



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232306

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 12 03 82
(21) (PV 1688-82)

(51) Int. Cl³

C 07 D 307/93
C 07 B 15/00

(44) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 07 86

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, KAVALA MIROSLAV ing. CSc.,
PRIEVIDZA, KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA,
PAVLAČKA EDUARD ing. CSc., PRIEVIDZA, HUBA FRANTIŠEK ing.,
HLINŠTÁK KAREL ing., BRATISLAVA, JURČEKOVÁ EMILIA ing.,
ZABOKREKY nad Nitrou, MATUŠKOVÁ MARTA RNDr., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby adičných produktov maleinanhydridu a/alebo
kyseliny maleinovej s konjugovanými diénmi

Výroba adičných produktov maleinanhydridu a/alebo kyseliny maleinovej s konjugovanými diénmi, hlavne s diénmi C_5 , sa uskutočňuje tak, že na zmes uhľovodíkov obsahujúcich okrem dicyklopentadiénu ešte najmenej jeden ďalší uhľovodík s počtom uhlíkov v molekule C_5 až C_{11} , napr. na destilačný zvyšok pyrolýznej C_5 -frakcie, sa pôsobí maleinanhydridom, resp. s maleinanhydridom s prímiesami kyseliny maleinovej a ďalších dikarboxylových kyselín. Mólový pomer maleinanhydrid : dicyklopentadién = 1 : 0,1 až 1,0 (1 : 0,4 až 0,6), teplota 120 až 300 °C (160 až 240 °C) a celkový tlak 0,09 až 10 MPa (0,1 až 1 MPa), prípadne tiež za prítomnosti rozpúšťadla a inhibítorov, najvhodnejšie v inertnom prostredí. Reakčný produkt je vhodné upraviť kryštalizáciou alebo rafináciou (aktívna hlinka, aktívne uhlie).

Vynález sa týka výroby adičných produktov maleinanhydridu a/alebo kyseliny maleinovej s konjugovanými C_5 -diénmi, hlavne endometyléntetrahydroftalanhydridu (anhydridu 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny) a v menšej miere endometyléntetrahydroftalovej kyseliny (5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina), prípadne tiež prímiesi tetrahydroftalanhydridu, 4-metyl-4⁴-tetrahydroftalovej kyseliny, 3-metyl-4⁴-tetrahydroftalovej kyseliny a ich anhydridov, technicky jednoduchým a energeticky málo náročným spôsobom.

Je známe /Kanadský pat. 417 740; Šestaková L. A.: Promyšl. sint. kaučuku, č. 3, 12 (1966)/, že cyklopentadién netvorí azeotropickú zmes s izoprénom a izoméri piperylénu, takže ho možno oddeliť zo zmesi rektifikáciou. Pretože však v priemyslových zmesiach uhlíkovodíkov, napr. v pyrolýznej C_5 -frakcii, je tiež v zmesi s inými C_5 -uhlíkovodíkmi, najmähšie sa oddeluje cyklopentadién dimerizáciou na vysokovrúci dicyklopentadién /Palotas, Herakovics, Lili: Period. Polytech. Chem. Eng. (Budapest) 1969, 13 (1-2), 149.; USA pat. 2 439 307/. Využíva sa tým štruktúrna vlastnosť vyklopentadiénu vystupovať v Diels - Alderových adíciách nielen ako konjugovaný dién, ale aj diénofil. Pretože Diels - Alderové adície sú vratné reakcie, pri vyšších teplotách (nad 140 °C) sa dicyklopentadién krakuje, resp. štiepi na cyklopentadién /NSR pat. 1 951 320; 2 019 596; USA pat. 2 490 866; 2 372 237; 2 831 904; 3 016 410; Vraný M., Bohdanecký M.: Chem. listy 49, 936 (1955)/.

