



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205679

(11)

(B1)

{22} Přihlášeno 22 01 79

{21} (PV 474-79)

{40} Zveřejněno 29 08 80

{45} Vydáno 29 07 83

{51} Int. Cl.³

C 07 C 2/46,

C 07 C 13/277

{75}

Autor vynálezu

TOMEK VLADIMÍR ing.

a RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrSc., PRAHA

{54} Způsob cyklotrimerizace butadienu na 1, 5, 9-cyklo-dodekatrien
za přítomnosti katalyzátoru na bázi titanu

1

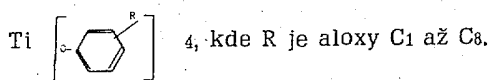
Vynález se týká způsobu cyklotrimerizace butadienu na 1, 5, 9-cyklo-dodekatrien za přítomnosti katalyzátoru na bázi tetra(alkoxyfenyl)titanátů.

Dosud známé způsoby cyklotrimerizace butadienu za použití katalytických systémů na bázi alkyltitanátů poskytují 1, 5, 9-cyklo-dodekatrien s výtěžkem pouze 80 až 90 %, viz jap. pat. 7 305 575 (1973) a Takahashi H, Yamaguchi M.: I. Org. Chem. 28, 1409 (1963).

Je-li v katalytickém systému použito tetra(aryl)titanátu, selektivita se ještě zvýší. Jeden z nejefektivnějších katalytických systémů je popsán v jap. pat. 7 307 620 (1973), kde vzniká až 92 % 1, 5, 9-cyklo-dodekatrienu. Uvedený systém však obsahuje 70 molů velmi drahé organohlinité složky na 1 mol titanu, což velmi zvýrazňuje jeho cenovou nevýhodnost.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob cyklotrimerizace butadienu na 1, 5, 9-cyklo-dodekatrien za přítomnosti katalyzátoru na bázi titanu, jehož podstatou je, že se k reakci použijí katalyzátory na bázi tetra(2-alkoxyfenyl)titanátů, výhodně tetra(2-metoxyfenyl)titanát, tetra(2-etoxynefenyl)titanát, tetra(2-izopropoxyfenyl)titanát nebo tetra(2-fenoxifenyl)titanát.

Tetra(alkoxyfenyl)titanát obecného vzorce



2

se redukuje alkylaluminiumchloridem obecného vzorce $R^1 AlCl_{3-n}$, kde R^1 je metyl, etyl, propyl, butyl, izobutyl, fenyl a n je 1,3 až 2,2, v prostředí aromatických nebo chlorovaných aromatických uhlovodíků za přítomnosti butadienu nebo v inertní atmosféře. Takto vzniklý katalyzátor obsahuje minimálně vysokomolekulárních polymerů.

Způsobem podle vynálezu vzniká nejméně 93,5 proc. 1, 5, 9-cyklo-dodekatrienu, přičemž nutný obsah organohlinité složky nepřevyšuje 20 mol na 1 mol titanu.

Nízká spotřeba hlinité komponenty, vysoký výtěžek produktu a snadná příprava Ti-složky umožňují získat 1, 5, 9-cyklo-dodekatrien cenově podstatně výhodněji než u dosud známých způsobů.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

K 1 mmolu tetra(2-etoxyfenyl)titanátu ve 170 ml toluenu bylo v atmosféře dusíku při 40 °C přidáno 20 mmol $Et_3Al_2Cl_3$. Teplota byla zvýšena na 50 °C a do reaktoru zaveden butadien. Butadien byl po celou dobu přiváděn v mírném přebytku, reakce byla po 5 hodinách ukončena rozložením katalyzátoru. Bylo získáno 800 g oligomerů, výtěžek 1, 5, 9-cyklo-dodekatrienu činil 94 % hmot., obsah polymerů byl nižší než 1,0 proc. hmot.

Příklad 2

Cyklotrimerizací butadienu podle příkladu 1 vzniklo za 15 hodin 1700 g oligomerů butadienu, výtěžek 1, 5, 9-cyklododekatrienu činil 94 % hmot.

Příklad 3

Cyklotrimerizací butadienu podle příkladu 1 při 47 °C byla získána reakční směs o složení 1,3 % cyklodimerů, 94,4 % hmot. 1, 5, 9-cyklododekatrienu, 3,1 % hmot. oligomerů a 1,2 % hmot. vysokomolekulárních polymerů.

Příklad 4

Cyklotrimerizací butadienu způsobem popsaným v příkladu 1 bylo za použití tetra(2-izopropoxyfenyl)titanátu získáno 94,6 % hmot. 1, 5, 9-cyklododekatrienu, za použití tetra(2-metoxyfenyl)titanátu 93,4 % hmot. 1, 5, 9-cyklododekatrienu, za použití tetra(2-fenoxifenyl)titanátu 94,8 % hmot. 1, 5, 9-cyklododekatrienu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob cyklotrimerizace butadienu na 1, 5, 9-cyklododekatrien za přítomnosti katalyzátoru na bázi titanu, vyznačující se tím, že se k reakci použijí katalyzátory na bázi tetra(2-alkoxyfenyl)-

titanátů, výhodně tetra(2-metoxyfenyl)titanát, tetra(2-etoxyfenyl)titanát, tetra(2-izopropoxyfenyl)titanát nebo tetra(2-fenoxifenyl)titanát.