

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la memoria adjunta.

NUMERO	404030
FECHA DE PRESENTACION	10-11-77

20 OCT. 1978

ES (11) A1

PATENTE DE INVENCION

<p>50 PRIORIDADES:</p>		
<p>51 NUMERO</p> <p>76 33757</p>	<p>52 FECHA</p> <p>9-11-1976</p>	<p>53 PAIS</p> <p>FRANCIA</p>
<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C07F//B015</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
<p>64 TITULO DE LA INVENCION</p> <p>"PROCEDIMIENTO CONTINUO DE SINTESIS DE UN HALOGENURO ORGANOMETALICO".</p>		
<p>71 SOLICITANTE (ES)</p> <p>La Sociedad Anónima francesa:</p> <p>SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES</p>		
<p>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</p> <p>Tour Aurore Cédex 5</p> <p>92080 PARIS LA DEFENSE (Francia)</p>		
<p>72 INVENTOR (ES)</p> <p>1.- Karel Bujadoux (</p> <p>2.- Jean-Pierre Houzeaux (Franceses.</p> <p>3.- Jean-Marie Neyer (</p>		
<p>73 TITULAR (ES)</p>		
<p>74 REPRESENTANTE</p> <p>D. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO</p> <p>N/Ref: O.G. 33.437/ame.</p> <p>S/Ref: 03/AC/JGH</p> <p>H 6649 cas 339</p>		

La presente invención se refiere a los halogenuros organometálicos obtenidos bajo una nueva forma y a un procedimiento para su preparación. Más exactamente la invención se refiere a la síntesis de halogenuros orgánicos de magnesio (llamados reactivos de Grignard), de zinc (llamados reactivos de Blaise), de berilio y de calcio. La invención se refiere también al empleo de reactivos de grignard preparados según este procedimiento para la síntesis de halogenuros de magnesio anhidros.

10. Hace tiempo que se sabe obtener los halogenuros organomagnesianos por reacción entre el magnesio y un hidrocarburo halogenado en presencia de un disolvente tal como un éter o un hidrocarburo. Más recientemente, la patente alemana 847.595 ha descrito su síntesis sin disolvente por reacción entre polvo de magnesio y un hidrocarburo halogenado líquido; se describe un método análogo en Tetrahedron Letters 14, 633 (1962). Igualmente Y. GAULT ha publicado en Tetrahedron Letters 1, 69 (1966) una síntesis sin disolvente a 0° C por absorción bajo 20 a 200 mmHg sobre películas de magnesio evaporado a alto vacío; este procedimiento exige unas condiciones operatorias costosas y difícilmente trasladables a la escala industrial.

El carácter común de todos los métodos antes citados reside en el empleo de por lo menos un compuesto líquido, de donde resulta bien sea la necesidad de utilizar el reactivo de Grignard en presencia de dicho compuesto líquido o bien la necesidad de proceder a un tratamiento suplementario y costoso para aislar el reactivo de Grignard.

Por otro lado, es sabido que la fórmula de los reactivos de Grignard preparados en un disolvente ha sido

largamente discutida por los sabios y que después de los trabajos de JOLIBOIS en 1912 y de SCHLENK en 1929 se admite generalmente la existencia de un equilibrio.



5.

(R es un radical hidrocarbonado, X es un átomo de halógeno).

Ahora bien, según SCHLENK (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 64, 734 (1931), el porcentaje de forma RMgX en el producto de la reacción es generalmente bajo; a título de ejemplo, este porcentaje no rebasa el 43% para ninguno de los reactivos de Grignard que comprendan uno de los radicales etilo, propilo o fenilo y obtenidos en el éter.

15.

