



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 22.08.1968 (P. 128 743)

Pierwszeństwo: 23.08.1967 Francja

Opublikowano: 30.04.1974

Kl. 12o,26/03

MKP C07f 15/04

Twórca wynalazku: François Davans

Właściciel patentu: Institut Français du Pétrole des Carburants et
Lubrifiants, Rueil-Malmaison (Francja)

Sposób wytwarzania chlorowcooctanów π -alliloniklu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorowcooctanów π -alliloniklu o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza chlorowiec, korzystnie fluor, n oznacza liczbę całkowitą 1, 2 lub 3, zwłaszcza 3, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 są takie same lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy, cykoalkilowy, aralkilowy lub aryłowy, przy czym rodniki podstawniki R_1 , R_2 , R_3 lub R_4 mogą ewentualnie tworzyć ze sobą część układu cyklicznego o wzorze 2, 3 lub 4, w których to wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, zawierającego korzystnie 5 — 12 członów, a symbol m oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2.

Chlorowcooctany π -alliloniklu są związkami nowymi i sposób ich wytwarzania dotychczas nie jest opisany.

Stwierdzono, że związki te wykazują wyjątkowo dużą selektywność jako bardzo aktywne katalizatory polimeryzacji sprzężonych dwuolefin, a zwłaszcza w przypadku butadienu umożliwiają otrzymanie wysokocząsteczkowych polimerów o powtarzających się jednostkach cis-1,4, bez wytworzenia żelu i w szerokim zakresie ciężarów cząsteczkowych.

W sposobie według wynalazku chlorowcooctany π -alliloniklu o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez poddanie reakcji estru allilowego kwasu chlorowcooctowego ze związkiem kompleksowym pochodnym karbonylowym lub

2

olefinowym niklu. Reagenty stosuje się w ilościach stechiometrycznych choć nie jest to konieczne. Przy ilościach stechiometrycznych bierze się pod uwagę 1 atom niklu (w postaci pochodnej niklowej) na cząsteczkę estru.

Jako materiał wyjściowy stosuje się chlorowcooctany allilu o wzorze ogólnym 2, w którym X, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie.

Jako estry allilowe stosuje się np. trójfluorooctan allilu, dwufluorooctan krotylu, jednofluorooctan metyloallilu, trójchlorooctan allilu, dwu-chlorooctan allilu, dwufluorochlorooctan allilu, trójfluorooctan cynamylu, trójfluorooctan-3-oktenylu-1, trójfluorooctan-4-oktenylu-2, trójchlorooctan pinenylu itd.

Jako związki kompleksowe niklu stosuje się np. następujące związki: czterokarbonyl niklu, bis-cylopentadienylonikiel, bis-(1,5-cyklooktadienyl)-nikiel, trans, trans, trans-cykłododekatrienyl-1,5,9-centronikiel, bis-(3,7-dwumetylo-1,5-cyklooktadienyl)-nikiel, cyklooktatetraenylonikiel, tris-dwucykloheptenonikiel, bis-durochinonylonikiel itd.

Reakcję sposobem według wynalazku prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika lub bez rozpuszczalnika, w przypadku gdy ester allilowy jest ciekły. Jako rozpuszczalniki stosuje się etery, lub nasycone węglowodory aromatyczne lub chlorowcowane węglowodory aromatyczne.

Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturach

od -40° do 120°C , zwłaszcza od -20° do $\pm 60^{\circ}\text{C}$ bez dostępu powietrza, w atmosferze gazu obojętnego, np. argonu, ponieważ związki otrzymywane sposobem według wynalazku są wrażliwe na działanie powietrza. Produkty końcowe otrzymuje się o wysokim stopniu czystości, z wydajnością praktycznie ilościową.

Chlorowcooctany π -alliloniklu wytwarzane sposobem według wynalazku, poza ich wyjątkową aktywnością katalityczną, charakteryzują się dużym stopniem czystości ze względu na nie powstawanie podczas syntezy ubocznych produktów reakcji. Chlorowcooctany II-alliloniklu są ponadto łatwo rozpuszczalne w różnym środowisku odpowiednim do reakcji polimeryzacji i łatwe do stosowania w postaci roztworu, a także są trwałe do przechowywania w atmosferze obojętnej, w temperaturze pokojowej.

Przykład I. Do roztworu 27,5 g bis-cyklo-oktadienyloniklu w 100 ml toluenu dodaje się podczas mieszania w atmosferze argonu roztwór 30 g trójfliuorooctanu allilu w 100 ml toluenu. Po upływie 1 godziny prowadzenia reakcji w temperaturze 0°C odparowuje się mieszaninę reakcyjną do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Stałą pozostałość przemywa się dwukrotnie 20 ml benzenu, a następnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze otoczenia. Otrzymuje się 18 g żółtego proszku, trwałego w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu w ciągu kilku tygodni. Analiza elementarna otrzymanego produktu wykazuje obecność 28,1% węgla, 2,3% wodoru, 27,2% niklu, 26,7% fluoru i 15,7% tlenu, co odpowiada wzorowi $\text{C}_8\text{H}_8\text{NiOOCF}_3$ (wyliczenie teoretyczne: 28,3% węgla, 2,3% wodoru, 27,3% niklu, 27% fluoru i 15,1% tlenu).

Przykład II. Do zawiesiny 27,5 g bis-cyklo-oktadienyloniklu w 100 ml n-heptanu wkrapla się w temperaturze -10°C , roztwór 15 g trójfliuorooctanu allilu w 100 ml n-heptanu i miesza przez 2 godziny w temperaturze 0°C . Wytworzony osad odsącza się, przemywa n-heptanem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się 24 g proszku, którego analiza elementarna wykazuje, że odpowiada wzorowi $\text{C}_8\text{H}_8\text{NiOOCF}_3$.