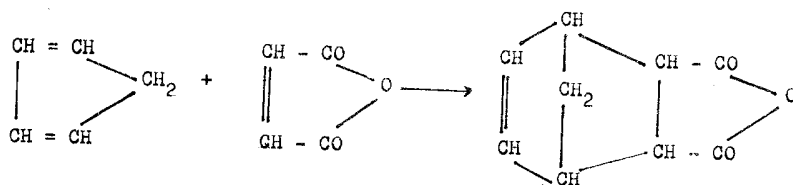
Tento Diels - Alderovou reakciou s kyselinou maleinovou dáva adičný produkt 5-norbornén-2,3-dikarboxylovú kyselinu, resp. endometyléntetrahydroftalovú kyselinu a s maleinanhydridom anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny, resp. endometyléntetrahydroftalanhydrid /Craig. D., Shipman I. I., Fowler F. B.: J. Am. Chem. Soc. 83, 2 825 (1961); Craig D.: J. Am. Chem. Soc. 85, 1 006 (1963); Goppoldová M.: Chem. Prům. 30 408 (1980)/. Nevýhodou je potreba najskôr dimerizáciou cyklopentadiénu a oddestilovaním monomérnych C_5 -uhlíkovodíkov získať dicyklopentadién a tento potom účinkom teplot nad 140 °C, spravidla pri teplote 240 až 340 °C štiepiť (endotermická reakcia) opätovne na cyklopentadién a tento hneď viesť na reakciu s maleinanhydridom, resp. kyselinou maleinovou.

Technický pokrok v porovnaní s týmto postupom predstavuje spôsob výroby anhydridu 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny z čs. autorského osvedčenia č. 224 809, podľa ktorého sa v jednom technologickom stupni uskutočňuje prakticky súčasne endotermický rozklad dicyklopentadiénu na cyklopentadién so súčasnou exotermickou adíciou in situ cyklopentadiénu na diénofil-maleinanhydrid, resp. kyselinu maleinovú. Avšak nevýhodou je potreba čistého dicyklopentadiénu, ktorý navyše vzhľadom na pomerne vysokú teplotu topenia vyžaduje pri manipulácii temperované cisterny a zásobníky. Uvedené nedostatky však rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby adičných produktov maleinanhydridu a/alebo kyseliny maleinovej s konjugovanými diénmi, hlavne s diénmi C_5 uskutočňuje tak, že na zmes uhlíkovodíkov obsahujúcej okrem dicyklopentadiénu ešte najmenej jeden ďalší uhlíkovodík s počtom uhlíkov v molekule C_5 až C_{11} , s výhodou na destilačný zvyšok z pyrolýznej C_5 -frakcie, sa pôsobí maleinanhydridom, prípadne tiež s prímiesami kyseliny maleinovej a ďalších dikarboxylových kyselín, pri mólovom pomere maleinanhydridu k dicyklopentadién 1 : 0,1 až 1,0, s výhodou 1 : 0,4 až 0,6, pri teplote 120 až 300 °C, s výhodou 160 až 240 °C a celkovom tlaku 0,09 až 10 MPa, s výhodou 0,1 až 1 MPa, prípadne tiež za prítomnosti rozpúšťadla a inhibítorov, s výhodou v inertnom prostredí, pričom vytvorený surový adičný produkt sa s výhodou izoluje a/alebo upravuje kryštalizáciou z organických rozpúšťadel a/alebo rafinuje aktívnou hlinkou a/alebo aktívnym uhlím.

Výhodou spôsobu výroby adičných zlúčenín podľa tohto vynálezu je jednak možnosť využiť okrem hlavného diénu cyklopentadiénu aj ďalšie komponenty - konjugované diény C_5 -frakcie, na výrobu adičných produktov s maleinanhydridom s prípadne s kyselinou maleinovou, ďalej úspore energií nielen vo vlastnej izolácii dicyklopentadiénu, ale hlavne na jeho endotermický rozklad na cyklopentadién, pretože tento sa "in situ" bezprostredne spotrebúva na

exotermickú Diels-Alderovú reakciu tvorby adičného produktu, napr. anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny z cyklopentadiénu a maleinanhydridu:



Ďalšou výhodou je technická jednoduchosť a nízke nároky na aparátne zariadenie.