Esto afecta evidentemente a la reactividad del producto de Grignard con respecto a numerosas sustancias químicas con las que es capaz de entrar en reacción. Esta es la razón por la que se ha elegido llamar pureza al porcentaje de forma R Mg X en el producto de la reacción de

20. Grignard.

Un primer objeto de la invención es pues obtener halogenuros organometálicos bajo una forma pulverulenta directamente utilizable para los empleos ulteriores. Este resultado, que es alcanzado por la puesta a punto de un método de síntesis por vía seca, ha conducido al descubrimiento de halogenuros organometálicos de gran pureza - según la definición precedente - asociados a menudo con el hidruro metálico correspondiente; estos halogenuros organometálicos particulares constituyen nuevos productos químicos industriales. Otro objeto de la invención reside en la aplicación de

30.

estos nuevos productos en la síntesis de halogenuros metálicos perfectamente anhidros.

- La invención se refiere pues, en primer lugar, a los halogenuros organometálicos de fórmula $(RMX)(MX_2)_a$ -
 5. $(MR_2)_b (MH_2)_c$ en la que $a \leq 0,45$, $b \leq 0,15$ y $c \leq 0,30$, X es un halógeno, R es un radical hidrocarbonado, y M es un metal -
 elegido entre el magnesio, el zinc, el berilio y el calcio. De acuerdo con la invención, X puede ser uno cualquiera de los átomos de flúor, cloro, bromo y yodo; del mismo modo,
 10. R puede ser elegido entre los radicales alifáticos saturados (lineales o ramificados), cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos insaturados, alquilarilo, arilalquilo, alcoxilalquilo, alcoxiarilo, así como entre los radicales heterocíclicos, tales como piridilo, furilo, tetrahidrofurilo, tio-
 15. fenilo, tiazolilo y quinolilo.

- La invención se refiere en segundo lugar a un procedimiento continuo de síntesis por vía seca de los compuestos precedentes, por reacción entre un monohalogenuro orgánico RX y un metal M, caracterizado porque dicho metal se -
 20. presenta bajo la forma de granos macizos convexos de tamaño comprendido entre 1 y 15 mm y porque la temperatura de reacción es inferior a la temperatura de comienzo de la descomposición del halogenuro organometálico RMX y superior en por lo menos $10^{\circ}C$ al punto de ebullición de dicho monohalogenuro orgánico bajo la presión de reacción considerada. Es preciso destacar particularmente que el metal debe hallarse en exceso molar con relación al monohalogenuro y que las condiciones de la reacción, tal como han sido definidas anteriormente, han sido previstas de tal modo que la reacción sea -
 30. del tipo sólido-gas. En el caso particular en que el mono-

- halogenuro es un monofluoruro, el procedimiento según la invención se caracteriza además por el hecho de que la reacción debe tener lugar en presencia de un activador, tal como el bromo, el yodo, el dibromo-1,2 etano, el bromuro de etilo o el cloruro de cobalto. De una manera clásica, para la preparación de halogenuros organometálicos, la reacción debe tener lugar bajo una atmósfera de gas inerte y seco - tal como, por ejemplo, el nitrógeno o un gas raro del aire, y bajo una agitación intensa. La temperatura de comienzo de la descomposición del halogenuro organometálico RMX es un dato generalmente disponible en la literatura; a título de ejemplo, esta temperatura es de 170° C aproximadamente para la familia de los halógeno-alquilmagnesianos, de 250° C aproximadamente para la familia de los halógeno-arilmagnesianos y -arilcalcianos, de 200° C aproximadamente para los halogenuros organoberilianos. Es preciso destacar también que el metal M utilizado en el procedimiento según la invención no es necesariamente, como sucede en los procedimientos anteriores que utilizan un disolvente, de una gran pureza. Podrá contener sin inconveniente, bajo forma de impurezas o de aleación, hasta el 8 % en peso de otros metales. Por ejemplo el magnesio podrá contener uno o más de los metales siguientes: cobre, hierro, manganeso, zinc, aluminio, berilio, calcio.
- Una variante del procedimiento según la invención consiste en efectuar la reacción entre el halogenuro RX y el metal M en presencia de un derivado organometálico que comprenda una función hidroxil o una función cetona enolizable. La originalidad del procedimiento según la invención reside en este caso en el hecho de que, contrariamente al

