

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 772356 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772356

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.08.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.08.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.02.1978**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.08.1976 DE 2635250

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Postfach 1180, 4370 Marl, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Jadamus, Hans, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Diebel, Klaus, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä asyklisen konjugoitujen diolefiinien telomeroimiseksi vast. oligomeroimiseksi

Förfarande för telomerisation resp. oligomerisation av acykliska konjugerade diolefiner

Menetelmä asyklisten konjugoitujen diolefiinien telomeroimiseksi vast. oligomeroimiseksi - Förfarande för telomerisation resp. oligomerisation av acykliska konjugerade diolefiner

Tämä keksintö koskee menetelmää 4-6 hiiliatomia sisältävien asyklisten konjugoitujen diolefiinien telomeroimiseksi vast. oligomeroimiseksi käyttämällä katalyyttisesti vaikuttavia komplekseja, jotka koostuvat palladiumista ja triaryylifosfiineista.

On tunnettua käyttää palladiumkomplekseja konjugoitujen diolefiinien lineaariseksi telomeroimiseksi vast. oligomeroimiseksi. Katalyyttisesti tehokkaat palladiumkompleksit sisältävät tällöin ligandeina tertiäärisiä fosfiineja, fosfiitteja tai arsiineja, mahdollisesti sekoitettuina muiden orgaanisten yhdisteiden, esim. maleiinihappoanhydridin tai p-bentsokinonin kanssa. Kokatalyysaattoreina käytetään mm. epäorgaanisia emäksiä, kuten esim. kvaternäärisiä ammoniumhydroksideja (US-patentti 3 769 352). ^{67c 4/06}

Edulliset kompleksit sisältävät triaryylifosfiineja, erityisesti trifenyylifosfiinia.

Oligomeroinnissa vast. dimeroinnin yksinkertaisimmassa tapauksessa reagoi diolefiini itsensä kanssa, telomeroinnissa sitä vastoin H-happamien yhdisteiden, kuten alkoholien, veden, fenolien, karbonihappojen tai amiinien kanssa.

Oligomerointia vast. telomerointia varten tarvittavat olosuh-

teet riippuvat katalysaattorisysteemin ja reaktiokomponentin valinnasta. Korkean selektiviteetin saavuttamiseksi ovat alhaiset reaktiolämpötilat edullisia. Telomeroinnissa on korkeita selektiviteetteja varten lisäksi edullista että diolefiinin konsentraatio H-happameen yhdisteeseen verrattuna pidetään alhaisena; tämä tapahtuu esim. lisäämällä jatkuvasti diolefiinia tämän kulutusta vastaavasti. Nämä edulliset olosuhteet ovat kuitenkin toteutettavissa vain silloin kun käytetyt katalysaattorit ja reaktiokomponentit johtavat riittävän suuriin reaktionopeuksiin. Muissa tapauksissa on taloudellisesti käyttökelpoisten reaktioiden aikaansaamiseksi tarpeen valita selektiviteetille vähemmän otollisia olosuhteita, ts. pidettävä reaktiokomponentti yhdessä katalysaattorin kanssa pitempiä aikoja korkeissa lämpötiloissa ja paineissa. Reaktiotuotteet erotetaan oligomeroinnin vast. telomeroinnin jälkeen tislamalla katalysaattorista.

Käsittelyolosuhteet riippuvat siten suuressa määrin käytettyjen katalysaattoreiden vaihtelevista tehokkuuksista ja pysyvyyksistä. Tässä on pääasiassa tehtävä ero - siihen liittyvine etuineen ja epäkohtineen - toisaalta erittäin tehokkaiden, vähemmän stabiilien katalysaattoreiden (DT-OS 1 955 933, US-patentti 3 670 032) ja toisaalta stabiilien, vähemmän tehokkaiden katalysaattoreiden välillä (Tetrahedron Letters 26, 2451 (1967) - Takashi et al.).

Ottaen huomioon nämä olemassa olevat, enemmän tai vähemmän monimutkaiset menetelmät epäkohtineen oli olemassa suuri tarve aikaansaada menetelmä,

- a) jonka tilavuus-aika-saannot ja selektiviteetit ovat suuret
- b) joka sallii palladiumkatalysaattorin toistuvan uudelleenkäytön
- c) joka samanlaisissa reaktioissa, kunkin uudelleenkäytön jälkeen, antaa samanlaisia tuotekoostumuksia.

