

4327351

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.:	007F

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI-N-ALQUILIMINO-
ALANOS"

=====

Solicitante: SNAMPROGETTI S.p.A.,
sociedad anónima italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 31857 A/73,
depositada en Italia en
29 de Noviembre de 1973.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poli-N-alquiliminoalanos, muy ventajoso desde el punto de vista técnico y económico, es decir a un procedimiento para la preparación de compuestos que se caracterizan por la presencia de unidades de imina del tipo -ALH-NR- enlazadas entre sí para formar estructuras $[ALH-NR]_n$, significando n el grado de asociación y pudiendo ser R un radical alifático, cicloalifático o aromático.

10 Es sabido que los poli-N-alquiliminoalanos, que a continuación se denominarán simplemente PIA, pueden emplearse como cocatalizadores activos en la síntesis de polietileno y de polímeros olefínicos y diolefínicos altamente estereoespecíficos, así como en la reducción de derivados orgánicos con una inducción asimétrica: los resultados
15 obtenidos confieren una importancia considerable a estos compuestos, desde el punto de vista industrial.

También es sabido que los PIA pueden sintetizarse por diversos métodos a partir de complejos de AlH_3 con bases de Lewis, alanato de metales alcalinos y aluminio-tri-
20 amidas según se describe en "Die Makromolekulare Chemie 122, (1969) páginas 168-185".

Todos los métodos arriba citados requieren la filtración de los subproductos de la reacción constituidos por
25 los haluros de metales alcalinos y/o el empleo de varios disolventes que requieren ulteriormente la realización de procesos de separación.

Particularmente, si se emplean complejos constituidos

por hidruro de aluminio y bases de Lewis debe tenerse presente que los mismos se obtienen haciendo reaccionar MAH_4 (M es un metal alcalino) ó $M'(AlH_4)_2$ (M' es un metal alcalinotérreo) con haluros de aluminio, particularmente $AlCl_3$, según la siguiente reacción global, que da lugar a la formación de PIA:



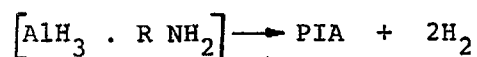
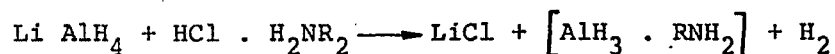
La reacción 1a se produce en presencia de disolventes polares, por ejemplo éter etílico, por lo que, si se desea la obtención de soluciones de hidrocarburos libres de vestigios de sustancias polares, tal como se precisa para el empleo de PIA como cocatalizador de polimerización, es necesario realizar, además de la filtración de MCl , también la extracción total del disolvente polar del producto final de la reacción y la sustitución del mismo por el disolvente deseado.

Es cierto, en efecto, que el empleo de varios disolventes podría evitarse utilizando soluciones en hidrocarburos de $AlH_3 \cdot NR_3$ (susceptibles de ser obtenidas haciendo reaccionar $LiAlH_4$ con $NR_3 \cdot HCl$).

Sin embargo, también en este caso existiría el problema de la extracción costosa de NR_3 de la solución hidrocarbúrica de PIA.

También los métodos en los cuales se emplea directamente hidruro de litio y aluminio y $R-NH_2 \cdot HCl$ como productos de partida para la formación de PIA, requieren la filtración del haluro de metal alcalino que se forma a costas

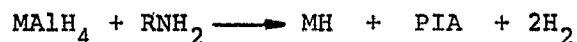
de un átomo de hidrógeno del hidruro, según resulta de las siguientes ecuaciones:



5 Ahora se ha descubierto, y ello constituye el objeto de la presente invención, que los PIA pueden sintetizarse mediante un nuevo procedimiento que elimina todos los inconvenientes arriba expuestos en relación con los métodos hasta ahora conocidos.

10 Según la presente invención es posible preparar poli-N-alkiliminoalanos haciendo reaccionar directamente alanatos de metales alcalinos o alcalinotérreos con aminas primarias en presencia de un único disolvente hidrocarburo.