- procedimiento que opera en un disolvente hidrocarbonado, la presencia en el medio reaccional de un derivado organometálico que comprenda una función hidroxil o una función cetona enolizable no tiene por efecto modificar el rendimiento de
5. la reacción como se ha indicado en la patente británica nº 955.806. Como es evidente el halogenuro organometálico obtenido según esta variante tiene una constitución química diferente de la descrita más arriba. El derivado organometálico añadido al medio reaccional es con preferencia un alcóxido
10. de un metal M' elegido entre el magnesio, el berilio, el zinc, el aluminio y los metales alcalinos. Es añadido con preferencia en una relación molar inferior a 0,15 con relación al halogenuro RX. Se obtiene entonces un halogenuro organometálico de fórmula $(RMX)(MX_2)_a [M'(OR')_n]_d$, en la
15. que R' es un radical hidrocarbonado, n es la valencia del metal M', $a \leq 0,45$ y $d \leq 0,15$. Cuando M' y M son idénticos, el alcóxido puede ser formado "in situ" por introducción de un alcohol R'OH en el medio de reacción.

- La principal ventaja del procedimiento según la in
20. vención reside en la obtención de los halogenuros organometálicos bajo una forma perfectamente pulverulenta directamente utilizable para los empleos ulteriores. Entre las
25. otras ventajas se puede citar la mejora de la seguridad obtenida evitando los riesgos inherentes a la manipulación de metales tales como el magnesio en presencia de disolventes inflamables, la sencillez y la flexibilidad de funcionamiento del procedimiento, la ausencia de todo riesgo de embalamiento de la reacción, la ausencia de precauciones especiales en cuanto a la pureza del metal y el bajo precio de
30. coste de los productos debido a la ausencia de disolvente.

- Como los halogenuros organometálicos clásicos obtenidos en medio disolvente, los compuestos según la invención dan prueba de una gran reactividad frente a categorías muy numerosas de compuestos químicos: hidrógeno, oxígeno, -
5. peróxidos, óxidos de carbono, compuestos orgánicos carbonilados, éteres, compuestos orgánicos nitrogenados, halogenuros orgánicos, compuestos orgánicos azufrados, etc. Esta reactividad es el origen de muy numerosas aplicaciones en síntesis orgánica, principalmente para la obtención de moléculas dotadas de propiedades farmacológicas; así, los halogenuros de etinilmagnesio son utilizados para la síntesis de esteroides y la fabricación de la vitamina A, el cloruro de tolimagnesio es utilizado para la síntesis de la mefentermina, la atropina y otros medicamentos midriáticos
 10. pueden ser obtenidos por la reacción de Ivanov, el bromuro de ciclopentilmagnesio es utilizado para la síntesis del benzhidrol y, por último, los alquilmandelatos pueden ser obtenidos por esterificación.

- Por su reactividad con diferentes halogenuros metálicos, los compuestos de la invención presentan otras aplicaciones interesantes. Así, el ferroceno y sus homólogos son preparados por reacción de cloruro de ciclopentadienilmagnesio sobre el cloruro ferroso; las siliconas son preparadas por reacción de halogenuros organomagnesianos -
20. sobre el tetracloruro de silicio. Con vistas a ilustrar este tipo de reacción, se ha elegido el ejemplo de la reducción del tetracloruro de titanio que conduce a unos productos que tienen, después de la activación por un compuesto organoaluminico tal como un trialquil-aluminio, propiedades catalíticas destacables en relación con la polimeriza-
 - 25.
 - 30.

