



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 629

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 07 79
(21) PV 4918-79

(51) Int. Cl.³ G 01 G 37/12

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 01 06 83

(75)

Autor vynálezu HANDLÍŘ KAREL ing., PARDUBICE, HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc., SEMTÍN,
NÁDVORNÍK MILAN ing. CSc., KLIKORKA JIŘÍ prof. ing. dr., PARDUBICE,
BOČEK VLADIMÍR ing. dr., POLOUČEK EDUARD prom. chem., BRNO a
ZAPLETAL JAN ing. PRAHA

(54) Bis(tri-n-butylgermyl)ester kyseliny chromové a způsob jeho přípravy

1

Vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny bis(tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové obecného vzorce $[(n-C_4H_9)_3GeO]_2CrO_2$ a způsobu přípravy této sloučeniny.

Estery kyseliny chromové nabyly v posledních letech velkého významu jako základní složky průmyslově využívaných katalyzátorů pro polymerace olefinů, především pro výrobu nízkotlakého polyethylenu. Čistě organické estery kyseliny chromové nejsou však pro praktické použití příliš vhodné, neboť jsou málo stabilní, hořlavé až samozápalné a jejich rozklad může probíhat až explozivně. Z těchto důvodů se organické estery nahrazují estery organometalickými, například různě substituovanými silyl- nebo stannylderiváty, nebo organometaloidními, například substituovanými fosfoniovými estery kyseliny chromové. Ze všech esterů této skupiny mají z praktického hlediska největší význam bis(trifenylsilyl)ester kyseliny chromové a bis(trifenylstannyl)ester kyseliny chromové. Srovnatelná katalytická aktivita byla prokázána i u homologické sloučeniny - bis(trifenylgermyl)esteru kyseliny chromové. Právem lze očekávat podobné katalytické vlastnosti i od alifatického derivátu - bis(tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové. Tato sloučenina nebyla dosud v literatuře popsána.

Podle vynálezu je možno syntetizovat tuto sloučeninu konverzí tri-n-butylgermylesterů anorganických kyselin, jako je kyseliny chlorovodíková, bromovodíková a další, nebo tri-n-butylgermanolu, respektive hexa-n-butyldigermoxanu se sloučeninami šestimocného chromu v organických prostředcích.

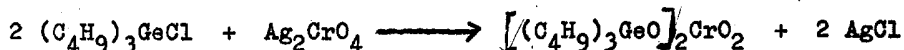
202 829

Jako složky tri-n-butylgermylové je výhodné použít tri-n-butylchlorgermanu nebo hexa-n-butylidigermoxanu, jako sloučeniny šestimocného chromu se nejlépe osvědčují chroman stříbrný nebo oxid chromový. Reakce se provádí v organickém prostředí; nejlépe vyhovují chlorované uhlovodíky $C_1 - C_4$, zvláště dichlormetan nebo tetrachlormetan, v nichž je rozpustná tri-n-butylgermylová složka, zatímco složka chromová tvoří tuhou fázi. Konverze probíhá rychle a za mírných podmínek, tj. laboratorní teploty a atmosférického tlaku s výtěžky přesahujícími 90 % teorie. Produkt se izoluje jednoduše vakuovým odpařením rozpouštědla.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady.

Příklad 1

Příprava bis(tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové z tri-n-butylchlorgermanu a chromanu stříbrného. Sloučenina byla připravena reakcí

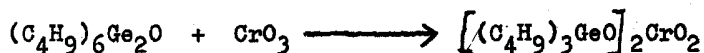


Směs 2,794 g tri-n-butylchlorgermanu (10 mmol) a 1,77 g chromanu stříbrného (5,5 mmol) ve 20 ml dichlormetanu byla 2 hodiny míchána bez přístupu světla. Roztok zpočátku bezbarvý se začal barvit oranžově, tmavohnědá sraženina chromanu stříbrného přecházela postupně na světlý chlorid stříbrný. Po ukončení reakce byl roztok přefiltrován a rozpouštědlo vakuově odpařeno. Bylo získáno 2,8 g oranžového olejovitého produktu, který byl uchováván bez přístupu světla (výtěžek činí 92,7 % teorie).

Ve výtěžku 88 % byl získán tentýž produkt při použití 1,2-dichlorethanu jako rozpouštědla za jinak stejných reakčních podmínek, jak popsáno výše.

Příklad 2

Příprava bis(tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové z hexa-n-butylidigermoxanu a oxidu chromového. Sloučenina vzniká podle rovnice



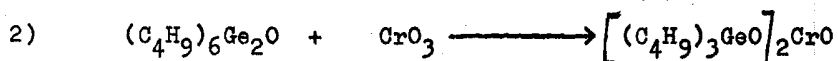
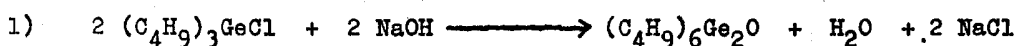
Směs 2,519 g hexa-n-butylidigermoxanu (5 mmol) a 0,60 g oxidu chromového (6 mmol) v 30 ml tetrachlormetanu bylo bez přístupu světla 7 hodin třepáno na motorové třepačce. Vzniklý oranžověžlutý roztok byl oddělen od zbytků nezreagovaného oxidu chromového a rozpouštědlo bylo vakuově oddestilováno. Získá se takto 2,76 g oranžového olejovitého produktu (91,5 % teorie).

