



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **231 361 A1**

4(51) C 08 F 4/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 241 633 8	(22)	14.07.82	(44)	24.12.85
(31)	PV 5599-81	(32)	22.07.81	(33)	CS

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem., DD; Stubenrauch, Dieter, Dipl.-Chem., DD; Schulz, Hans-Peter, DD; Pleska, Alexander, CS; Sufcak, Miloslav, CS; Seycek, Otakar, CS; Cermak, Jiri, CS; Chupik, Lubomir, CS

(54) Verfahren zur Herstellung monomerer Li-Addukte an konjugierte Diene

(57) Verfahren zur Herstellung monomerer Lithium-Addukte an konjugierte Diene durch Reaktion von Lithium mit dem Dien in einem aliphatischen Ether in Gegenwart einer polycyclischen aromatischen Verbindung. Das Dien wird erfindungsgemäß zur Reaktionsmischung, die sich aus Lithium, polycyclischer aromatischer Verbindung und dem aliphatischen Ether zusammensetzt, nach und nach mit einer maximalen Geschwindigkeit von 0,2 Mol/Std. auf 1000 g aliphatischen Ether zugegeben.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung monomerer Li-Addukte an konjugierte Diene

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung monomerer Addukte von 2 Li-Atomen an 1 Molekül eines konjugierten Diens durch Reaktion von Lithium mit Dien in einem aliphatischen Ether.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Reaktion von Lithium mit einem Dien, z.B. 1,3-Butadien, kann man schematisch wie folgt ausdrücken:



Obwohl die Bildung des monomeren Adduktes ($n = 1$) in einer Ausbeute von einigen Prozent schon Ziegler bei 2,3-Dimethylbutadien beobachtete, wurde bis heute keine effektive Methode zu ihrer Herstellung gefunden, die vorallem für nichtsubstituiertes 1,3-Butadien anwendbar ist. Hauptprodukt des Zieglerschen Verfahrens und weiterer Verfahren ist ein undefiniertes Gemisch dimerer und oligomerer Addukte. Die Addukte haben bei der anionischen Polymerisation als Initiator Bedeutung.

Nach bekannten Verfahren wird die Reaktion so durchgeführt, daß man zu einem Gemisch aus Lithium, Ether-Lösungsmittel und evtl. Katalysator, gewöhnlich Naphthalin, einmalig eine beträchtliche Menge des Diens zugibt. Die entstandenen oligomeren Addukte sind bei der Lagerung instabil (sie zersetzen sich bei der Reaktion mit Ether) und haben häufig die Konsistenz eines klebrigen Niederschlages, die eine Verarbeitung des Reaktionsgemisches, gegebenenfalls die Fortführung der Reaktion unmöglich macht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Probleme zu lösen, die im Zusammenhang mit der Klebrigkeit von höheren Oligomeren ($n > 1$) bestehen.

Die chemische Einheitlichkeit soll bei dem neuen Polymerisationsinitiator im Vergleich zu herkömmlichen oligomeren Initiatoren verbessert, die während der Lagerung auftretenden Aktivitätsverluste minimiert und eine bei der Anwendung eventuell erforderlich werdende Substitution des Lösungsmittels gegen ein anderes Lösungsmittel vereinfacht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung monomerer Li-Addukte an konjugierte Doppelbindungen zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß metallisches Lithium mit Dien in Gegenwart eines aliphatischen Ethers und eines Katalysators, der eine polycyclische aromatische Verbindung ist, unter Rühren so umgesetzt wird, daß zu 1000 g aliphatischen Ethers 0,002 - 0,2 Mol polycyclische aromatische Verbindung und 0,05 - 10 Grammatom Lithium, bezogen auf die polycyclische aromatische Verbindung, zugegeben werden, wobei das Dien nach und nach mit einer maximalen Geschwindigkeit von 0,2 Mol Dien/Std. zu-

gefügt wird und dabei die Reaktionstemperatur im Bereich 243 K bis 303 K gehalten wird.

Es ist möglich, im Verlaufe des Prozesses das entstehende Produkt in Form eines Niederschlages abzutrennen.

