

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

99990

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.03.75 (P. 179162)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1978

Int. Cl.³
C07F 7/26

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Pasynkiewicz, Antoni Kunicki, Krzysztof Jaworski,
Lech Wilkanowicz, Marek Bolesławski

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania mieszanin związków metyloetylołowowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanin związków metyloetylołowowych zawierających wszystkie możliwe związki o ogólnym wzorze $CH_3/4-nPb/C_2H_5/n$, gdzie n oznacza 0 lub liczbę całkowitą 1, 2, 3 lub 4. Związki te są wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym jako skuteczne środki antydetonacyjne lepsze, aniżeli stosowane dotychczas czterometylołów i czteroeetylołów bądź też ich mieszaniny.

W dotychczasowej praktyce związki metyloetylołowe wytwarza się z mieszaniny czterometylołowu i czteroeetylołowu. Sposób ten jest sposobem wieloetapowym, wymaga bowiem otrzymania najpierw czterometylo-- i czteroeetylołowu, na przykład według opisów patentowych nr 54578, 66244 i następnie prowadzenia reakcji w obecności chlorku glinowego, fluorku borowego lub kompleksów soli ołowiu z metylochworooglinem jako katalizatorów.

Według wynalazku mieszaniny związków metyloetylołowowych zawierających wszystkie możliwe związki o ogólnym wzorze $CH_3/4-nPb/C_2H_5/n$, gdzie n ma wyżej podane znaczenie, otrzymuje się na drodze reakcji związku ołowianego o ogólnym wzorze PbX , w którym X oznacza atom tlenu, atom siarki lub dwa atomy chloru z dwumetylochloroglinem i dwuetylochloroglinem, szczególnie korzystnie w obecności dodatków zwiększających wydajność reakcji, takich jak chlorek potasowy, anizolu lub benzonitrylu, ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego.

Sposób wytwarzania mieszanin związków metyloetylołowowych według wynalazku polega na dodaniu do związku o wzorze PbX , w którym X ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie zawieszonego w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza takich jak benzen, toluen, ksylen lub ich mieszaniny, chlorku potasowego lub anizolu lub benzonitrylu i następnie wprowadzeniu w atmosferze gazu obojętnego argonu lub azotu, najpierw dwumetylochloroglinu, a następnie dwuetylochloroglinu lub najpierw dwuetylochloroglinu, a następnie dwumetylochloroglinu, bądź mieszaninę zawierającą dwumetylochloroglin i dwuetylochloroglin w stosunku molowym jak 0,25–4. Stosunki molowe związku PbX , w którym X ma wyżej podane znaczenie do sumarycznej ilości dwumetylochloroglinu i dwuetylochloroglinu wynoszą 0,25–4, a do chlorku potasowego lub anizolu lub benzonitrylu wynoszą też 0,25–4. Reakcję prowadzi się w ciągu 0,1–140 godzin, w temperaturze 25–140°C. Po ukończeniu reakcji mieszaninę poroekcyjną chłodzi się do temperatury poniżej 0°C, hydrolizuje rozcieńczonym

kwasem solnym i z warstwy organicznej wydziela czyste produkty przez destylację pod zmniejszonym lub atmosferycznym ciśnieniem.

Według wynalazku mieszaninę związków metyloetylootłowiowych o dowolnym stopniu czystości otrzymuje się bezpośrednio w jednoetapowym procesie.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. Do zawiesiny 2,0 g (0,00896 mola) tlenku ołowiawego i 0,67 g (0,00896 mola) chlorku potasowego w 2,1 ml benzenu dodaje się w temperaturze 25°C 0,83 g (0,00896 mola) dwumetylochloroglinu i 1,08 g (0,00896 mola) dwuetylochloroglinu i utrzymuje tę temperaturę przy jednoczesnym mieszaniu przez 140 godzin. Następnie mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury -5°C i hydrolizuje rozcieńczonym kwasem solnym 1:9. Warstwę organiczną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem $p = 20$ mm Hg. Otrzymuje się 0,05 g czterometylootłowiu, 0,09 g trójmetyloetylootłowiu, 0,12 dwumetylodwuetylootłowiu, 0,15 g metylootrójetylootłowiu i 0,07 g czteroetylootłowiu.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 135°C przez 0,1 godziny. Otrzymuje się 0,10 g czterometylootłowiu, 0,19 g trójmetyloetylootłowiu, 0,32 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,18 g metylootrójetylootłowiu i 0,11 g czteroetylootłowiu.

Przykład III. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast tlenku ołowiawego dodaje się siarczek ołowiawy w ilości 2,14 g (0,00896 mola) i reakcję prowadzi się w temperaturze 80°C przez 5 godzin. Otrzymuje się 0,07 g czterometylootłowiu, 0,11 g trójmetyloetylootłowiu i 0,06 g czteroetylootłowiu.

