

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

18	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	<b>465511</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			<b>28 DIC. 1977</b>		

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
	51	NUMERO			
		<b>811.339</b>	<b>29 junio 1.977</b>		<b>EE.UU. DE A.</b>

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			<b>C07F</b>		

64	TITULO DE LA INVENCION
	<b>PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SOLUCION HIDROCARBONADA DE UNA COMPOSICION DE DIALQUILMAGNESIO.</b>

71	SOLICITANTE (S)
	<b>TEXAS ALKYL, INC.</b>

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	<b>Deer Park, Texas, EE.UU. de A.</b>

72	INVENTOR (ES)
	<b>Dennis Benedict Malpass, Loyd Wayne Fannin</b>

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	<b>D. JOSE MIGUE GOMEZ-ACEBO Y POMBO</b>

UNE A-4 MOD. 3108

UTILICISE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria a junta.

**20 JUL. 1978**

Los compuestos de diorganomagnesio son bien conocidos por su utilidad en una amplia variedad de reacciones químicas. Como reactantes, estos compuestos se pueden emplear para la reducción de cetonas, metalación de compuestos aromáticos y alquilación de haluros u óxidos metálicos a los correspondientes alquillos metálicos. Como catalizadores, los compuestos de diorganomagnesio son útiles en la dimerización y polimerización de olefinas, vease Patente Británica No. 1.251.177, polimerización de epóxidos, vease Patente U.S.A. No. 3.444.102 y preparación de telómeros, vease Patente U.S.A. No. 3.742.077. Si bien pueden llevar a cabo muchos de los mismos tipos de funciones realizadas por los reactivos de Grignard, los compuestos de diorganomagnesio, y debido a diferencias en factores electrónicos y estéricos, son más reactivos que los compuestos de Grignard hacia ciertos tipos de compuestos. En general, vease también las Patente U.S.A. Nos. 3.646.231 y 3.822.219.

La utilidad de los compuestos de diorganomagnesio se ve disminuida por el hecho de que son líquidos altamente viscosos o sólidos que resultan inestables tras la exposición a la humedad y aire. Este problema es resuelto en general disolviendo el compuesto en un disolvente hidrocarbonado inerte o solvatanado dicho compuesto. Muchos de los compuestos de diorganomagnesio, particularmente aquellos con grupos alquilo inferior de cadena recta, son insolubles por sí mismos en los disolventes hidrocarbonados y, de este modo, requieren agentes solubilizantes que formen un complejo soluble. Ejemplos de tales agentes solubilizantes son los compuestos de alquil-litio, vease Patente U.S.A. No. 3.444.102, hidruros de metal alcalino, vease Patente U.S.A. No. 3.655.790, y compuestos de organoaluminio, vease Patentes U.S.A. Nos. 3.737.393 y 3.029.319.

La solvatación comprende el empleo de un eter o de una molécula de base orgánica, para asociarse directamente con el átomo de magnesio, produciendo así un complejo en fase líquida. La forma solvatada es indeseable, sin embargo, puesto que la solvatación inhibe seriamente la eficacia del compuesto, particularmente cuando el mismo se utiliza como un catalizador de tipo Ziegler. El empleo de eter es particularmente indeseable debido a factores de inflamabilidad y capacidad de explosión.

La solubilización sirve también para reducir la viscosidad de mezclas de reacción cuya alta viscosidad inhibiría de otro modo el progreso de la reacción y causaría dificultades en la manipulación y transferencia. Este problema es solo resuelto parcialmente mediante el empleo de disolventes de cloroarilo, para formar suspensiones de baja viscosidad de los compuestos insolubles, como se describe en la Patente U.S.A. No. 3.264.360.

En adición, la insolubilidad de los compuestos de alquilo (inferior) magnesio hace que sea difícil la preparación de los mismos en una forma libre de haluros indeseables. En particular, la reacción directa de magnesio metálico con un haluro orgánico, se describe en Glaze y Selman, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 5, p. 477 (1967), y W. N. Smith, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 64, p. 25 (1974). Estos artículos se relacionan con la preparación de compuestos de diorganomagnesio con grupos alquilo de cadena recta de 5 átomos de carbono y más.