Tämän keksinnön tarkoituksena on näinollen aikaansaada menetelmä, jolla on ennestään tunnettujen katalysaattorisysteemien edut, kuitenkin ilman niiden epäkohtia.

Nyt on todettu että asyklisiä konjugoituja 4-6 hiiliatomia sisältäviä diolefiineja voidaan yksinkertaisella ja edullisella tavalla telomeroida vast. oligomeroida sellaisenaan tai H-happamien yhdisteiden kanssa, tetrakistriaryyli-fosfiini-palladiumkatalysaattorin läsnäollessa siten, että kustakin moolista tetrakistrifenyylifosfiini-palladiumia oksidatiivisesti poistetaan 1-3,5 moolia trifenyylifosfiinia ja käytetään näin saatua aktivoitua palladium-kompleksia telomerointiin vast. oligomerointiin,

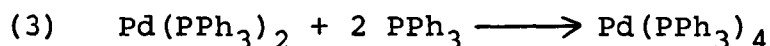
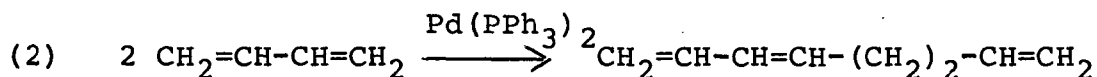
ja telomeroinnin vast. oligomeroinnin päätyttyä lisätään reaktioseokseen 2-6 moolia trifenyylifosfiinia, reaktioseosta käsitellään edelleen tislaamalla ja alunperin lisätty tetrakistrifenyylifosfiini-palladium otetaan talteen.

Sopivina asyklisinä konjugoituina, 4-6 hiiliatomia sisältävinä diolefiineina tulevat kysymykseen butadieeni, isopreeni, piperyleenini ja 2,3-dimetyylibutadieeni.

H-happamilla yhdisteillä tarkoitetaan 1-8 hiiliatomia sisältäviä primäärisiä ja sekundäärisiä alkoholeja, 6-12 hiiliatomia sisältäviä fenoleja, 1-12 hiiliatomia sisältäviä primäärisiä tai sekundäärisiä amiineja, 1-12 hiiliatomia sisältäviä karbonihappoja ja vettä. H-happamia yhdisteitä käytetään 0,5-10, mieluummin 0,75-2 moolin määrinä, yhtä moolia kohti konjugoitua diolefiinia.

Näitä katalysaattoreita valmistetaan saattamalla PdII-yhdisteet reagoimaan ylimäärän kanssa trifenyylifosfiinia, mieluummin pelkistysaineen läsnäollessa (L. Malatesta, A. Angoletta, J.Chem. Soc. 1957, 1186 ja DT-OS 1 905 762).

Reaktionkulku voidaan yksinkertaistettuna esittää seuraavasti:



Oligomerointi vast. telomerointi suoritetaan jälempänä seuraavalla tavalla:

(a) Aktiivin katalysaattorin valmistus

Tetrakistrifenyylifosfiini-palladium suspensoidaan liuottimeen, joka on resistentti käytettyyn hapetusaineeseen nähden ja jota mahdollisesti käytetään myös seuraavassa telomerointireaktiossa, ja käsitellään hapetusaineella, jolloin palladiumkompleksi liukenee. Liuosta voidaan sellaisenaan käyttää oligomerointiin tai telomerointiin. Jos hapetusaineena käytetään happea se syrjäytetään ennen jälempänä seuraavaa telomerointia inerttikaasulla, tai mikäli diolefiini on kaasumainen, tällä.

Mikäli H-hapan yhdiste ei sovi hapetusreaktiota varten sen johdosta että se ei ole resistentti hapetusaineeseen nähden, hapetusreaktiota varten käytetty liuotin, esim. metanoli, poistetaan tyhjössä alle 40°C:n haudelämpötiloissa ja liuotetaan tislausjään-

nökseen jäävä kompleksi H-happameen yhdisteeseen.

(2) Oligomerointi- vast. telomerointireaktio

Oligomerointi- ja telomerointireaktioiden suoritus on sinänsä tunnettu (esim. Takahashi, Shibano ja Hagihira, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 454-460 (1968) ja DT-OS 1 807 491).

