



282686

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MONOHALUROS DE DIALQUIL-
-ALUMINIO", a favor de la firma MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA" residente en MILANO (Ita-
lia), Largo G. Donegani 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo método para
preparar haluros de alquil-aluminio, más particularmente
monohaluros de dialquil-aluminio de la fórmula general



5. donde X es un halógeno y

R es un grupo alquilo, lineal o ramificado.

Estos compuestos metaloorgánicos de aluminio se
emplean extensamente como componentes de los catalizadores
estereoespecíficos para la polimerización de las olefinas.

282686



Se conocen ya diversos métodos para su preparación, que se resumen seguidamente, junto con una breve descripción de los inconvenientes que limitan su aplicación práctica:

5. a) reacción de un haluro de alquilo con polvo o retazos de aluminio; este método permite obtener solamente sesquihaluro de alquil-aluminio ($R_3Al_2X_3$), que debe someterse a una deshalogenación parcial con sodio para obtener el monohaluro de dialquil-aluminio. El sodio, que se transforma en NaCl, no puede recuperarse;
10. b) reacción de un haluro de alquilo con una aleación de Al-Mg: se obtiene monohaluro de dialquil-aluminio, pero con el consumo de grandes cantidades de magnesio;
15. c) reacción de trialquil-aluminio con un trihaluro de aluminio; variando las proporciones entre los reactivos, pueden obtenerse todos los haluros de alquil-aluminio; sin embargo, para aplicar este método, debe disponerse de trihaluros de aluminio perfectamente anhidros, lo cual no es fácil por la gran hidroscopticidad de los productos;
20. d) reacción de trialquilos de aluminio con halógenos

Ahora hemos descubierto, y este es el objeto del invento que aquí se expone, un nuevo procedimiento para preparar monohaluros de dialquil-aluminio, que no presenta los inconvenientes inherentes a los procedimientos conocidos y que consiste, fundamentalmente, en hacer reaccionar un halógeno con un monohidraro de dialquil-aluminio.

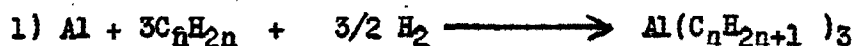
25.

282686

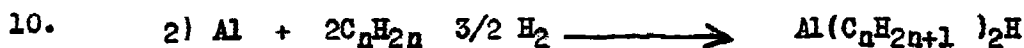


Este último es un producto intermediario de la síntesis de los trialquilos de aluminio a partir de aluminio, olefina e hidrógeno bajo presión, cuando se opera con un exceso de aluminio e hidrógeno.

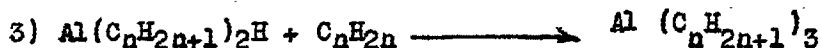
5. Operando con un exceso de estos reactivos y cargando etileno por partidas, en lugar de realizarse la reacción total:



se desarrolla la síntesis parcial



El monohidruro de dialquil-aluminio reacciona entonces, a presión baja, con más olefina y da trialquil-aluminio según la ecuación:



15. Hemos descubierto que, si ese proceso para preparar trialquilos de aluminio se detiene en la primera etapa y el monohidruro así formado se trata con halógeno, se produce un desprendimiento de gas, junto con la formación de monohaluro de dialquil-aluminio en rendimientos muy elevados.

20. La reacción de halógeno con el monohidruro de alquil-aluminio se desarrolla con facilidad a la temperatura ambiente y hay que refrigerar el reactor para eliminar el calor de la reacción. Cuando se usan halógenos líquidos o sólidos, bromo o yodo, basta añadir el halógeno al compuesto metaloorgánico mantenido en agitación vigorosa, mientras se eliminan los gases desprendidos. Cuando se usa un halógeno

25.

282686

21



gaseoso, como el cloro, este puede hacerse burbujear en el líquido o ponerse en contacto con la superficie del líquido agitado.

5. La reacción puede efectuarse bajo presión ordinaria, si se eliminan los productos gaseosos de la reacción, o bajo presiones superiores: en este último caso es conveniente ventilar de cuando en cuando el reactor para apartar los productos de la reacción.