Tales compuestos son solubles en disolventes hidrocarbonados y de este modo fácilmente separables de haluro de magnesio simultáneamente producido y del magnesio sin reaccionar. Cuando en este proceso se emplean grupos alquilo inferior de cadena recta se forma el compuesto diorganomagnesio deseado, pero es insoluble y se presenta como una lechada en el disolvente junto con el haluro

de magnesio y magnesio metálico sin reaccionar. De este modo, se requiere un agente solubilizante cuando este proceso se emplea para preparar compuestos de alquil (inferior) diorganomagnesio.

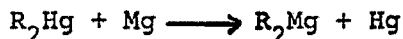
Estos últimos son particularmente convenientes como reactivos y

- 5. catalizadores debido a su contenido en magnesio relativamente alto, sobre una base en peso.

Otros métodos de preparación incluyen el método de intercambio mercurio-magnesio, tal y como se describe en Cowan y Mosher, Journal of Organic Chemistry, Vol. 27, p. 1 (1962) y

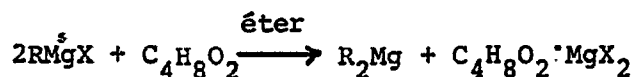
- 10. el método de precipitación de dioxanato, como se describe en Schlenk, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vol. 64, p. 734 (1931).

El método de mercurio:



- 15. en donde R es alquilo, esta limitado por el elevado costo de los compuestos de dialquilmmercurio y por los peligros de salud implicados en su empleo. La reacción misma es peligrosa puesto que procede de forma rápida y exotermicamente después de un periodo de inhibición.

- 20. El método de precipitación de dioxanato:



- 25. en donde R es alquilo y X es halógeno, implica la separación de Haluro de magnesio de soluciones etéreas de reactivos de Grignard por precipitación de un complejo que forma el dioxano con el haluro. Este constituye un proceso tedioso y se traduce en un complejo eterado de dialquilmagnesio del cual debe eliminarse el éter antes de su empleo como catalizador.

- 30. Los dialquilmagnesios pueden prepararse también a partir de alquil-litios, vease Patente U.S.A. No. 3.646.231,

por precipitación de haluro de litio:



- en donde R es alquilo y X es halógeno. Este proceso es inadecuado para los alquil (inferior-cadena recta) diorganomagnesios que son insolubles en disolventes hidrocarbonados, puesto que la separación será imposible. El empleo de disolventes básicos hace posible la separación pero requiere una des-solvatación ulterior. Esta referencia describe también el empleo de un diorganomagnesio soluble en hidrocarburos para solubilizar un diorganomagnesio insoluble. Los elementos solubilizantes mostrados en esta referencia contienen sin embargo, invariablemente, grupos alquilo de cadena ramificada. Tales compuestos de diorganomagnesio de cadena ramificada no pueden prepararse por el método de Glaze y Selman anteriormente mencionado. Este hecho se establece en el trabajo de Kamienski y Eastham, Journal of Organic Chemistry, Vol. 34, p. 1116 (1968). Por lo tanto, se requiere recurrir al método de precipitación de haluro de litio. El empleo de dos compuestos de diorganomagnesio de cadena recta, individualmente insolubles, para solubilizar mutuamente uno al otro, no ha sido descrito hasta el presente, particularmente cuando se emplean dos de tales compuestos que se pueden preparar por la reacción directa entre magnesio metálico y un haluro de alquilo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La Patente Británica No. 1.251.177 describe el empleo de etilbutilmagnesio así como de otros dialquilmagnesios, como co-catalizadores de polimerización. Los dialquilmagnesios se describen como solubles en concentraciones solo extremadamente bajas. En particular, el di-n-butilmagnesio, el único compuesto de magnesio no aromático mostrado en los ejemplos de trabajo actuales no es soluble a concentraciones superiores a 0,1% en peso aproximadamente en términos de su contenido en magnesio. De este
- 25.
- 30.

modo, no existe referencia alguna en el sentido de que una combinación particular de grupos alquilo inferior de cadena recta produzca una composición soluble en concentraciones apreciables.

5. Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de diorganomagnesio solubles en hidrocarburos, de alto contenido en magnesio.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento por el cual se pueden preparar composiciones de diorganomagnesio, de alto contenido en magnesio, solubles en hidrocarburos, mediante la reacción directa de haluros de alquilo con magnesio.

10.

Otro objeto de la invención es proporcionar un medio para solubilizar compuestos de alquilo inferior de cadena recta-diorganomagnesio en disolventes hidrocarbonados.

15. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de materia que comprende di-n-butilmagnesio, dietilmagnesio y un disolvente hidrocarbonado.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de compuestos de alquilo inferior de cadena recta-diorganomagnesio sin solvatar, libres de magnesio metálico y libres de haluro, empleando materias primas que son menos costosas que las requeridas para los procesos existentes actualmente.

20.

La presente invención se relaciona con el descubrimiento de que una composición de materia que comprende di-n-butilmagnesio y dietilmagnesio es soluble en disolventes hidrocarbonados. Aunque ninguno de estos dos compuestos es soluble por sí solo, cada uno de ellos tiene el efecto de hacer al otro soluble. En relación con este descubrimiento se encuentra el descubrimiento adicional de que se puede preparar una mezcla de estos

25.

30.

- dos compuestos, soluble en hidrocarburos, mediante la reacción directa de magnesio metálico con los correspondientes haluros de alquilo en reacciones consecutivas. Cuando se preparan por separado mediante este método sin combinarse a continuación, los compuestos son insolubles y de este modo inseparables del haluro de magnesio formado simultáneamente y en cantidades equimolares y del metal magnesio sin reaccionar. La presente invención proporciona así un nuevo método para la preparación de compuestos de alquilo inferior de cadena recta-diorganomagnesio en solución hidrocarbonada, sustancialmente libres de haluros y de magnesio metálico, sin el empleo de agentes solubilizantes o solvatantes.
- 5.
- 10.

- De acuerdo con la presente invención, se combina di-n-butilmagnesio y dietilmagnesio, para proporcionar una composición que es soluble en disolventes hidrocarbonados. Se ha pensado que la insolubilidad de los compuestos individuales se debe a la asociación intermolecular entre los compuestos, para formar estructuras de tipo polímero en donde cada átomo de magnesio está rodeado tetraédricamente por cuatro grupos alquilo. Los métodos conocidos para solubilizar estos compuestos funcionan probablemente rompiendo las estructuras en unidades más pequeñas mediante la rotura de algunos de los enlaces alquilo-magnesio. Se cree que esto ocurre a través de un intercambio de alquilo y de un efecto de re-asociación llevado a cabo por solvatación, complejamiento o por simple intercambio alquilico con grupos alquilo de longitudes de cadena más largas o configuraciones de cadena ramificada. La polimerización es de este modo inhibida estéricamente debido a la presencia de grupos inmanejables o grupos que forman complejos solubles por sí mismos, evitando de este modo una fijación polimérica. Por tanto es sorprendente que dos dialquilmagnesios independientemente insolubles y probablemente formadores
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

de polímeros puedan solubilizarse entre sí. En otras palabras, resulta sorprendente e inesperado que el intercambio alquílico entre di-n-butilmagnesio y dietilmagnesio sea suficiente para romper los enlaces de tipo polímero y hacer que los dos compuestos sean solubles en disolventes hidrocarbonados. De acuerdo con la teoría de intercambio alquílico, las combinaciones equimolares de di-n-butilmagnesio y dietilmagnesio se consideran equivalentes a n-butiletilmagnesio. Esta teoría se ofrece simplemente para demostrar la naturaleza sorprendente de la composición de la presente invención y no intenta de ningún modo definir o limitar la invención.

El término "disolvente hidrocarbonado" se utiliza aquí para representar hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Ejemplos de disolventes alifáticos son n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, isooctano, pentametilheptano y gasolina u otras fracciones de petróleo. Ejemplos de disolventes cicloalifáticos son ciclohexano, metilciclohexano, metilciclopentano, cicloheptano y ciclooctano. Ejemplos de disolventes aromáticos son benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, tetralina y  $\alpha$ -metilnaftaleno. Disolventes preferidos son aquellos que contienen de 5 a 20 átomos de carbono inclusive. Más preferidos son aquellos que contienen de 6 a 15 átomos de carbono inclusive. Disolventes particularmente preferidos son aquellos que tienen puntos de ebullición comprendidos entre 69 y 110°C aproximadamente. La concentración real de dialquilmagnesio en el disolvente no es crítica y los compuestos son solubles en una amplia gama de concentraciones. Sin embargo, la viscosidad en solución aumenta con la concentración. Así, y por consideraciones prácticas de facilitar la manipulación, la concentración de dialquilmagnesio es normalmente de 0,2 a 12% en peso aproximadamente, en términos

de magnesio, con preferencia de 1 a 5% en peso de magnesio aproximadamente.