Przykład IV. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że dodaje się 4,0 g (0,01792 mola) tlenku ołowiawego w 2,2 ml p-ksylenu i utrzymuje temperaturę 135°C przez 0,5 godzin. Otrzymuje się 0,10 g czterometylootłowiu, 0,17 g trójmetyloetylootłowiu, 0,32 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,20 g metylootrójetylootłowiu, 0,13 g czteroetylootłowiu.

Przykład V. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast chlorku potasowego dodaje się 0,92 g (0,00896 mola) benzonitrylu i utrzymuje w temperaturze 80°C przez 0,5 godziny. Otrzymuje się 0,08 g czterometylootłowiu, 0,14 g trójmetyloetylootłowiu, 0,21 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,16 g metylootrójetylootłowiu i 0,10 g czteroetylootłowiu.

Przykład VI. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast tlenku ołowiawego dodaje się 2,49 g (0,00896 mola) chlorku ołowiawego i utrzymuje temperaturę 135°C przez 2 godziny. Otrzymuje się 0,04 g czterometylootłowiu, 0,09 g trójmetyloetylootłowiu, 0,19 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,11 g metylootrójetylootłowiu i 0,06 g czteroetylootłowiu.

Przykład VII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast benzenu stosuje się 2,2 ml toluenu i reakcję prowadzi się w temperaturze 110°C przez 1 godzinę. Otrzymuje się 0,09 g czterometylootłowiu, 0,16 g trójmetyloetylootłowiu, 0,26 g dwuetylodwuetylootłowiu, 0,17 g metylootrójetylootłowiu i 0,11 g czteroetylootłowiu.

Przykład VIII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że dodaje się 1,66 g (0,01792 mola) dwumetylochloroglinu i 2,16 g (0,01792 mola) dwuetylochloroglinu i utrzymuje się temperaturę 80°C przez 6 godzin. Otrzymuje się 0,03 g czterometylootłowiu, 0,10 g trójmetyloetylootłowiu, 0,17 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,11 g metylootrójetylootłowiu, 0,05 g czteroetylootłowiu.

Przykład IX. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast chlorku potasowego dodaje się 0,97 g (0,00896 mola) eteru metylofenyloowego i utrzymuje temperaturę 80°C przez 3 godziny. Otrzymuje się 0,03 g czterometylootłowiu, 0,11 g trójmetyloetylootłowiu, 0,18 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,12 g metylootrójetylootłowiu i 0,06 g czteroetylootłowiu.

Przykład X. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że dodaje się 0,41 g (0,00498 mola) dwumetylochloroglinu, 0,27 g (0,00244 mola) dwuetylochloroglinu i utrzymuje temperaturę 80°C przez 2 godziny. Otrzymuje się 0,09 g czterometylootłowiu, 0,24 g trójmetyloetylootłowiu, 0,20 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,14 g metylootrójetylootłowiu i 0,01 g czteroetylootłowiu.

Przykład XI. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tym, że dodaje się 0,21 g (0,00244 mola) dwumetylochloroglinu, 0,54 g (0,00498 mola) dwuetylochloroglinu, a zamiast benzenu dodaje się 2,2 ml ksylenu i utrzymuje temperaturę 135°C. Otrzymuje się 0,02 g czterometylootłowiu, 0,03 g trójmetyloetylootłowiu, 0,13 g dwumetylodwuetylootłowiu, 0,21 g metylootrójetylootłowiu i 0,20 g czteroetylootłowiu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanin związków metyloetyloetanolowych o ogólnym wzorze $\text{CH}_3/4-n\text{Pb}/\text{C}_2\text{H}_5/n$, w którym n oznacza 0 lub liczbę całkowitą 1, 2, 3 lub 4, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze PbX , w którym X oznacza atom tlenu, siarki lub dwa atomy chloru poddaje się reakcji w obecności chlorku potasowego lub anizolu lub benzonitrylu, ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego, najpierw z dwumetylochloroglinem, a następnie z dwuetylochloroglinem lub najpierw z dwuetylochloroglinem i następnie z dwumetylochloroglinem lub z mieszaniną dwumetylochloroglinu z dwuetylochloroglinem w stosunku molowym 0,25–4, w ciągu 0,1–140 godzin, w temperaturze 25–140°C, przy czym stosunki molowe związku o wzorze PbX , w którym X ma wyżej podane znaczenie do chlorku potasowego, anizolu lub benzonitrylu wynoszą 0,25–4, do mieszaniny dwumetylochloroglinu i dwuetylochloroglinu wynoszą 0,25–4, po czym mieszaninę poreakcyjną chłodzi się poniżej 0°C, a następnie hydrolizuje rozcieńczonym kwasem solnym i z warstwy organicznej wydziela czyste produkty przez destylację, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się benzen, toluen, ksylen i/lub ich mieszaniny.