10. Los hidruros de alquil-aluminio pueden usarse tales como están o en solución en disolventes hidrocarburos.

15. Una ventaja de este procedimiento reside en el hecho de que permite utilizar monohidruro de dialquil-aluminio en lugar de trialquilos de aluminio, según los procedimientos conocidos (métodos "c" y "d", mencionados antes), para la síntesis de monohaluros de dialquil-aluminio, con lo que se evita la segunda etapa de la síntesis de los trialquilos de aluminio (reacción 3) por el uso directo del producto de la primera etapa (reacción 2).

20. Otra ventaja del procedimiento de este invento consiste en que el monohidruro de dialquil-aluminio puede usarse directamente sin someterlo a ninguna operación purificadora.

25. En efecto, se ha descubierto que el único producto secundario que está presente en él en cantidades que varían según las modalidades de operación, pero siempre en pequeñas proporciones, es el correspondiente trialquilo de aluminio. Se sabe que los trialquilos de aluminio reaccionan fácilmente con los halógenos, para dar haluros de alquilo (método "d" de la práctica anterior); en consecuencia, reaccionarán también
30. conduciendo fundamentalmente al monohaluro de dialquilaluminio.

282686



Sin embargo, es evidente que el procedimiento de este invento pueda aplicarse a cualquier monohidruro de dialquil-aluminio que se prepare.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

5.

E J E M P L O 1

Se prepara $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ por reacción entre aluminio, etileno y H_2 (con un exceso de aluminio y H_2) a 100°C y bajo presión de 200 atmósferas. El $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ así obtenido tiene un contenido de aluminio del 28,5%.

10.

71 g de este $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ se colocan, actuando bajo nitrógeno anhidro, en un matraz de 500 cc provisto de termómetro, agitador, condensador de reflujo y un tubo para introducir los gases (que no está inmerso en el líquido); el condensador de reflujo está conectado con un gasómetro para recoger los gases desprendidos.

15.

En el matraz, refrigerado con un baño de aceite que se mantiene a temperatura baja para conservar el matraz a unos 20°C , se introducen despacio 9,4 litros normales de cloro anhidro (correspondientes, como átomos -gramos, a la cantidad de aluminio presente en el monohidruro).

20.

Se desprenden 7,6 litros normales de un gas que, por análisis cromatográfico gaseoso, aparece constituido prevalentemente por hidrógeno con pequeñas cantidades de etano.

25.

Luego se destila en vacío el producto de la reacción, con lo que se obtienen 86 g de un líquido claro que, en el análisis, aparece constituido por monocloruro de dietil-aluminio: Al hallado, 22,7% (en teoría, 22,4%); Cl halla-

2 2 2 8 8



do, 29,16% (en teoría, 29,41%).

Descomponiendo el producto con alcohol 2-etilhexílico se desprende un gas que, por análisis cromatográfico gaseoso, aparece constituido en esencia por etano con 2,8% en moles de hidrógeno y vestigios de butano.

5.

El rendimiento, en relación al aluminio orgánico de partida, es del 96%.

EJEMPLO 2

Procediendo en las condiciones y con los reactivos del Ejemplo 1, se hacen reaccionar 75,5 g de $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ con 9,8 litros normales de cloro.

10.

Por destilación en alto vacío se obtienen 98 g de un producto que, en el análisis, aparece constituido fundamentalmente por monocloruro de dietil-aluminio: Al hallado, 21,65%; Cl hallado, 28,2%. El gas desprendido por descomposición con alcohol etilhexílico contiene 3,5 % en moles de hidrógeno, mientras la porción restante está constituida por etano con vestigios de butano.

15.

El rendimiento, en relación al aluminio orgánico de partida, es del 98%.

20.

EJEMPLO 3

Procediendo en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, 81 g de $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, que tiene un contenido de aluminio del 29,2% y se obtiene después de destilación en vacío, en un destilador molecular de capa tenue, del monohidruro obtenido según el Ejemplo 1, se hacen reaccionar

25.

282686



con 10,33 litros normales de cloro (exceso del 5% respecto al aluminio presente en el compuesto metaloorgánico). Durante la reacción se desprenden 8,9 litros normales de gas, constituido en esencia por hidrógeno, con pequeñas cantidades de etano.

5.

Por destilación en alto vacío se recuperan luego 193 g de un producto que aparece constituido en esencia por monocloruro dietílico de aluminio: Al hallado, 20,9%; Cl hallado, 27,82%; el gas desprendido por descomposición con alcohol 2-etilhexílico contiene 2,2% en moles de hidrógeno, mientras la porción restante está constituida por etano con pequeñas cantidades de butano.