2.1 Ilman painetta tai pienessä ylipaineessa

Kompleksin liuos hämmennetään H-happamessa yhdisteessä (telomerointia varten) tai inertissä yhdisteessä (oligomerointia varten) diolefiini-atmosfäärissä ilman painetta tai pienessä ylipaineessa 0-100°C:n lämpötilassa. Diolefiinia lisätään kulutusta vastaavasti mikä ilmenee paineen alenemisena. Tässä menetelmämuunnoksessa havaitaan reaktion päättymisen diolefiinikulutuksen loppumisena.

2.2 Paineen alaisena

Hämmöntäjällä varustettuun paineastiaan, joka sisältää kompleksia H-happamessa yhdisteessä (telomerointia varten) tai inertissä yhdisteessä (oligomerointia varten) liuotettuna tai kiinteässä tilassa (oligomerointia varten), lisätään diolefiinia. Tämä voi tapahtua siten että kaasumaisen diolegiinin (esim. butadienin) annetaan tislautua kylmäseoksella jäähdytettyyn paineastiaan. Diolefiinia voidaan kuitenkin annostaa myös nestemäisessä muodossa - annoksittain tai jatkuvasti - kulutusta vastaavasti. Reaktio suoritetaan 40-140°C:n lämpötilassa. Myös tässä menetelmämuunnoksessa havaitaan reaktion päättymisen paineen laskun päättymisenä.

(3) Oligomerointi- ja telomerointipanosten edelleen käsittely

Telomerointi- vast. oligomerointireaktion päätyttyä liuokseen, joka sisältää oligomeraattia vast. telomeraattia, diolefiinijäännöksiä, mahdollisesti liuottimia tai H-happamia yhdisteitä sekä katalyysaattoria, lisätään 2-6 moolia trifenyylifosfiinia kutakin g-atomia kohti palladiumia ja seos erotetaan tislaamalla. Haudelämpötilan ei tulisi ylittää 90°C jottei katalyysaattori hajoaisi. Alunperin lisätty tetrakis-trifenyylifosfiini-palladium saatetaan kiteytymään uuttamalla polaarissa liuottimessa, esim. metanolilla lämmössä. Se eristetään seoksen jäähdyttämisen jälkeen suodattamalla, sentrifugoimalla tai dekanttoimalla ja kuivaamalla. Tämä työvaihe on suoritettava ilmalta suojattuna. Ellei oligomerointi- tai telomerointi-reaktioita suoriteta välittömästi peräkkäin, tämä vaihe sopii parhaiten varastoimiseen. Tuote on säilytettävä kuivana, hapelta suojattuna, pimeässä ja kylmässä.

Tetrakistrifenyylifosfiini-palladiumia käytetään 1-100, mieluummin 5-20 moolin määrinä 100 000 moolia kohti diolefiinia.

Sopivia hapetusaineita ovat yhdisteet, jotka pystyvät hapettamaan trifenyylifosfiinia trifenyylifosfiinioksidiksi. Tähän tarkoitukseen sopivat esimerkiksi vetyperoksidi, alkyyli- ja asyylihydroperoksidit, sekä dialkyyli- ja diasyyliperoksidit (Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Organische Phosphorverbindungen, Osa 1, sivu 141, Geor Thieme Verlag, Stuttgart). Edullisin hapetusaine on kuitenkin molekulaarinen happi. Hapetusväliaineiksi sopivat polaariset orgaaniset nesteet, erityisesti alemmat alkoholit, erityisesti metanoli. Tetrakistrifenyylifosfiini-palladium suspensoidaan valittuun nesteeseen. Kutakin grammaa kohti kompleksia käytetään 10-100 ml, erityisesti 30-50 ml nestettä.

Hapetusreaktio tapahtuu 0-100°C:ssa, mieluummin 20-40°C:ssa. Jos hapetus- ja dimerointireaktioita varten käytetään samaa nestettä, voidaan molempia reaktioita varten käyttää myös samoja tilavuuksia. Molemmat reaktiot suoritetaan sitten myös mieluummin samassa lämpötilassa.

Hapetusaineen määrä mitataan siten että kutakin moolia kohti tetrakistrifenyylifosfiini-palladiumia hapettuu 1-3,5 mieluummin 1,5-3,0 moolia triaryylifosfiinia triaryylifosfiinioksidiksi. Hapetuksen edistyessä keltainen kompleksi liukenee. Hapetuksessa muodostunut triaryylifosfiinioksidi ei häiritse dimerointireaktiota.