Im Verlaufe des Prozesses kann die Dosiergeschwindigkeit des Diens erniedrigt werden, bis die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches auf den Wert von 5,0 $\mu\text{S}.\text{cm}$ ansteigt.

Die Suspension des monomeren Adduktes kann direkt zur Initiierung der Polymerisation von ungesättigten Verbindungen verwendet werden oder es ist möglich, das Ether-Lösungsmittel, das aus der Adduktherstellung stammt, gegen ein anderes Lösungsmittel nach den spezifischen Anforderungen an die Polymerisation auszutauschen. Das Ether-Lösungsmittel mit dem Katalysator, das durch Dekantieren oder Filtrieren abgetrennt wird, läßt sich wiederholt für weitere Herstellungszyklen der monomeren Addukte verwenden. Die monomeren Addukte verlieren während mehrtägigen Lagerns bei Zimmertemperatur nicht wesentlich an Organometall-Gehalt.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde Butadien mit nichtgeregelter Geschwindigkeit dosiert. In einen 1000 ml-Rundkolben, der mit Rührer, Thermometer und Elektroden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung ausgerüstet ist, wurden 1030 mMol Lithium in Form von Spänen der ungefähren Größe 10x5x0,2 mm (Natrium-Gehalt 0,8 Gew.-%), 3,65 mMol Naphthalin und 327 g absoluter Methyl-tert.butylether vorgelegt. In das Reaktionsgemisch wurde dann bei einer Temperatur von 288 K, die durch Kühlung aufrechterhalten wurde, gasförmiges Butadien mit einer mittleren Geschwindigkeit von 170 mMol/Std. eingeleitet. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, die als Indikator für die augenblickliche Konzentration an metallorganischer Verbindung in der Flüssigphase benutzt wird, hörte nach einem steilen Anstieg auf ca. 50 $\mu\text{S}.\text{cm}$ auf, weiter zu steigen. Nach Zugabe von

174 mMol Butadien begann sich ein klebriger Niederschlag abzuscheiden, der die Metallteilchen einhüllte und die Manipulation mit dem Reaktionsgemisch unmöglich machte. Der Alkalitätszuwachs in der kontinuierlichen Flüssigphase bewegte sich um den Wert 0,1 mMol/g auf 1 mMol/g zugesetzten Butadiens (s. Tab.).

Zeit (h)	Menge dosierten Butadiens (mMol)	Alkalität in der Flüssigphase (mMol g ⁻¹)	Alkalitätszuwachs in der Flüssigphase (mMol Li/mMol Btd)
0,5	82	0,028	0,11
1,0	174	0,054	0,09
1,5	258	0,075	0,08

Beispiel 2

Verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß das Butadien mit einer mittleren Geschwindigkeit von 13,2 mMol/Std. zum Reaktionsgemisch zudosiert wurde, wobei die maximale Strömungsgeschwindigkeit des zudosierten Butadiens operativ so geregelt wurde, daß die spezifische Leitfähigkeit den Wert 1 μ S.cm nicht überschritt. Die Konzentration an Organometall in der Flüssigphase überschritt während des gesamten Versuches nicht den Wert 0,02 mMol Li/g. Auf diese Weise wurden 327 mMol Butadien zum Reaktionsgemisch zudosiert, ohne daß es in verstärktem Maße zur Bildung klebrigen Produktes kam. Die gewonnene Dilithiumbuten-Suspension hatte eine Aktivität von 97,0 % (bestimmt durch Doppeltitration nach Gilman mit Allylbromid als Organometall-Entferner) und eine Alkalität von 1,46 mMol/g, die einer Ausbeute von 77 %, bezogen auf Butadien, entspricht. Die Derivatisierung des Produktes mit Trimethylchlorsilan und nachfolgende Analyse mittels Gaschromatographie und ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte, daß 1,4-Dilithiumbuten in einer Reinheit > 99 % er-

halten wurde. Die Aktivität sank während einer 1-monatigen Lagerung bei einer Temperatur von 298 K auf 94,5 %. Das Produkt war ein wirksamer Katalysator für die Polymerisation von Butadien zu MG = 2000.