- Los compuestos individuales de dialquilmagnesio se pueden preparar por separado en forma sólida, mediante cualquier método conocido en la técnica y ponerse en contacto a continuación con un disolvente hidrocarbonado en presencia mutua, para obtener una solución clara que es facilmente separable de cualquier sólido retenido con los compuestos. De este modo, cualquiera de los dos compuestos de dialquilmagnesio, bien como sólidos o bien como una lechada, existentes en mezcla con haluros de magnesio, haluros de litio u otros subproductos insolubles del proceso de fabricación o materiales de partida sin reaccionar, puede ponerse en contacto con un disolvente hidrocarbonado en presencia del otro compuesto de dialquilmagnesio, para producir una solución que contiene, como solutos, los dos compuestos de dialquilmagnesio sustancialmente libres de los otros insolubles. La solubilización se puede acelerar calentando la solución a una temperatura de 50°C aproximadamente o mayor. La velocidad de solubilización aumenta a medida que se eleva la temperatura. Una vez que los compuestos se han disuelto, los mismos permanecerán en solución tras cualquier disminución ulterior de la temperatura.
5.  
10.  
15.  
20.

- La separación de la solución de los restantes sólidos sin disolver se puede realzar mediante el empleo de cualquier agente reductor de la viscosidad conocido en la técnica. Ejemplos de tales reductores de la viscosidad son los compuestos de organoaluminio tales como trialquilaluminios, haluros de dialquilaluminio y dihaluros de alquilaluminio.
- 25.

- Alternativamente, los compuestos de di-n-butil- y dietilmagnesio se pueden preparar directamente en un recipiente común por reacciones simultáneas o ulteriores. Cualquier reacción
- 30.

es adecuada en la cual todos los componentes producidos o que permanezcan en el sistema sean insolubles distintos a los di-n-butil- y dietilmagnesios. Podrá ser más conveniente emplear la reacción directa entre magnesio metálico y los haluros de n-butilo y etilo.

5. El cloruro de magnesio simultaneamente producido precipita de la solución y se separa facilmente junto con cualquier magnesio sin reaccionar de la solución hidrocarbonada de los productos.

10. Después de los procesos anteriores, los sólidos se pueden separar de la mezcla de reacción por cualquier técnica convencional, por ejemplo, centrifugado, decantación o filtración. La solución resultante de di-n-butil- y dietilmagnesio se puede diluir o concentrar en la forma deseada, en función de la concentración final deseada para los fines de reactividad, viscosidad o factores económicos.

15. El efecto solubilizante mutuo se consigue a relaciones molares n-butilo:etilo de 0,25:1 a 4:1 aproximadamente. La relación molar preferida es la de 0,5:1 a 2:1 aproximadamente, siendo la más preferida la de 0,8:1 a 1,25:1 aproximadamente. En general, el efecto solubilizante mutuo no es completo y permanece sin disolver una cantidad de uno o de ambos compuestos. El efecto solubilizante mutuo aumenta a medida que la relación molar n-butilo:etilo se aproxima a la unidad tanto por encima como por debajo. La solubilidad se encuentra en su máximo a una reacción molar de 1 aproximadamente.

25. Cuando el magnesio se hace reaccionar directamente con un haluro de alquilo, puede utilizarse virutas o recortes de magnesio de calidad comercial. Sin embargo, es preferible utilizar una forma de magnesio con un área superficial superior a la de los productos anteriores. Esto se puede conseguir mediante molienda, pero es más preferible emplear el metal en un estado
- 30.

finamente dividido, por ejemplo, en forma de un polvo con un tamaño de partícula igual o inferior a 150 micras aproximadamente.