Przykład III. Do roztworu 20 g czterokarbonylu niklu w 100 ml benzenu dodaje się 15 g trójfliuorooctanu allilu, miesza w temperaturze 50°C w ciągu 3 godzin, a następnie odparowuje do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przemyciu pozostałość i wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 6 g kompleksu π -alliloniklowego trójfliuorooctanu w postaci proszku.

Przykład IV. Do zawiesiny 14 g bis-cyklo-oktadienyloniklu w 100 ml eteru dodaje się w temperaturze -20°C roztwór 7,7 g trójfliuorooctanu allilu w 100 ml eteru i miesza w temperaturze 0°C w ciągu 1 godziny, po czym zostaje się pod zmniejszonym ciśnieniem, chłodzi do temperatury -70°C i oddziela wytrącony osad przez odsączenie. Otrzymuje się 8,8 g związku kompleksowego produktu w postaci proszku, stanowiącego kompleks π -alli-

loniklowy trójfliuorooctanu, identycznego jak wykażała analiza elementarna, ze związkiem otrzymanym w przykładzie I.

Przykład V. W temperaturze -20°C dodaje się 20 ml roztworu 15 g trójfliuorooctanu allilu w 1 l n-heptanu do 0,5 g bis-cyklo-oktadienyloniklu, miesza w ciągu 30 minut i mieszaninę reakcyjną odparowuje do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się związek kompleksowy w postaci proszku, stanowiący kompleks π -alliloniklowy trójfliuorooctanu.

W sposób opisany w przykładach I — V wytwarza się odpowiednie chlorowcooctany π -alliloniklu o podobnych właściwościach, stosując następujące związki wyjściowe: trans, trans, trans-cyklo-dodekatrienyl-1,5,9-centronikiel i dwufliuorooctan allilu, bis-cyklo-oktadienylonikiel i fluorodwuooctan allilu, cyklo-oktate-tetraenylonikiel i dwuchlorooctan allilu, bis-(3,7-dwumetylo-1,5-cyklo-oktadienyl)-nikiel i fluorooctan metyloallilu, bis-durochinonylonikiel i trójklorooctan pinenylu.

Zastrzeżenia patentowe

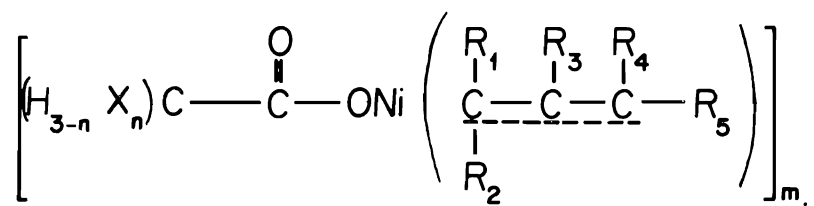
1. Sposób wytwarzania chlorowcooctanów π -alliloniklu o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza chlorowiec, n oznacza liczbę całkowitą 1, 2 lub 3, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 są takie same lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodnik alkilowy, cykloalkilowy, aralkilowy lub aryłowy, przy czym dwa z podstawników R_1 , R_2 , R_3 lub R_4 ewentualnie tworzą ze sobą część układu cyklicznego o wzorze 2, 3 lub 4, w których to wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, a symbol m oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, znamienny tym, że chlorowcooctan allilu o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji ze związkiem kompleksowym karbonylowym lub olinowym niklu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze od -40° do 120°C .

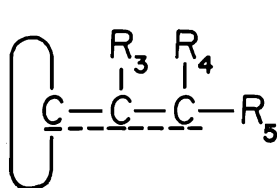
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze od -20° do $+60^{\circ}\text{C}$.

4. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że jako chlorowcooctan allilu stosuje się trójfliuorooctan allilu, dwufliuorooctan krotylu, monofliuorooctan metyloallilu, trójklorooctan allilu, dwuchlorooctan allilu, dwufliuoromonochlorooctan allilu, trójfliuorooctan cynamylu, trójfliuorooctan-3 oktenylu-1, trójfliuorooctan-4 oktenylu-2 albo trójklorooctan pinenylu.

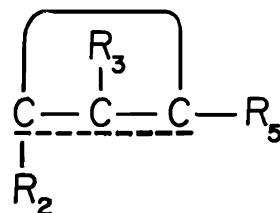
5. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że jako związki kompleksowe niklu stosuje się czterokarbonyl niklu, bis-cyklopentadienylonikiel, bis-(1,5-cyklo-oktadienyl)-nikiel, trans, trans, trans-cyklo-dodekatrienyl-1,5,9-centronikiel, bis-(3,7-dwumetylo-1,5-cyklo-oktadienyl)-nikiel, cyklo-oktate-tetraenyl-nikiel, tris-dwucykloheptenonikiel albo bis-durochinono-nikiel.



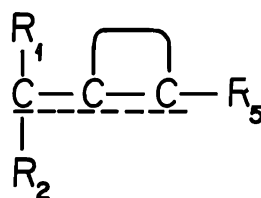
Wzór 1



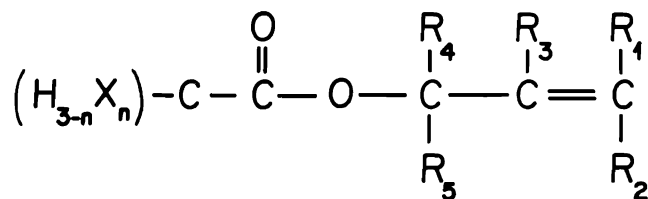
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5