- ción del etileno. En el caso elegido, el procedimiento consiste en poner en suspensión un reactivo de Grignard según la invención en un disolvente hidrocarbonado anhidro cuyo punto de ebullición es con preferencia superior o igual a --
5. 100° C; el tetracloruro de titanio es utilizado puro o bien en solución en el mismo disolvente de tal modo que la mezcla reaccional tenga una concentración de titanio comprendida entre aproximadamente 100 y 300 miliatomos-gramo por litro; la reacción es efectuada bajo intensa agitación a una
10. temperatura comprendida entre -80 y -10° C; el procedimiento está caracterizado porque la reacción va seguida de un recocido a temperatura elevada, por ejemplo entre 100 y 140° C. El producto de reacción, que se presenta entonces --
15. bajo la forma de granos sólidos en suspensión en la mezcla de tetracloruro de titanio y de disolvente hidrocarbonado, es filtrado y posteriormente lavado; puede ser conservado --
- bajo forma de polvo secado bajo vacío y almacenado bajo nitrógeno; tiene por fórmula $(TiCl_x)(MgCl_2)_y(RMgCl)_z$ con $2 \leq x \leq 3$, $y \geq 1$ y $0 \leq z \leq 1$.
20. Otra aplicación de la invención consiste en la síntesis de halogenuro de magnesio totalmente anhidro por reacción de un reactivo de Grignard según la invención con un compuesto de fórmula A-B en la que A es un halógeno y B es elegido entre el hidrógeno y la familia de los halógenos, --
25. en condiciones tales que la reacción sea del tipo sólido-gas.
- Así, el reactivo elegido, podrá ser bien sea un halógeno, por ejemplo el cloro, o bien un halógeno mixto, por ejemplo BrCl, o incluso un halogenuro de hidrógeno. Al ser
30. la mayor parte de estos reactivos gaseosos a presión y tem-

peratura ordinarias, la reacción será conducida en estas con
 diciones ordinarias. No obstante, cuando el reactivo elegido
 es Br_2 , BrI o ClI , es necesario elevar la temperatura hasta
 el punto de ebullición de dicho reactivo o bien operar bajo
 5. presión reducida; para la síntesis del yoduro de magnesio, -
 se puede operar en presencia de vapor de yodo, pero es más -
 cómodo emplear yoduro de hidrógeno como reactivo.

En el caso de una síntesis discontinua, el reactivo
 gaseoso se pone en presencia del compuesto de organomagnesio
 10. bajo forma de mezcla con un gas inerte, tal como el nitróge-
 no o un gas raro del aire, siendo controlado en todo momento
 el contenido del reactivo en la mezcla para permitir una eva
 cuación satisfactoria de las calorías desprendidas por la -
 reacción, y la duración de la reacción es del orden de algu-
 15. nas decenas de minutos. En el caso de una síntesis continua,
 se puede hacer pasar al reactivo gaseoso en contracorriente
 en una columna sobre el polvo de organomagnesiano, siendo -
 animada la misma de un movimiento regular, por ejemplo, bajo
 el efecto de un sistema vibratorio; el tiempo de contacto en
 20. tre los reactivos se acorta entonces considerablemente, has-
 ta unos segundos aproximadamente.

En comparación con el procedimiento anterior según
 el cual se hace barbotear a un halogenuro de hidrógeno gaseo
 so a través de una solución etérea de reactivo de Grignard
 25. (patente francesa nº 2.028.105), la reacción de tipo sólido-
 gas según la invención presenta múltiples ventajas, principal-
 mente una duración reducida para la reacción propiamente di-
 cha, la ausencia de las etapas de filtración y de secado y -
 una pureza muy grande del producto obtenido. Así, en el cur-
 30. so de los ensayos de reproducibilidad que han sido emprendi-

dos, se ha obtenido siempre un producto pulverulento de pureza comprendida entre 96,8% y 99,5% (determinada por análisis ponderal), de superficie específica elevada del orden de 145 m²/gr y comprendiendo en su espectro de difracción de rayos X una amplia banda de 2,60 Å a 2,95 Å.

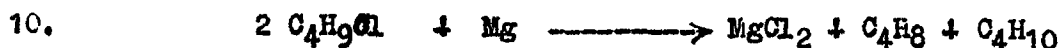
Los ejemplos siguientes son dados con el fin de ilustrar la preparación y ciertas aplicaciones de los halogenuros organometálicos según la invención; estos ejemplos no presentan carácter limitativo y podrán introducirse diferentes modificaciones de detalle en las operaciones descritas sin salir del marco de la invención.