La reacción, en el caso de alanatos de metales alcali-
15 nos, puede ilustrarse esquemáticamente de la forma siguiente:



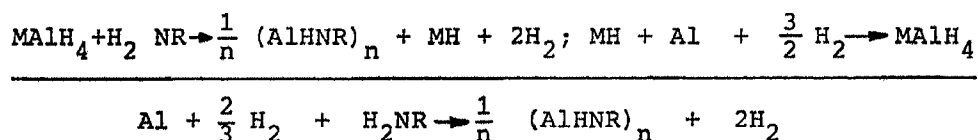
y comporta las siguientes ventajas con respecto a los métodos conocidos:

- 20 a) no comprende la formación y la filtración subsiguiente de haluros de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos;
- b) no comprende la pérdida de hidrógeno de hidruro correspondiente a la formación de haluros de metales
25 alcalinos o de metales alcalinotérreos según a);
- c) se produce directamente en disolvente hidrocarburo sin disolvente polar alguno, lo cual permite eliminar el empleo de diferentes disolventes en las dife-

rentes etapas de la reacción y los consiguientes problemas de sustitución y separación para el reciclado;

- 5 d) permite la recuperación del hidruro de metales alcalinos o alcalinotérreos, el cual puede por tanto volverse a emplear para la síntesis de MAlH_4 a través de una reacción directa de MH con aluminio e hidrógeno según los métodos conocidos.

La ventaja del procedimiento según la invención podrá
10 comprenderse más fácilmente a la vista de las siguientes ecuaciones globales:



cuya conveniencia, también desde un punto de vista económico,
15 resulta evidente ya que es posible realizar la síntesis de PIA mediante el empleo de Al, H_2 y amina.

De acuerdo con la presente invención es posible emplear cualquier metal alcalino o alcalinotérreo: sin embargo, se ha comprobado que resulta ventajoso el empleo de LiAlH_4 ,
20 NaAlH_4 , Li_3AlH_6 y Na_3AlH_6 , mientras que la amina se selecciona de entre las aminas primarias alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas.

La reacción se produce, tal como se ha expuesto más arriba, en presencia de un disolvente hidrocarburo, seleccionado de entre hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos
25 y aromáticos, a una temperatura comprendida entre -20 y $+250^\circ\text{C}$, preferiblemente a una temperatura comprendida entre la tem-

peratura ambiente y 150°C.

La presión de la reacción no es demasiado importante para una buena realización de la misma; sin embargo, es preferible operar a presión atmosférica o a una presión
5 igual a la presión de vapor del disolvente.

EJEMPLO 1

Una solución constituida por 15,7 ml de iso $C_3H_7 - NH_2$ (185 mmoles) en 30 ml de heptano anhidro se añadió, gota a gota, a una suspensión agitada de 7,85 g de $LiAlH_4$ comercial (207 mmoles) en 170 ml de heptano anhidro, y se enfrió
10 a 0°C, efectuándose todo el proceso en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se mantuvo bajo agitación durante unas horas a la temperatura de reflujo del disolvente, controlándose la relación N/Al de la solución hasta observar-
15 se un valor de 1.

Durante la reacción se observó el desarrollo de H_2 . Al final se efectuó una filtración y el producto en solución se separó del disolvente por evaporación bajo vacío a temperatura ambiente, se secó ($5 \cdot 10^{-3}$ mmHg, temperatura ambiente,
20 8 horas) y se caracterizó.

Se obtuvieron 14,5 g de un sólido blanco cristalino con el siguiente análisis químico:

constatado:

Al% = 30,52 N% = 16,17 Li% = 0,003 $H_{\text{activo}} = 12,03$ meq/g
25 calculado para $(HAL - NR)_n$:

Al% = 31,70 N% = 16,46 Li% = 0 $H_{\text{activo}} = 11,76$ meq/g

El peso molecular, determinado en éter dietílico a temperatura de ebullición, era de 400 de acuerdo con la

formación de una mezcla de poli-N-alquiliminoalanos, siendo los valores de n de 4 y 6, respectivamente, según se demostró también mediante otras caracterizaciones físico-químicas (difracción de rayos X, espectrometría de masa, NMR). El espectro IR, en nujol, mostró una banda a $\nu_{\text{Al-H}}$ con un máximo a 1850 cm^{-1} , típica de un derivado de alano con el átomo de aluminio tetracoordinado.