10.

El rendimiento, en comparación con el aluminio orgánico de partida, es del 91%.

15.

EJEMPLO 4

Procediendo con las modalidades y los reactivos descritos en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar con 10,5 litros normales de cloro 84 g de $AlH(C_2H_5)_2$ disueltos en 145 cc de heptano anhidro. Al final de la reacción se calienta la mezcla hasta 100°C, para eliminar completamente los gases reaccionales disueltos en la solución; en total se recogen unos 10,5 litros normales de gas, que aparece constituido en esencia por hidrógeno, con cantidades muy pequeñas de etano.

20.

Luego se elimina el heptano por evaporación en alto vacío y se recogen 100,2 g de producto, que, en el análisis, aparece constituido por $AlCl(C_2H_5)_2$: Al hallado, 21,2%; Cl hallado, 28,4%; por descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprende un gas que contiene

25.



unicamente 1% en moles de hidrógeno, mientras la porción restante está constituida por etano con vestigios de butano. El rendimiento en relación con el aluminio orgánico de partida es del 99%.

5. EJEMPLO 5

En una autoclave de 3 litros, provista de un agitador de palas, un manómetro de presión, válvulas para introducir los gases y los reactivos y para desoargar el producto, una camisa termométrica y una camisa para circulación de aceite, se depositan 369 g de $AlH(C_2H_5)_2$, análogo al que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Refrigerando vigorosamente para mantener una temperatura de unos 50 a 60°C en la autoclave, se cargan a presión 170 g de cloro. La presión en la autoclave, a causa del desprendimiento de gas, se remonta a 10 atmósferas; entonces se sueltan los gases y se vuelve a cargar cloro hasta una presión máxima de 15 atmósferas.

Por último, se abre otra vez la autoclave. El gas recogido en las dos operaciones consta en esencia de hidrógeno, con pequeñas cantidades de etano.

Del producto descargado de la autoclave y destilado en alto vacío se obtienen 480 g de un líquido kimpido. Resultados analíticos: Al hallado, 20,9%; Cl hallado, 32,55%. El gas de descomposición está constituido por etano con pequeñas cantidades de butano y vestigios de hidrógeno.

El producto aparece constituido prevalentemente por $(C_2H_5)_2AlCl$ y pequeñas cantidades de $C_2H_5AlCl_2$.

2 8 2 6 8 6 2 1



El rendimiento, en relación al aluminio orgánico de partida, es del 92%.

E J E M P L O 6

5. En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo unido a un gasómetro y embudo de llave, se depositan 57 g de un producto obtenido en una autoclave a partir de H_2 , aluminio y etileno, a $100^\circ C$ y bajo presión de 200 atmósferas, actuando con un exceso de aluminio y H_2 y destilando luego en alto vacío con las modalidades descritas en el Ejemplo 3. El producto tiene un contenido de aluminio del 29,35% y, por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, desprende un gas que, por análisis cromatográfico gaseoso, aparece constituido por 33% de hidrógeno, mientras la porción restante es etano con pequeñas cantidades de butano; el producto es, por consiguiente, el $Et_2AlH(Et=C_2H_5)$.
- 10.
- 15.

20. Enfriando apropiadamente el matraz de la reacción, se añaden al producto, gota a gota, $52,5 \frac{g}{g}$ de bromo (correspondientes, en gramos-átomos, al compuesto orgánico de aluminio presente en el monohidruro, más un exceso del 5% aproximadamente). Luego se calienta el matraz a $60^\circ C$ durante 90 minutos. La reacción desprende alrededor de 7 litros normales de un gas constituido en esencia por H_2 y que en el resto es etano.

25. Por destilación en alto vacío, se obtienen 102 g de un producto que presenta las siguientes características analíticas:

282686



Al. 15,6%

Br 48,2%

5. Por descomposición con alcohol 2-etilhexílico se desprenden 253,1 cc normales por gramo de un gas que, por análisis cromatográfico gaseoso, aparece constituido por 92,5% de etano y por pequeñas cantidades de hidrógeno y butano.