EJEMPLO 1

Se conduce la síntesis del cloruro de n-butilmagnesio en un recipiente vertical cilíndrico 1 representado en la figura 1. Este recipiente está provisto en su parte inferior de una rejilla 2 que presenta aproximadamente tres agujeros de 1 mm de diámetro por cm²; tiene una capacidad de aproximadamente 750 cm³. Una bomba dosificadora no representada en la figura, que asegura un caudal comprendido entre 1 y 500 ml/h y estable en el tiempo, permite la introducción del cloruro de butilo, alternativamente con el empleo de la ampolla 3. Antes del comienzo de la operación, se carga en el recipiente aproximadamente 520 gr de magnesio (puro al 99,8%) bajo forma de pequeños cilindros de 3 a 4 mm de longitud recortados a partir de un hilo. Dicho magnesio podría presentarse también bajo forma de bolas, pero no bajo forma de polvo, viruta o partículas. Naturalmente, la dimensión de los granos macizos de magnesio debe ser adaptada a las dimensiones del recipiente y a la potencia del agitador. Se asegura una fricción intensa entre los granos por

medio de un agitador mecánico que comprende un eje vertical 4 centrado sobre la rejilla 2, provisto de dedos horizontales 5 y mandado por un motor 6 que autoriza una velocidad de rotación de 500 a 900 vueltas/minuto. Se introduce una

5. contracorriente de nitrógeno seco en 7 en la base de la instalación, con el fin de evitar toda entrada de aire en caso de fuga, para evacuar una parte de las calorías de la reacción y arrastrar los gases provenientes de la reacción secundaria:



- Aunque el reflujo sea siempre débil o nulo, un enfriador 8 de doble efecto permite hacer que refluya el cloruro de n-butilo vaporizado. La temperatura deseada es obtenida por calentamiento al nivel de la rejilla 2 por medio de un cordón calefactor 9 y es controlada con ayuda de un termopar 10 inserto en dicha rejilla.

- Manteniendo una temperatura de rejilla T de 110°C y un caudal de cloruro de n-butilo Q de 30 ml/h, se recupera q = 19,3 gr/h de un polvo perfectamente blanco; esto corresponde a un rendimiento en peso P del 56%. El polvo obtenido es dosificado por acidimetría; se halla así 6,15 milimoles/gr de funciones activas, mientras que el cloruro de n-butilmagnesio puro comprende 8,55 milimoles/gr de funciones activas, o sea una pureza del 72% para el producto obtenido.

EJEMPLOS 2 A 9

- Utilizando la instalación descrita en el ejemplo 1, se realiza la síntesis de diferentes compuestos según la invención haciendo variar la naturaleza del halogenuro RX de partida y, en consecuencia, la temperatura T. La tabla I que

sigue recopila los resultados de estas síntesis utilizando los símbolos definidos anteriormente, siendo efectuada la determinación de la pureza por acidimetría.

TABLA I

5.

Ejem- plo.	RX	T (° C)	Q(ml/h)	q(gr/h)	P(%)	Pureza(%)	
2	C_4H_9Cl	122	16,8	13,5	57	—	
3	C_4H_9Cl	138	14,5	12,8	78	87	
4	C_4H_9Cl	150	10,0	6,6	58	95	
10.	5	C_4H_9Br	120	35	50	85	—
6	$n-C_3H_7Br$	109	28	12	—	71	
7	$n-C_5H_{11}Cl$	146	11,3	8,3	—	80	
8	$n-C_3H_7I$	109	16,5	20,0	61	—	
9	C_6H_5Br	200	5	2,5	32	100	

15.

EJEMPLOS 10 Y 11

Utilizando la instalación descrita en el ejemplo 1, se realiza la síntesis del cloruro de butilmagnesio reemplazando en la ampolla 3 y/o en la aspiración de la bomba dosificadora el cloruro de butilo por una mezcla de cloruro de butilo y de $x\%$ en volumen de n-butanol para formar "in situ" el alcoholato de magnesio correspondiente. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla II que sigue.

20.