Tatáž reakce s výtěžkem 90 % produktu byla uskutečněna v prostředí n-butylchloridu.

Příklad 3

Příprava bis(tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové z tri-n-butylchlorgermanu a oxidu chromového.

Tento způsob přípravy sestává ze dvou stupňů. Nejprve se tri-n-butylchlorgerman převede na hexa-n-butylidigermoxan, který se v dalším stupni nechá reagovat s oxidem chromovým.



Roztok 2,794 g tri-n-butylchlorgermanu (10 mmol) v 30 ml tetrachlormetanu byl 30 minut třepán s 10 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného. Organická vrstva se oddělí a vysuší žíhaným síranem sodným. K takto připravenému roztoku digermoxanu bylo po oddělení sušidla přidáno 0,60 g oxidu chromového (6 mmol). Reakční směs byla bez přístupu světla 7 hodin třepána na motorové třepačce. Vzniklý oranžověžlutý roztok byl oddělen od zbytků nezreagovaného oxidu chromového a rozpouštědlo bylo vakuově oddestilováno. Získá se 2,75 g oranžového olejovitého produktu (91 % teorie).

Reakci lze uskutečnit se stejnými výsledky i v chloroformu.

Vlastnosti bis (tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové a jeho identifikace.

Vzorky esterů, získané postupem ad 1 až 3 měly v mezích experimentálních chyb shodné fyzikálněchemické vlastnosti a je možno je považovat za totožné.

Vzhled: oranžový čirý olej v temnu stálý, na světle se rozkládající na hnědé produkty.

Měrná hmotnost (pyknometricky): $1,132 \text{ g cm}^{-3}$ při teplotě 20°C .

Index lomu n_D^{20} : 1,4990 při teplotě 20°C .

Chování při zahřívání: až do 170°C beze změny, nad touto teplotou vzorek hnědne a uvolňuje se bublinky plynu. Zůstává tuhý hnědý zbytek.

T a b u l k a I

Výsledky elementární analýzy pro $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Ge}_2\text{CrO}_4$

Obsah prvků %	C	H	Ge	Cr
vypočteno	47,74	9,01	24,04	8,61
nalezeno	47,52	8,84	24,28	8,26

Elektronové spektrum.

V souhlase s teorií v oblasti $15 \cdot 10^3$ až $40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ve spektru bis(tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové nalezeny dva absorpční pásy, jejichž charakteristiky jsou v tabulce II.

T a b u l k a II

Charakteristiky pásů elektronového spektra $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeO}_2\text{CrO}_2$

	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon(\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
1. pás	27 700	361	2 880
2. pás	35 300	283	3 100

Polohy pásů i jejich intenzita odpovídá těmtěž parametrům zjištěným u popsanych esterů kyseliny chromové.

202 829

Infračervené spektrum.

V infračerveném spektru esteru byly v oblasti 400 až - 4 000 cm^{-1} nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka III.

T a b u l k a III

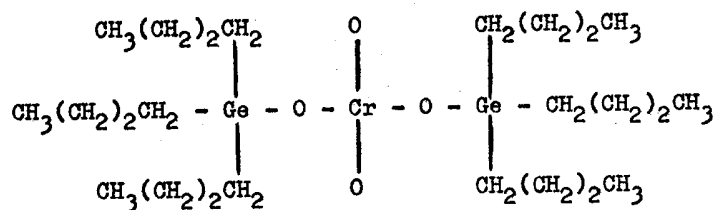
Infračervené spektrum bis(tri-n-butylgermyl)esteru kyseliny chromové

absorpční pás (cm^{-1})	přiřazení	absorpční pás (cm^{-1})	přiřazení
454 m	def. vibrace skeletu	1381 s	$\delta(\text{CH}_3)$
490 m - b		1418 s	$\delta(\text{CH}_2)$
554 s	$\nu(\text{Ge-C})$	1468 vs	$\delta(\text{CH}_3)$
575 sh			
670 vs - b	$\rho(\text{CH}_2)$	2858 vs	$\nu(\text{C-H})$
700 vs - b		2875 vs	
745 s		2900 sh	
802 vs - b	$\nu(\text{Ge-O})$	2928 vs	
871 s	$\rho(\text{CH}_2)$	2962 vs	
956 sh	$\nu(\text{Cr-O})$		
976 vs			
999 sh	$\tau(\text{CH}_2)$	Intenzity pásů	
1021 m		vs - velmi silný	
1077 s		s - silný	
1180 s		m - střední	
1194 sh		w - slabý	
1272 m		sh - přehyb	
1344 s			
1360 w			

V infračerveném spektru lze tedy nalézt pásy, které náležejí vibračním skupin n-butylových, dále vibrační vazby Ge-O a vibrace, náležející seskupení CrO_4 . Jejich přiřazení vyplynulo z vibrační analýzy a porovnání se spektry $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeO}]_2\text{CrO}_2$ a dalších organokovových esterů kyseliny chromové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Bis(tri-n-butylgermyl)ester kyseliny chromové strukturního vzorce



2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1, vyznačený tím, že se tri-n-butylgermylová složka, výhodně tri-n-butylchlorgerman nebo hexa-n-butyldigermoxan uvede v reakci se sloučeninou šestimocného chromu, výhodně s oxidem chromovým nebo chromanem stříbrným v prostředí organických rozpouštědel.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako prostředí použije chlorovaných uhlovodíků $\text{C}_1 - \text{C}_4$, výhodně dichlormetanu nebo tetrachlormetanu.