Keksinnön mukaisen menetelmän erään edullisen suoritusmuodon mukaan suspensioon johdetaan ilmaa. Tällöin on huolehdyttävä siitä, että suspensoitua kompleksia hämmennetään hyvin. Hapetusreaktio päätetään lopettamalla ilman syöttö ja syrjäyttämällä happi inerttikaasulla, kuten esim. typellä heti kun kompleksi on liuennut. On vältettävä edelleenhapetusta koska tämä vaikuttaa haitallisesti katalysaattorin aktiviteettiin.

Hapetuksen jälkeen saatu katalysaattorikonsentraatti laimennetaan mahdollisesti dimerointireaktiossa käytetyllä liuottimella. Mikäli hapetusreaktio suoritetaan dimerointia häiritsevässä nesteessä, poistetaan tämä tyhjässä enintään 60°C:n lämpötilassa, mieluummin enintään 40°C:n lämpötilassa. Jäännös sisältää tällöin kompleksin sen aktiivisessa, helposti liukenevassa muodossa. Konsentraatti ja jäännös on pidettävä happivapaassa atmosfäärissä.

Oligomerointi vast. telomerointi päätetään kun diolefiini ei enää reagoi riittävästi.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla on mahdollista yksinkertaisella tavalla ottaa talteen vast. aktivoida kallis palladiumkompleksikatalysaattori käsittelemällä sitä keksinnön mukaisesti hapetusaineilla. Täten saavutettu edullinen vaikutus katalyyttiinseen aktiviteettiin ei ilmeisesti ollut ennestään tunnettu eikä lähellä tekniikan tasoa. Tunnetun tekniikan tason mukaan oli lisäksi odotettavissa että mm. happi olisi haitallinen palladium-pitoisille katalysaattoreille butadieeni-oligomeroinnissa vast. telome-roinnissa (US-patentti 3 670 032).

Esimerkki 1 (vertailuesimerkki)

100 ml (79,4 g) etanolia lisätään 575 mg:n kanssa (0,5 mmoolia) tetrakistri-fenyylifosfiini-palladiumia reaktioastiaan. Reaktioastia huuhdellaan typellä. Sen jälkeen siihen johdetaan normaalipaineessa 25-30°C:ssa butadieenia. 12 tunnin reaktioajan kuluessa reaktioseokseen imeytyy 7 g butadieenia. Kompleksi on tänä ajankohtana vielä pitkälti liukenemattomassa muodossa reaktioväliaineessa. Reaktioseoksen koostumus määritetään kaasukromatograafisesti. Tällöin voidaan osoittaa reaktiotuotteina olevan läsnä vain pieniä määriä oktatrieeniä-(1.3.7)-3-etoksioktadieeniä-(1.7) ja 1-etoksioktadieeniä-(2.7).

Saanto: 8 g 1-etoksioktadieeniä-(2.7)

0,6 g 3-etoksioktadieeniä-(1.7)

0,1 g oktatrieeniä-(1.3.7)

Esimerkki 2

100 ml (79,4 g) etanolia ja 575 mg (0,5 mmoolia) tetrakistri-fenyylifosfiini-palladiumia lisätään huoneen lämpötilassa reaktioastiaan.

Esimerkki 2

100 ml (79,4 g) etanolia ja 575 mg (0,5 mmoolia) tetrakistri-fenyylifosfiini-palladiumia lisätään huoneen lämpötilassa reaktioastiaan. Noin yhden tunnin ajan seoksen läpi johdetaan ilmaa. Kompleksi liukenee tällöin melkein täydellisesti. Sen jälkeen ilma syrjäytetään typellä ja samanaikaisesti siihen johdetaan butadieenia. Heti alkaa voimakas butadieenikulutus; 12 tunnin reaktioajan jälkeen on noin 102 g butadieeniä imeytynyt. Kaasukromatograafisen analyysin jälkeen reaktioseos sisältää vain kaksi reaktiotuotetta, esimerkkiin 1 verrattuna kuitenkin yli 10-kertaisena määränä.