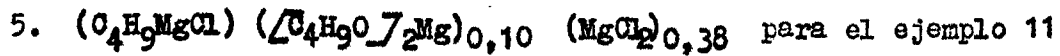
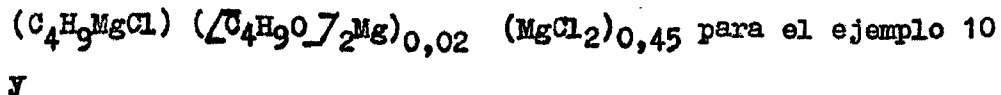
TABLA II

25.

Ejemplo	x %	T (° C)	Q (ml/h)	q (gr/h)	P (%)
10	2	122	16,5	10,3	54
11	10	124	12,3	7,5	54

30.

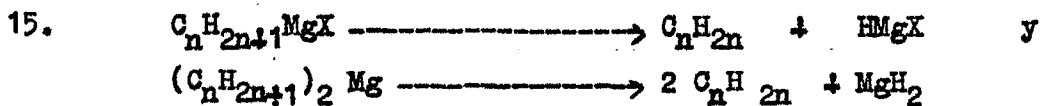
Los análisis ponderales y acidimétricos de los polvos así obtenidos conducen a las siguientes fórmulas:



EJEMPLO 12

Se pretende ahora determinar con precisión las fórmulas de los polvos preparados en los ejemplos 2, 5 y 8 con ayuda a la vez del análisis ponderal elemental y del análisis

10. sis termogravimétrico. Se conduce la misma en un aparato Mettler, bajo atmósfera de nitrógeno seco y con una velocidad de caldeo de 4° C/minuto. La primera pérdida de peso, que es de y % y que interviene a la temperatura T_1 , corresponde a las reacciones de pirólisis siguientes:



Además, el análisis ponderal permite la determinación de los elementos Mg y X, cuyos resultados están recopilados en la Tabla III que sigue:

20.

TABLA III

Ejemplo	Mg %	X %	T_1 ° C	y %
2	23,3	37,6	220	38,4
5	16,0	54,2	220	24,6
8	13,1	72,5	190	10,2

Así, a partir de la fórmula general $(RMgX) (MgX_2)_a (MgR_2)_b (MgH_2)_c$ de los compuestos según la invención, el análisis ponderal permite determinar los coeficientes a y c .

30. -

mientras que el análisis termogravimétrico permite determinar el coeficiente p . Se halla así:

$(C_4H_9MgCl) (MgCl_2)_{0,272} (MgH_2)_{0,125}$ para el ejemplo 2.

$(C_4H_9MgBr) (MgBr_2)_{0,145} (MgH_2)_{0,109} (Mg [C_4H_9]_2)_{0,116}$ para

5. el ejemplo 5 y

$(C_3H_7MgI) (MgI_2)_{0,352} (MgH_2)_{0,257} (Mg [C_3H_7]_2)_{0,127}$ para el ejemplo 8.

EJEMPLO 13

Se introducen 250 gr del compuesto organomagnesiano

10. en polvo obtenido en el ejemplo 2, bajo corriente de nitrógeno, en una columna de vidrio equipada con un agitador de paletas helicoidales y de dimensiones tales que se llene así en una tercera parte aproximadamente. Por un doble circuito equipado con un medidor de caudal en cada llegada de gas, se introduce inicialmente 50 l/h de nitrógeno y 5 l/h de cloruro de hidrógeno. La reacción, muy exotérmica, comienza inmediatamente y se desarrolla según la técnica del lecho fluidizado. A medida que avanza la reacción, se enriquece la mezcla gaseosa en cloruro de hidrógeno hasta terminar con HCl puro al final de la reacción.

Luego se purga la columna largamente con nitrógeno antes de vaciar su contenido. El producto pulverulento obtenido es sometido a un análisis ponderal que da los siguientes resultados:

25.	<u>Mg %</u>	<u>Cl %</u>
Teórico	25,5	74,5
Experimental	26,2	73,3

El rendimiento de la reacción es cuantitativo.