Beispiel 3

Verfahren wie im Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle von Butadien Isopren verwendet wurde, das mit einer mittleren Geschwindigkeit von 15,6 mMol/Std. bei 290 K zur Reaktionsmischung zudosiert wurde, wobei die Dosiergeschwindigkeit so geregelt wurde, daß die spezifische Leitfähigkeit der Reaktionsmischung nicht den Wert 1,5 μ S.cm überschritt bzw. daß die Konzentration an Organometall in der Flüssigphase nicht über den Wert 0,03 mMol Li/g anstieg. Auf diese Weise wurden 241 mMol Isopren zum Reaktionsgemisch zudosiert, ohne daß es in bedeutendem Maße zur Bildung klebriger Produkte kam. Die erhaltene Dilithiummethylbuten-Suspension hatte eine Aktivität von 97,1 % und eine Alkalität von 1,15 mMol Li/g, was einer Ausbeute von 81,8 %, bezogen auf Isopren, entspricht. Das gewonnene monomere Addukt wurde durch Zugabe weiteren Isoprens in ein lösliches dimeres Addukt überführt, das ein wirksamer Initiator für die Polymerisation von Butadien zu MG = 600 war.

Beispiel 4

In einen 6l-Sulfierkolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Tauchkühler und einer Zuleitung für flüssiges Butadien und Argon ausgerüstet war, wurden 11 Mol Li in Form von Hobelspänen, 3160 g Methyl-tert.butylether und 34,5 mMol Naphthalin gegeben. Unter Rühren wurde dann in den Kolben unter die Oberfläche des Reaktionsgemisches bei 287 K Butadien mit einer Geschwindigkeit von 300 mMol/Std. eingeleitet, in einer Gesamtmenge von 1 Mol. Bei dieser Zugabegeschwindigkeit kam es im Bereich der dosierten Menge noch nicht zur Bildung von dimeren (löslichen) und oligomeren (klebrigen)

Addukten. Nach Beendigung der Butadienzugabe wurde die Reaktionsmischung 15 min gerührt und dann wurde die Suspension durch Dekantieren vom überschüssigem Li abgetrennt und 3 Std. ruhig stehen gelassen. Während dieser Zeit trennte sich eine violette klare obere Schicht ab (Lösungsmittel und Katalysator), die zum überschüssigem Lithium zurück in den Kolben gedrückt wurde. Der Reaktionskolben wurde dann mit Methyl-tert.butylether (1300 g) und Naphthalin auf die ursprüngliche Menge aufgefüllt und die Butadienzugabe wiederholt. Auf diese Weise wurden 5 Ansätze gefahren, wobei nach dem dritten Ansatz 4 Mol Lithium zur Reaktionsmischung zugegeben wurden. Die Menge der erhaltenen Suspension und ihre Alkalität entsprachen einer Ausbeute an 1,4-Dilithiumbuten (monomeres Addukt) von 83,9, 72,7, 69,9, 84,0 und 75,5 %.

Die Aktivität betrug 96,4 % und wurde mittels Doppeltitration nach Gilman mit Allylbromid als Entferner für das Organometall durchgeführt. Während 7-tägiger Lagerung bei 196 K sank die Aktivität auf 95,1 %.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung monomerer Lithium-Addukte an konjugierte Diene durch Reaktion metallischen Lithiums mit dem Dien in Gegenwart eines aliphatischen Ethers und einer polycyclischen aromatischen Verbindung als Katalysator unter Rühren, gekennzeichnet dadurch, daß zu 1000 g des aliphatischen Ethers 0,002 bis 0,2 Mol der polycyclischen aromatischen Verbindung und 0,05 bis 10 Grammatom Lithium, bezogen auf die polycyclische aromatische Verbindung, zugegeben werden, worauf sukzessive das Dien mit einer maximalen Geschwindigkeit von 0,2 Mol Dien/Std. dosiert wird und die Reaktionstemperatur im Bereich von 243 K bis 303 K gehalten wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das im Verlaufe des Prozesses entstehende Produkt in Form eines Niederschlages entfernt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Dosiergeschwindigkeit des Diens erniedrigt wird, sobald die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches über den Wert von 5,0 $\mu\text{S.cm}$ ansteigt.