Saanto: 83,5 g 1-etoksioktadieeniä-(2.7)

4,0 g 3-etoksioktadieeniä-(1.7)

5,3 g oktatricieeniä-(1.3.7)

Reaktioseokseen lisätään 262 mg (1 mmooli) trifenyylifosfiinia ja tislataan suurtyhjössä. Hauteen maksimaalinen lämpötilakuormitus on 85°C. Eristetään 64 g 1-etoksi-oktadieeniä-(2.7) (puhtausaste 96-97 %). Tislausjäännöstä (18 g) käsitellään 1,05 g trifenyylifosfiinia sisältävällä liuoksella 15 ml:ssa kiehuva metanolia. Jäähdytettäessä huoneen lämpötilaan muodostuu keltainen sakka, joka imetään pois ja pestään pienellä määrällä metanolia. Kiteet erotetaan typpi-atmosfäärissä.

(Saanto: 650 mg keltaisia kiteitä joita käytetään kompleksina esimerkissä 3)

Esimerkki 3

100 ml:aan (79,4 g) etanolia lisätään 650 mg palladium-kompleksia joka saostetaan esimerkin 2 tislausjäännöksestä ja eristetään, ja aktivoidaan ja saatetaan reagoimaan butadieenin kanssa esimerkiksi 2 vastaavasti.

(Saanto: 74,0 g 1-etoksioktadieeniä-(2.7)

2,8 g 3-etoksioktadieeniä-(1.7)

7,0 g oktatricieeniä-(1.3.7))

Reaktioseokseen lisätään 262 mg trifenyylifosfiinia ja tislataan fraktioivasti. Erotetaan 66 g 1-etoksioktadieeniä (2.7) (puhtausaste $\approx$ 98 %). Tislausjäännös on 6,5 g.

Esimerkit 4-7

Kulloinkin 0,5 mmoolia tetrakistrifenyylifosfiini-palladiumia suspensoidaan 100 ml:aan isopropanolia. Esimerkkien 5 ja 7 mukaisesti tätä suspensiota hämmennetään niin kauan 30°C:ssa happiatmosfäärissä ja atmosfäärinpainessa, kunnes kompleksi on liuennut. Sen jälkeen happi syrjäytetään tyypellä. Esimerkkien 4 ja 5 mukaan 56 g:n butadieeniä annetaan kondensoitua -10°C:seen jäähdytettyyn autoklaaviin. Esimerkkien 6 ja 7 mukaan kompleksin liuosta hämmennetään puhtaassa butadieeniatmosfäärissä käyttäen 190 mmHg:n ylipainetta.

Esimerkin 7 reaktioseokseen lisätään 8 tunnin reaktioajan jälkeen 2 mmoolia trifenyylifosfiinia. Reaktioseos tislataan hapelta suojattuna 0,2 torrissa ja reaktiotuotteet määritetään kaasukromatograafisesti.

Tulokset on annettu taulukossa I. Lähtöraaka-aineiden ja taulukossa mainittujen aineiden ohella ei muita yhdisteitä ollut havaittavissa.

Taulukko I

Esimerkki No.	Katalyysaattori	Reaktio-astia	Reaktio-lämpötila °C	Reaktio-aika h	g saanto		Dimeeri *)
					1-isopropoksi-oktadieeni-2.7	3-isopropoksi-oktadieeni-2.7	
4 (Vertailuesimerkki)	$\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$	Autoklaavi	110	8	0,2	0,0	7,4
5	$\text{Pd}(\text{PPH}_3)_2$	Autoklaavi	100	4	0,6	0,0	49,0
6 (Vertailuesimerkki)	$\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$	Lasikolvi	30	8	0,1	0,0	0,0
7	$\text{Pd}(\text{PPH}_3)_2$	Lasikolvi	30	8	5,6	0,1	1,6

*) Oktatrieeniä-1.3.7 ja pieniä määriä 4-vinyylisyklohekseniä

Verrattaessa esimerkkiä 4 esimerkkiin 5 ja esimerkkiä 6 esimerkkiin 7 havaitaan hapella aktivoituneen katalysaattorin korkeampi aktiviteetti. Esimerkki 7 osoittaa että myös vaikeasti saatavia telomeereja (tässä sekundaarinen alkoholi) voidaan valmistaa näillä uudelleenkäytettävissä olevilla katalysaattoreilla.