EJEMPLOS 14 Y 15

30. Reproduciendo las condiciones operatorias del ejem---

plo precedente, se hace reaccionar al cloruro de hidrógeno sobre los compuestos organomagnesianos obtenidos respectivamente en los ejemplos 5 y 8. Se obtiene así con un rendimiento cuantitativo unos productos pulverulentos de purezas respectivas del 99,2 % y 97,3 %, cuyo análisis ponderal ha dado los siguientes resultados:

<u>Ejemplo</u>	<u>Mg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>Br %</u>	<u>I %</u>
14 teórico	17,4	25,4	57,2	—
14 experimental	18,4	21,9	58,9	—
10. 15 teórico	13,0	19,0	—	67,9
15 experimental	13,9	20,1	—	63,3

EJEMPLO 16

Se introducen 87,3 gr del compuesto organomagnesi-
no en polvo obtenido en el ejemplo 5, bajo corriente de ni-
trógeno, en una columna de vidrio equipada con un agitador -
de paletas helicoidales y de dimensiones tales que se llene
así en una tercera parte aproximadamente. Por un doble circui-
to equipado con un medidor de caudal en cada llegada de gas,
se introducen 10 l/h de nitrógeno y 9,5 l/h de bromuro de -
hidrógeno. La reacción, muy exotérmica, comienza inmediata-
mente y se desarrolla según la técnica del lecho fluidizado.
Después de tres horas de reacción, se purga la columna con -
nitrógeno antes de vaciar su contenido. El producto pulveru-
lento obtenido es sometido a un análisis ponderal que da los
resultados siguientes:

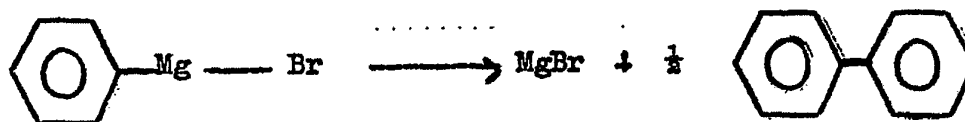
	<u>Mg %</u>	<u>Br %</u>
Teórico	13,2	86,8
Experimental	15,2	84,6

El rendimiento de la reacción es del 93 %.

30.

EJEMPLO 17

Se trata de determinar con precisión la fórmula del polvo preparado en el ejemplo 9 ayudándose con el análisis - termogravimétrico. Se conduce en un aparato Mettler, bajo at - mósfera de nitrógeno seco y con una velocidad de caldeo de - 5. 42 C/minuto. El polvo sufre, a la temperatura de 2502 C, una pérdida de peso del 29,2 % que corresponde a la reacción de pirólisis siguiente:



10.

Dado que la pureza determinada por acidimetría es - del 100 %, se sabe ya que $b = c = 0$. El análisis termogravi - métrico permite pues determinar el coeficiente a . Se halla - así la fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}) (\text{MgBr}_2)_{0,45}$.

15.

N O T A

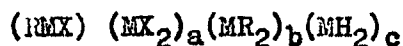
La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, de - berá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE SINTESIS DE UN HALOGENURO ORGANOMETALICO", con Prioridad de la Demanda de - 20. Patente en Francia nº 76 33757 de fecha 9 de Noviembre de - 1976, según las características esenciales de las siguientes:

25.

30.

REIVINDICACIONES:

1ª.- Procedimiento continuo de síntesis de un halogenuro organometálico de fórmula:



5. en el que $a \leq 0,45$, $b \leq 0,15$ y $c \leq 0,30$, X es un halógeno, R es un radical hidrocarbonado tal como un radical alifático, saturado, cicloalifático, aromático, alifático insaturado, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, alcoxiarilo y heterocíclico, M es un metal elegido entre el
10. magnesio, el zinc el berilio y el calcio, mediante reacción bajo atmósfera de gas inerte y seco entre un monohalogenuro orgánico RX y el metal M, encontrándose dicho metal en exceso molar con relación a dicho monohalogenuro, caracterizado porque dicho metal se presenta bajo la
15. forma de granos macizos convexos de tamaño comprendido entre 1 y 15 mm y porque la temperatura de reacción es inferior a la temperatura de comienzo de la descomposición del halogenuro organometálico RMX y superior en por lo menos 10° C al punto de ebullición de dicho monohalogenuro orgánico bajo la presión de reacción considerada.
- 20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción es del tipo sólido-gas.