EJEMPLO 2

7 g de LiAlH_4 comercial (184,5 mmoles), mezclados en suspensión en 200 ml de benceno anhidro, se hicieron reaccionar con 14 ml de iso $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ NH}_2$ (165 mmoles) en 35 ml de benceno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Al principio se enfrió la suspensión a aproximadamente 10°C . Al final se separó el producto en solución, después de filtración, del disolvente por evaporación bajo vacío a temperatura ambiente, se secó ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}$, temperatura ambiente, 8 horas) y se caracterizó.

Se obtuvieron 13,5 g de un sólido blanco cristalino con el siguiente análisis químico:

constatado:

$\text{Al}\% = 30,10$ $\text{N}\% = 16,17$ $\text{Li}\% = 0,001\%$ $\text{H}_{\text{activo}} = 12,95 \text{ meq/g}$

calculado para $(\text{AlH-NR})_n$:

$\text{Al}\% = 31,70$ $\text{N}\% = 16,46$ $\text{Li}\% = 0$ $\text{H}_{\text{activo}} = 11,76 \text{ meq/g}$

El peso molecular, determinado en éter dietílico a temperatura de ebullición, era de 400 de acuerdo con la formación de una mezcla de poli-N-alquiliminoalanos, siendo los valores de n de 4 y 6, respectivamente, según se demostró también mediante otras caracterizaciones físico-químicas.

cas (difracción RX, espectrometría de masa, NMR). El espectro IR, en nujol, mostró una banda a $\nu_{\text{Al-H}}$ con un máximo a 1850 cm^{-1} , típica de un derivado de alano con el átomo de aluminio tetracoordinado.

5 EJEMPLO 3

5,13 g de NaAlH_4 comercial (95 mmoles) mezclados en suspensión en 150 ml de benceno anhidro se hicieron reaccionar con 7,5 ml de iso $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ (88,2 mmoles) en 50 ml de benceno según el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

10 Al final, después de la filtración, se separó el producto en solución del disolvente por evaporación bajo vacío a temperatura ambiente, se secó ($5 \cdot 10^{-3}$ mmHg, temperatura ambiente, 8 horas) y se caracterizó. Se obtuvieron 6,6 g de un sólido blanco cristalino con el siguiente análisis

15 químico:

constatado:

Al% = 29,81 N% = 16,10 Na% = 0,3 $H_{\text{activo}} = 11,2 \text{ meq/g}$

calculado para $(\text{AlH-NR})_n$:

Al% = 31,70 N% = 16,46 Na% = 0 $H_{\text{activo}} = 11,76 \text{ meq/g}$

20 El peso molecular, determinado en éter dietílico a temperatura de ebullición, era de 455, próximo al valor teórico de 510 calculado para un hexamer poli-N-alkil-iminoalano, la formación del cual se confirmó por varias caracterizaciones físico-químicas (difracción RX, espectro-

25 metría de masa, NMR).

El espectro IR en nujol mostró una banda a $\nu_{\text{Al-H}}$ con un máximo a 1850 cm^{-1} , típica de un derivado de alano con el átomo de aluminio tetracoordinado.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio
5 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 31857 A/73, depositada en Italia en 29 de Noviembre de 1973, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales
10 en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de poli-N-alquiliminoalanos, del tipo de los que comprenden unidades
15 repetidas de fórmula $-AlH-NR-$, en la que R es un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, caracterizado porque se hacen reaccionar alanatos de metales alcalinos o alcalinotérreos con aminas primarias.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de
20 disolventes hidrocarburos seleccionados entre hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se
25 efectúa partiendo preferentemente de alanatos de metales alcalinos.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque los alanatos de metales alcalinos se selec-

cionan preferentemente entre LiAlH_4 , NaAlH_4 , Li_3AlH_6 ,
 Na_3AlH_6 .

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque las aminas primarias se seleccionan entre
5 las aminas primarias alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre -20 y $+250^\circ\text{C}$, preferentemente entre la temperatura ambiente y $+150^\circ\text{C}$.

10 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión comprendida entre la presión atmosférica y la presión de vapor del disolvente empleado a la temperatura de trabajo.

15 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque la reacción se efectúa a presión atmosférica.

9^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI-N-ALQUIL-
IMINOALANOS,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
20 memoria que consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 28 de Noviembre de 1974.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. P. Fdo. E. Ferrazola Colón