10. El producto obtenido está constituido fundamentalmente por Et_2AlBr (aluminio teórico, 13,36%; bromo teórico, 48,43%).

E J E M P L O 7

15. En un aparato semejante al descrito en el Ejemplo 6, pero en el que se ha substituido el embudo de llave por un dispositivo de dosificación de yodo apropiado, se depositan 60,5 g de $\text{Et}_2\text{AlH}(\text{Et}-\text{C}_2\text{H}_5)$, que tiene las características del producto descrito en el Ejemplo 6. Procediendo con las modalidades de reacción que se han expuesto en el Ejemplo 6, se añaden despacio alrededor de 88 g de yodo. Durante la reacción se desprenden alrededor de 7 litros normales de un gas constituido en esencia por H_2 .

20. Por destilación en alto vacío se obtienen 134 g de un producto que muestra las características analíticas siguientes:

Al 13,15%

25. I 55,3% .

Por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, el producto desprende 212 cc normales por gramo de un gas



282688

constituido en esencia por etano, con cantidades bajas de butano e hidrógeno.

5. El producto consiste fundamentalmente, por lo tanto, en Et_2AlI (aluminio teórico, 12,7%; yodo teórico, 59,8%).

EJEMPLO 8

10. En un aparato como el que se ha descrito en el Ejemplo 1 se introducen 60,5 g de un producto obtenido en autoclave a partir de H_2 , aluminio e isobutano, a 120°C y bajo presión de 200 atmósferas, actuando con un exceso de H_2 y Al.

15. Este producto tiene un contenido de aluminio del 17,9% y, por descomposición con alcohol 2-etilhexílico, desprende un gas que en el análisis cromatográfico gaseoso aparece constituido por 33% de H_2 , mientras la porción restante es isobutano con pequeñas cantidades de butano; el producto está constituido, por consiguiente, por monohidruro de diisobutil-aluminio.

20. Procediendo con las modalidades de reacción que se han expuesto en el Ejemplo 1, se introducen 4,7 litros normales de cloro anhidro (correspondientes, en gramos-átomos, a la cantidad de aluminio presente en el compuesto metaloorgánico, con un exceso del 5%). Por último, se calienta el matraz a 80°C durante 50 minutos.

25. Durante la reacción se desprenden alrededor de 5,4 litros normales de un gas constituido prevalentemente por H_2 , con cantidades inferiores de isobutano y pequeñas cantidades de etano y n-butano.



282686

Por destilación en alto vacío se obtienen 65 g

de un producto que presenta las características analíticas siguientes:

Al 15%

5.

Cl 21,8%

Este producto, descompuesto con alcohol 2-etilhexílico, desprende 228 cc normales por g de un gas que, en el análisis cromatográfico gaseoso, manifiesta la composición siguiente:

10.

- 94% de isobutano

- 3% de n-butano

- pequeñas cantidades de otros hidrocarburos y de hidrógeno.

El producto obtenido, por lo tanto, es fundamentalmente monocloruro de diisobutil-aluminio (aluminio teórico, 15,2 %; cloro teórico, 20,1%).

. = . = .

282686



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 20.996/61 del 22.11.61.

5. 1. Un procedimiento para preparar monohaluros de dialquil-aluminio, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un monohidruro de dialquil-aluminio con un halógeno.
2. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se efectúa a presión ordinaria.
10. 3. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se efectúa bajo presión.
4. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se efectúa bajo nitrógeno anhidro.
15. 5. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el monohidruro de dialquil-aluminio se emplea en estado puro.
6. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el monohidruro de dialquil-aluminio se usa disuelto en disolventes hidrocarburos.
- 20.

21 NOV.

2 826 86



7. Un procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado, por el hecho de que el monohidrúro de dialquil-aluminio utilizado contiene una pequeña proporción del correspondiente trialquilo de aluminio.
5. 8. Un procedimiento para preparar monoclóruo de dietil-aluminio, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar monohidrúro de dietil-aluminio con cloro.
9. Un procedimiento para preparar monoclóruo de diisobutil-aluminio, caracterizado por el hecho de que se
10. hace reaccionar monohidrúro de diisobutil-aluminio con cloro.
10. Un procedimiento para preparar monohaluros de dialquil-aluminio.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Noviembre de 1962

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

P.a.

JANNE ISEPN MIRALLES

P.P.