5. Cuando la reacción de magnesio-haluro de etilo y la reacción de magnesio-haluro de n-butilo se efectúan en un recipiente común, es preferible reaccionar el haluro de etilo primero con el magnesio, seguido por adición del haluro de n-butilo. Esto se debe a que el haluro de etilo es más estable que los haluros de alquilo superior y reaccionará con magnesio a una lenta velocidad, a menos que se proporcionen otros medios para activar el magnesio. El término "agente activante del magnesio" se utiliza en esta memoria para abarcar al calor o cualquier sustancia que, cuando se pone en contacto con el magnesio, hará que este último reaccione con cloruro de etilo a una velocidad sustancialmente más rápida en virtud de dicho contacto. Agentes activantes típicos ya se conocen en la técnica, por ejemplo,  $AlCl_3$ , complejos de  $AlCl_3$ -eter, N,N-dimetilanilina, yodo molecular, haluros de alquilo de al menos 4 átomos de carbono y reactivos de Grignard. La activación térmica es el método preferido y en general se consigue a temperaturas comprendidas entre 125 y 350°C aproximadamente, con preferencia entre 150 y 250°C aproximadamente, más preferiblemente entre 150 y 200°C aproximadamente. Una vez activado el magnesio, la reacción del haluro de etilo/magnesio procederá a menores temperaturas. Aunque la reacción se presentará en una amplia gama, será más conveniente operar a una temperatura entre 20 y 200°C aproximadamente, con preferencia entre 40 y 150°C aproximadamente y más preferiblemente entre 75 y 125°C aproximadamente. El método de activación térmica anteriormente descrito debe realizarse en presencia de aproximadamente 10% en peso (basado en el peso del magnesio metálico) de uno o ambos reactantes de haluro de alquilo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

La reacción del haluro de butilo puede realizarse también en una amplia gama de temperaturas, pero más convenientemente se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 200°C aproximadamente, con preferencia entre 60 y 100°C aproximadamente.

5. Ninguna de las anteriores gamas de temperatura son críticas con respecto a cualquiera de las reacciones. La temperatura mínima viene gobernada solamente por aquel valor que proporcione una velocidad de reacción económica, mientras que la temperatura máxima está limitada solamente por la posibilidad de una descomposición del haluro de alquilo y por consideraciones de conservación de energía.

10. Aunque es preferible llevar a cabo en primer lugar la reacción del haluro de etilo/magnesio seguido por la reacción del haluro de n-butilo/magnesio, puede utilizarse también el orden inverso de reacciones. Cuando se efectúa primeramente la reacción del haluro de n-butilo, deben tomarse las debidas precauciones para evitar o eliminar el revestimiento del magnesio metálico sin reaccionar con el di-n-butilmagnesio sólido. Dicho revestimiento puede impedir seriamente la ulterior reacción del cloruro de etilo con el magnesio al evitar el contacto entre los reactivos. Este problema puede evitarse mediante el empleo de una gran cantidad de disolvente, agitación extra, una lenta velocidad de adición de cloruro de n-butilo o por la adición de magnesio en exceso. El cloruro de n-butilo se puede emplear también como activador para el magnesio en la reacción del cloruro de etilo, en el caso de que se añada una pequeña cantidad de cloruro de n-butilo antes de la adición del cloruro de etilo, añadiéndose el resto después de la adición del cloruro de etilo.

20. El término "haluro" tal y como aquí se utiliza representa, cloruro, bromuro o yoduro o combinaciones de los an-
- 25.
- 30.

teriores. Por razones económicas se prefieren generalmente los cloruros.

- El magnesio y los haluros de alquilo se hacen reaccionar normalmente en una relación molar de magnesio a haluros totales de 1,2, es decir un exceso molar global de 20% de magnesio. Sin embargo, debe entenderse que la relación molar global puede variarse en la gama de 1 a 2 moles aproximadamente de magnesio por mol de haluro, con preferencia en la gama de 1,1 a 1,3 aproximadamente, es decir magnesio en un exceso global del 10-30% aproximadamente. Este magnesio en exceso es deseable para reducir al mínimo las reacciones de copulación de Wurtz.

- El disolvente hidrocarbonado se puede añadir antes, durante o después de la reacción. Más convenientemente se añadirá el disolvente antes o durante la reacción del haluro de etilo, de modo que la reacción adicional sea menos inhibida por la elevada viscosidad.

- Debido a la naturaleza pirofórica de los componentes del sistema y también para evitar la formación indeseable de óxido de magnesio, las reacciones deben efectuarse en ausencia de cantidades superiores a las de trazas de oxígeno. De este modo, las reacciones se efectúan normalmente en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno ó argón, o en una atmósfera del haluro de etilo gaseoso. Las reacciones deben realizarse también en ausencia sustancial de agua, debido a la susceptibilidad de los componentes del sistema a la descomposición en presencia de agua.