Esimerkki 8

Esimerkin 7 tislauksjäännökseen lisätään N_2 -atmosfäärissä 5 ml isopropanolia, keitetään lyhyen ajan ja jäähdytetään sitten huoneen lämpötilaan, ja sitten jäävedessä $0^{\circ}C$:seen. Kristallipuuro dekantoidaan pois. Jäännös puristetaan kumipyyhkijällä ja hämmennetään 100 ml:n kanssa isopropanolia hienoksi suspensioksi, jota hämmennetään niin kauan $30^{\circ}C$:ssa happiatmosfäärissä kunnes muodostuu kirkas liuos. Muutoin työskennellään niin kuin esimerkissä 7 on selitetty. Saadaan 5,7 % 1-isopropoksioktadieeniä-1.2 ja 1,5% okta-trieeniä-1.3.7.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä asyklisten konjugoitujen, 4-6 C-atomia sisältävien diolefiinien telomeroimiseksi vast. oligomeroimiseksi yksinään tai H-happamien yhdisteiden kanssa tetrakistriaryylifosfiinipalladiumin läsnäollessa katalysaattorina, t u n n e t t u siitä, että kutakin moolia kohti tetrakistritifenyyylifosfiini-palladiumia poistetaan 1-3,5 moolia trifenyyylifosfiinia oksidatiivisesti, näin saatua aktivoitua palladium-kompleksia käytetään telomerointiin vast. oligomerointiin, telomeroinnin vast. oligomeroinnin jälkeen reaktioseokseen lisätään 2-6 moolia trifenyyylifosfiinia, reaktioseosta käsitellään tislamalla edelleen alunperin lisätyn tetrakistritifenyyylifosfiini-palladiumin takaisin saamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine aikaansaa trifenyyylifosfiinin hapettumisen trifenyyylifosfiinioksidiksi.
3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaineena käytetään vetyperoksidia, alkyylitai aryylihydroperoksidia tai dialkyylitai diasyyliperoksidia.
4. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaineena käytetään molekulaarista happea.
5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kutakin moolia kohti eristettyä tetrakistritife-

nyylifosfiini-palladiumia hapatetaan 1-3,5 moolia trifenyylifosfiinia.

6. Patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kutakin moolia kohti eristettyä tetrakistrifenyylifosfiini-palladiumia hapatetaan 1,5 - 3,0 moolia trifenyylifosfiinia.

7. Patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että konjugoituna diolefiinina käytetään butadieeniä.

8. Patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tetrakistrifenyylifosfiini-palladiumin eristämiseksi lisätään 3-6 moolia trifenyylifosfiinia gramma-atomia kohti kulu-
neen katalysaattoriliuoksen palladiumia.

Patentkrav:

1. Förfarande för telomerisering resp. oligomerisering av acykliska konjugerade diolefiner med 4-6 C-atomer allena eller med H-sura föreningar i närvaro av tetrakistriarylfosfin-palladium såsom katalysator, k ä n n e t e c k n a t därav, att man för varje mol Tetrakistrifenyylfosfin-palladium avlägsnar oxidativt 1-3,5 mol trifenyylfosfin, det så erhållna aktiverade palladiumkomplexet användes vid telomeriseringen resp. oligomeriseringen, efter telomeriseringen resp. oligomeriseringen tillför reaktionsblandningen trifenyylfosfin i en mängd av 2-6 mol, reaktionsblandningen upparbetas destillativt för återvinning av det ursprungliga tillförda tetrakistrifenyylfosfin-palladiumet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet oxiderar trifenyylfosfinet till trifenyylfosfinoxid.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att som oxidationsmedel användes väteperoxid, en alkyl- eller acylhydroperxid eller en dialkyl- eller diacylperoxid.

4. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att som oxidationsmedel användes molekylärt syre.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att för varje mol isolerad tetrakistrifenyylfosfin-palladium oxideras 1-3,5 mol trifenyylfosfin.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att för varje mol isolerat tetrakistrifenyylfosfin-palladium oxideras 1,5 - 3,0 mol trifenyylfosfin.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t

därav, att såsom konjugerad diolefin användes butadien.

8. Förfarande enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man för isolering av tetrakistrifenylfosfin-palladium använder 3-6 mol trifenylfosfin per gramatom palladium i lösningen av den förbrukade katalysatorn.