- 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el metal M es el berilio y porque la temperatura de reacción es inferior a --
25. 200° C.

- 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el metal M es el magnesio, el radical R es un radical alifático saturado y --
30. la temperatura de reacción es inferior a 170° C.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el metal M es el magnesio, el radical R es un radical aromático y la temperatura de reacción es inferior a 250° C.

5. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el metal contiene, bajo forma de impurezas o de aleación, hasta el 8 % en peso de otros metales.

10. 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el halógeno X es el flúor y porque la reacción tiene lugar en presencia de un activador.

15. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, - caracterizado porque se selecciona el activador entre el bromo, el yodo, el dibromo-1,2 etano, el bromuro de etilo y el cloruro de cobalto.

20. 9ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción tiene lugar en presencia de un derivado organometálico que comprende de una función hidroxil o una función cetona enolizable.

25. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, - caracterizado porque dicho derivado organometálico añadido en el curso de la reacción es un alcóxido de un metal M' elegido entre el magnesio, el berilio, el zinc, el aluminio y los metales alcalinos.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el derivado organometálico se forma "in situ" por introducción de un alcohol en el medio de reacción.

30. 12ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones

ciones 10 y 11, caracterizado porque se añade el alcóxido del metal M' en una relación molar inferior a 0,15 con relación al monohalogenuro RX.

13ª.- "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE SINTESIS DE UN
5. HALOGENURO ORGANOMETALICO".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 10 NOV. 1977

10.

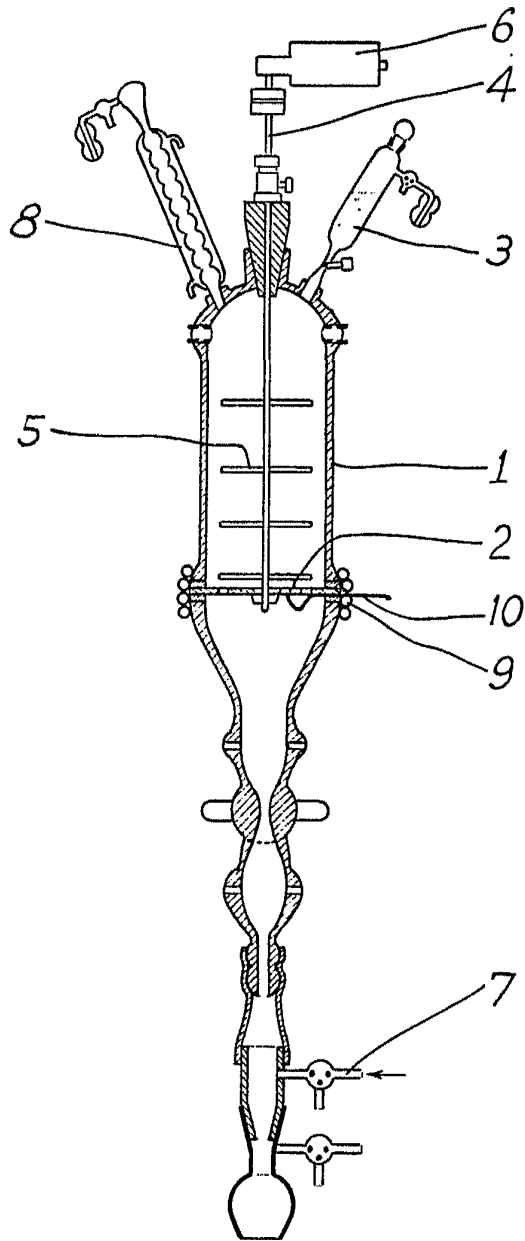
SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES

P.P.

FRANCISCO CASCA CASPEZ
P.P.

Firmado en el día 10 de Noviembre de 1977

Societe Chimique des Charbonnages Hoja unica



18
Madrid
P.P.

Escala variable