Okrem už uvedených adičných produktov cyklopentadiénu na maleinanhydrid a nepomerne v menšej miere na kyselinu maleinovú prichádzajú do úvahy ešte adičné produkty izoprénu, trans-piperylénu, pričom adičnými produktami sú 4-metyl- Δ^4 -tetrahydroftalová kyselina, resp. jej anhydrid, trans-piperylénu, ktorý dáva 3-metyl- Δ^4 -tetrahydroftalovú kyselinu, resp. jej anhydrid a 1,3-butadién, ktorý dáva Δ^4 -tetrahydroftalovú kyselinu, resp. jej anhydrid. Navyše nevylučujeme produkty adície prípadne prítomných olefinov s maleinanhydridom. Najdôležitejšou východiskovou surovinou je však technický dicyklopentadién, vytvorený selektívnou dimerizáciou cyklopentadiénu, ako komponentu technických, resp. priemyselne vyrábaných nenasýtených uhlíkových C_5 -frakcií, hlavne pyrolýznej C_5 -frakcie, či C_5 -frakcie z produktov katalytického krakovania ap. Mólový pomer maleinanhydridu k dicyklopentadiénu sa volí v závislosti od aplikačného určenia adičného produktu, pričom ak cieľom je vyrobiť predovšetkým anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny najvhodnejší je mólový pomer maleinanhydridu, resp. kyseliny maleinovej k dicyklopentadiénu 1 : 0,4 až 0,6. Pri vyššom tlaku je z termodynamických dôvodov potrebná vyššia teplota.

Adičné produkty podľa tohto vynálezu možno robiť bez rozpúšťadiel, ako aj za použitia rozpúšťadiel. V prídade aplikácie rozpúšťadiel navhodnejšie sú hlavne organické inertné rozpúšťadlá, ako alkylbenzény a vôbec alkylaromáty, naftény, alkány, ropné frakcie, menej vhodné sú chlórované uhlíkovodíky a najmenej vhodná je voda. Je to tým, že voda vytvára s maleinanhydridom dostatočne rýchlo kyselinu maleinovú, ktorá sa pri zvýšenej teplote ľahko izomerizuje na kyselinu fumárovú, ktorá už prakticky nie je diénofilom, čo snižuje výťažky žiadaných adičných produktov. V prípadoch, keď sa pracuje prakticky za atmosférického tlaku je najvhodnejšie pracovať bez rozpúšťadiel alebo s rozpúšťadlami s teplotami varu nad reakčnou teplotou uskutočňovanej Diels-Alderovej adície.

Reakčné prostredie a prípadne aj východiskové suroviny je vhodné pred použitím na výrobu zbaviť kyslíka a navyše použiť antioxydanty, prípadne iné bežné známe inhibítory voľnoradikálových reakcií, aby sa zabránilo nežiadúcej simultánnej polymerizácii východiskových surovín, medziproduktov i adičných produktov, ktorých výsledkom nie je len tmavé sfarbenie produktu, ale aj nižšie výťažky adičných produktov.

Získané adičné produkty možno izolovať, neskonvertované východiskové suroviny recirkulovať, alebo priamo ako také využiť ako medziprodukt v ďalších syntézach a procesoch. Nezriedka je vhodné adičné produkty prekryštalizovať z rozpúšťadiel, prípadne súčasne rafinovať aktívnym uhlím, aktívnou hlinkou ap.

Spôsob podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať diskontinuálne, polokontinuálne i kontinuálne. Ďalšie podrobnosti ako aj výhody sú zrejmé z príkladov, ktoré však úplne nevyčerpávajú všetky možnosti spôsobu výroby podľa tohto vynálezu a ani ho neobmedzujú.