- La presión bajo la cual se efectúan las reacciones no es crítica, pudiéndose emplear presiones que oscilan entre la atmosférica y presiones más elevadas de hasta varias atmósferas. La reacción del haluro de etilo se efectuará más con

venientemente a presiones al menos en ligero exceso a la atmosférica, al objeto de mantener en solución al haluro de etilo. La gama de presiones preferida es la de 0,56 Kg/cm<sup>2</sup> (1,6 x 10<sup>5</sup> pascales) hasta 7 Kg/cm<sup>2</sup> (8,0 x 10<sup>5</sup> pascales) aproximadamente. En la

5. reacción del haluro de butilo pueden utilizarse presiones menores.

La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Un reactor de botella de ensayo de la compatibilidad de aerosoles, se carga con 9 g (0,370 átomos-g) de polvo de aluminio de malla 100 y se coloca en un baño de aceite de calentamiento a 160°C. El reactor se purga entonces con gas de cloruro de etilo y se deja que alcance el equilibrio térmico a una presión de 0,6 Kg/cm<sup>2</sup> relativos (1,62 x 10<sup>5</sup> pascales). Un color verdoso en el espacio de vapor indica la descomposición térmica del cloruro de etilo.

El baño se enfría entonces a 105°C y el reactor se carga con 20l g de disolvente comercial de heptano (aproximadamente el 75% de n-heptano, siendo el resto principalmente iso-heptanos). Se alimenta entonces más cloruro de etilo con agitación, en un periodo de 1,5 horas aproximadamente hasta añadirse un total de 10,2 g (0,158 moles) de cloruro de etilo.

El baño se enfría entonces a 80°C y se añaden 13,2 g (0,143 moles) de cloruro de n-butilo gaseoso, por debajo de la superficie líquida con agitación, en un periodo de 1 hora aproximadamente. La agitación se interrumpe y los sólidos se dejan sedimentar. El análisis de la solución muestra 0,10% de cloruro en peso y 1,28% de magnesio en peso. Este último es equivalente a 5,82% en peso aproximadamente de n-butiletilmagnesio, lo cual representa un rendimiento del 70% de la teoría. La hidrólisis de

la solución produce un gas que contiene 48,4 moles por ciento de etano y 51,6 moles por ciento de n-butano.

EJEMPLOS 2-8

Se llevan a cabo otras preparaciones empleando diversas relaciones de cloruro de etilo y cloruro de n-butilo para ensayar el efecto de solubilidad mutua. En cada caso, el rendimiento de dialquilmagnesio soluble en n-heptano se determina mediante un análisis de magnesio de la solución y las cantidades relativas de grupos n-butilo y etilo se determinan por análisis del gas de hidrólisis. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Haluro de alquilo añadido		Análisis de gas de hidrólisis		% rendimiento de R <sub>2</sub> Mg soluble
n-BuCl (Fracción Molar)	EtCl Fracción Molar)	n-Butano Moles %	Etano Moles %	
0	1,00	0	100	0
0,09	0,91	ningún gas detectable		2
0,24	0,76	20	80	35
0,50	0,50	52	48	70
0,73	0,27	76	24	38
0,89	0,11	85	15	5
1,00	0	100	0	0

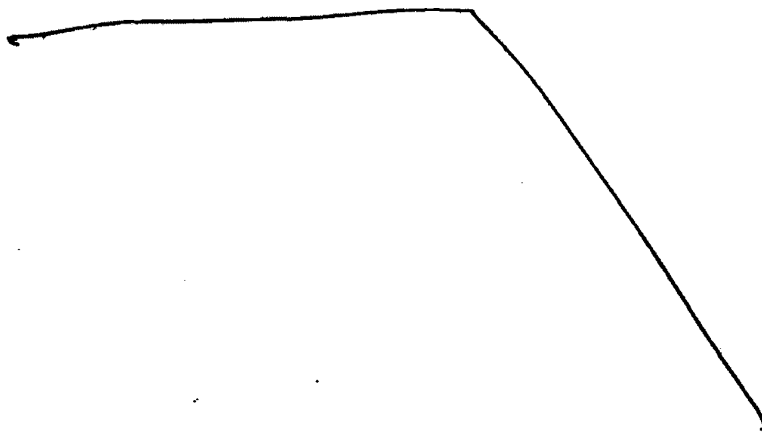
Evidentemente, el rendimiento de dialquilmagnesio soluble se encuentra en un máximo cuando la relación n-butilo/etilo es de 1 aproximadamente.

