalicznego, szczególnie sodu lub potasu najlepiej w ilościach 0,4—6 moli na mol związku glinoorganicznego i całość ogrzewa się do temperatury 50—160°C. Reakcję syntezy można prowadzić bez rozpuszczalnika lub w dowolnym niepolarnym rozpuszczalniku, takim jak ksylen, toluen, benzen, dekan i inne. Wydajność reakcji zależy od wielu czynników, jak np. od temperatury, czasu prowadzenia reakcji, wzajemnego stosunku użytych reagentów, rozpuszczalnika, kolejności wprowadzania reagentów. Najlepszą wydajność uzyskano prowadząc reakcję w temperaturze 130°C w ciągu 8 godzin. Wydajność czterometylołowiu w zależności od zastosowanego halogenku rośnie w następującym porządku: $NaCl < NaF < KCl$. Po zakończeniu procesu mieszaninę poreakcyjną hydrolizuje się rozcieńczonym kwasem solnym lub siarkowym, następnie oddziela się warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje rozpuszczalnikiem organicznym, korzystnie takim, jaki stosuje się do reakcji. Z połączonych roztworów organicznych przez destylację wyodrębnia się czysty czterometylołów.

Sposób otrzymywania czterometylołowiu wyjaśniono w podanych niżej przykładach.

Przykład I. W reaktorze przepłykanym azotem

i zaopatrzonym w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 10 części wagowych seskwichloru metyloglinowego, 11 części wagowych fluorku sodowego, 4,7 części wagowych chloru ołowianego i 30 części objętościowych ksylenu. Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa przez 8 godzin w temperaturze 130°C. Po ukończeniu reakcji zawartość reaktora ochładza się do temperatury pokojowej i hydrolizuje się przy pomocy 3% wodnego roztworu kwasu solnego. Następnie od-
 10 dziela się warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje kilkakrotnie ksylenem. Z połączonych roztworów ksylenowych przez destylację wydziela się czterometylołów. Wydajność czterometylołowiu wynosi 85%, w przeliczeniu na chlorek ołowia-
 15 wiawy.

Przykład II. W reaktorze przygotowanym jak w przykładzie I, umieszcza się 10 części wagowych seskwichloru metyloglinowego i 7,2 części wagowych chloru potasowego. Mieszaninę ogrzewa się
 20 w temperaturze 110—120°C w ciągu jednej godziny. Następnie dodaje się 18 części wagowych chloru ołowianego i ogrzewa w temperaturze 120°C przez godzinę. Mieszaninę poreakcyjną po ochłodzeniu do temperatury pokojowej hydrolizuje się rozcień-
 25 czonym kwasem solnym, a powstały czterometylołów ekstrahuje eterem naftowym. Wydajność czterometylołowiu wynosi 21%.

Przykład III. W aparaturze opisanej wyżej umieszcza się 10 części wagowych seskwichloru
 30 metyloglinowego i 8 części wagowych chloru sodowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 110—120°C przez godzinę. Następnie dodaje się 5 części wagowych chloru ołowianego i kontynuuje się ogrzewanie w temperaturze 120°C przez 2 go-
 35 dziny. Masę poreakcyjną hydrolizuje się rozcieńczonym kwasem solnym, a produkt ekstrahuje się ksylenem. Wydajność czterometylołowiu wynosi 45%.

Przykład IV. Do reaktora wprowadza się 10
 40 części wagowych seskwichloru metyloglinowego i 11 części wagowych fluorku potasowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 100—160°C przez godzinę. Po 15 minutach następuje szybka reakcja połączona ze wzrostem temperatury do 160°C. Na-
 45 stępnie do mieszaniny dodaje się 2,5 części wago-

wych chloru ołowianego i przez 1,5 godziny utrzymuje się temperaturę 140°C. Po zakończeniu reakcji rozcieńcza się zawartość reaktora 30 częściami objętościowymi ksylenu i hydrolizuje roz-
 5 cieńczonym kwasem solnym. Wydajność czterometylołowiu wynosi 33%.

Przykład V. W aparaturze opisanej wyżej umieszcza się 10 części wagowych dwumetylochlo-
 10 roglinu, 81 części wagowych chloru potasowego i 12,5 części wagowych chloru ołowianego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 120—130° w ciągu 5 godzin. Następnie hydrolizuje się rozcień-
 15 czonym kwasem solnym, a powstały czterometylołów ekstrahuje eterem naftowym. Wydajność czterometylołowiu wynosi 47%.

Przykład VI. Do reaktora wprowadza się 10 części wagowych metyldwuchloroglinu i 4 części wagowe chloru potasowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 100—130°C przez godzinę. Na-
 20 stępnie do mieszaniny dodaje się 6,2 części wago- we chloru ołowianego i przez 3 godziny utrzymuje się temperaturę 130°C. Po zakończeniu re-
 25 akcji rozcieńcza się zawartość reaktora 30 częściami objętościowymi eteru naftowego i hydrolizuje rozcieńczonym kwasem solnym. Wydajność cztero-
 30 metylołowiu wynosi 18%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania czterometylołowiu z se-
 35 skwichloru metyloglinowego, metyldwuchloroglinu, dwumetylochloroglinu, lub dowolnej miesza-
 40 nienny tym, że reakcję prowadzi się wobec halo- genków metali alkalicznych w ilościach 0,4—6 moli na mol związku glinoorganicznego w temperaturze
 45 50—160°C, korzystnie w środowisku niepolarnego rozpuszczalnika, zwłaszcza ksylenu, toluenu ben- zenu, dekanu lub eteru naftowego, po czym na mieszaninę poreakcyjną działa się rozcieńczonym
 50 kwasem, korzystnie solnym lub siarkowym i na- stępnie ekstrahuje czterometylołów rozpuszczalni-
 55 kiem, korzystnie takim, jaki stosuje się do reakcji, a następnie oddziela czysty czterometylołów od rozpuszczalnika na drodze destylacji.