EJEMPLO 9

Este ejemplo se ofrece para demostrar la preparación n-butiletilmagnesio empleando el orden inverso de adición de los reactantes de cloruro de n-butilo y cloruro de etilo. Un reactor de 0,038 m<sup>3</sup>, que contiene un agitador de tipo ancla y un termo par, y que esta calentado por una camisa de aceite, se purga con nitrógeno y se carga con 18 Kg de heptano y 1,68 Kg

- (0,069 Kg-mol) de polvo de magnesio de malla 100. El reactor se calienta a unos 95°C y se añaden unos 0,2 Kg de cloruro de n-butilo. Una vez observado un aumento de temperatura, se alimentan lentamente 1,86 Kg (0,029 Kg-mol) de cloruro de etilo con el fin de
5. mantener una presión dentro del reactor de 1,4 Kg/cm<sup>2</sup> relativos (2,39 x 10<sup>5</sup> pascales) o menos a 100°C. Un aumento de la temperatura en combinación con una caída en la presión del reactor, observados durante la adición, indica el consumo del cloruro de etilo. Después de terminarse la adición de cloruro de etilo, la temperatura del reactor se mantiene a 100°C durante una hora. Se añade
10. de entonces lentamente cloruro de n-butilo para llevar la carga total de cloruro de n-butilo a 2,72 Kg (0,029 Kg-mol). Se añade trietilaluminio como agente reductor de la viscosidad. Una vez sedimentados los sólidos, la solución se analiza, demostrando
15. contener 10,8% de n-butiletilmagnesio, lo cual representa un rendimiento de 68,5% de la teoría. La hidrólisis de la solución produce un gas que contiene 51,6 moles por ciento de etano y 48,4 moles por ciento de n-butano.

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
- 20.



-REIVINDICACIONES-

1.- Procedimiento para preparar una solución hidrocarbonada de una composición de dialquilmagnesio, caracterizado porque comprende las etapas:

5. (a) reaccionar, en presencia de un disolvente hidrocarbonado, magnesio metálico con un compuesto elegido del grupo consistente en un haluro de etilo, en presencia de un agente activante del magnesio, y un haluro de n-butilo;
- (b) simultáneamente con la etapa (a) o después de la misma, reaccionar, en presencia del disolvente de la etapa (a), el compuesto no seleccionado del grupo de la etapa (a) con más magnesio metálico, para formar una mezcla de una solución hidrocarbonada de una composición de dialquilmagnesio y sólidos sin disolver; y
- (c) separar la solución hidrocarbonada de los sólidos sin disolver;
15. realizándose todas las etapas en ausencia sustancial de humedad y oxígeno.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente hidrocarbonado es un compuesto elegido entre hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conteniendo de 5 a 20 átomos de carbono inclusive.
- 20.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente hidrocarbonado es un compuesto elegido del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, conteniendo de 6 a 15 átomos de carbono inclusive.
- 25.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente hidrocarbonado es un compuesto elegido del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, que tienen puntos de ebullición
- 30.

comprendidos entre 69 y 110°C aproximadamente.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el magnesio metálico se encuentra en estado pulverulento.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el magnesio metálico está compuesto de partículas de un diámetro igual o inferior a 150 micras aproximadamente.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el magnesio metálico de la etapa (a) se hace reaccionar con un haluro de etilo en presencia de un agente activante del magnesio.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el magnesio de la etapa (a) se activa terminamente a una temperatura entre 125 y 350°C aproximadamente.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de magnesio a haluros en total es de 1 a 2 aproximadamente.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de magnesio a haluros en total es de 1,1 a 1,3 aproximadamente.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el haluro de etilo es cloruro de etilo y el haluro de n-butilo es cloruro de n-butilo.

25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación de grupos n-butilo:etilo es de 0,25:1 a 4:1 aproximadamente.

30. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la relación de grupos n-butilo:etilo es de 0,5:1 a 2:1 aproximadamente.

14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la relación de grupos n-butilo:etilo es de 0,8:1 a 1,25:1 aproximadamente.

15.- Procedimiento para preparar una solución hidrocarbonada de una composición de dialquilmagnesio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 DIC. 1977

TEXAS ALKYL, INC.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUNDO  
p. p. Firmado J. Suarez Diaz