P r í k l a d 1

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm^3 sa dá 255 g maleinanhydridu a 200 g destilačných zvyškov (s teplotou varu na hlavie kolóny nad $48 \pm 4^\circ\text{C}$ a vo varáku $96 \pm 4^\circ\text{C}$) z pyrolýznej C_5 -frakcie o zložení (% hmot.): 87,70 dicyklopentadién; 0,99 cyklopentadién; 7,10 izoprén + n-pentán; 3,26 zmesi 3-metyl-1-buténu, izopentánu, 1-penténu, trans-1,3-pentadiénu, cis-1,3-pentadiénu, 1,4-pentadiénu a cyklopentánu, 0,95 živičnatých látok. Autokláv sa po uzavretí prefúka dusíkom a za neustálej rotácie sa vyhreje na teplotu 160°C , pričom pretlak v autokláve dosahuje hodnoty 0,3 MPa. Po 5 h od dosiahnutia teploty 160°C sa vypne ohrev, zastaví rotácia a obsah autoklávu sa ochladí na 60°C .

Autokláv sa odplyní a obsah autoklávu sa vyberie, zváži a analyzuje. Získa sa 443 g pevného produktu žltohnedej farby tohto zloženia (% hmot.): 0,7 C_5 -uhľovodíky; 3,3 dicyklopentadién; 3,0 maleinanhydrid; 55,0 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 27,5 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 0,9 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Alderovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a látky živičnatého charakteru. Konverzia maleinanhydridu dosahuje 94,8 %. Vyrobený produkt má brómové číslo 138,7 g Br/100 g vzorky; číslo kyslosti 362,2 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 650,7 mg KOH/g.

P r í k l a d 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že reakcia sa uskutoční pri teplote 170°C , pričom pretlak v autokláve dosahuje hodnoty 0,4 MPa. Po ochladení sa z autoklávu vyberie 433 g pevného produktu tohto zloženia (% hmot.): 0,05 C_5 -uhľovodíky; 0,25 dicyklopentadién; 1,6 maleinanhydrid; 48,7 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 33,9 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 0,8 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Alderovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi a látky živičnatého charakteru. Konverzia maleinanhydridu dosahuje 97,4 %. Získaný produkt má brómové číslo 95,4 g Br/100 g; číslo kyslosti 364,4 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 645,5 mg KOH/g.

P r í k l a d 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že reakcia sa uskutoční pri teplote 200°C a pretlaku 0,55 MPa. Po ochladení a vybratí z autoklávu sa získa 432,9 g pevného produktu o zložení (% hmot.): 0,56 C_5 -uhľovodíky; 0,02 dicyklopentadién; 0,9 maleinanhydrid; 35,1 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 38,2 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 1,2 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Alderovej adície s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a produkty živičnatého charakteru. Konverzia maleinanhydridu dosahuje 98,4 %. Získaný produkt má brómové číslo 85,3 g Br/100 g; číslo kyslosti 355,6 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 622,6 mg KOH/g.

P r í k l a d 4

Do rotačného autoklávu s objemom 5 dm^3 sa dá 1 280 g maleinanhydridu a 980 g destilačných zvyškov z C_5 -frakcie špecifikovaných v príklade 1. Obsah autoklávu sa za neustálej rotácie vyhreje na teplotu 170°C , pričom pretlak dosiahne hodnoty 0,4 MPa. Po 6 h od dosiahnutia teploty 170°C sa vypne ohrev autoklávu, zastaví sa rotácia, ochladí sa na teplotu 60°C a produkt sa vyberie. Získa sa 2 145 g pevného produktu žltohnedej farby o zložení (% hmot.): 0,14 dicyklopentadién; 0,4 maleinanhydrid; 39,8 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarbo-

xylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 41,7 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 0,8 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Aldrovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a látky živočasného charakteru. Konverzia maleinanhydridu dosahuje 99,4 %. Získaný produkt má brómové číslo 92,00 g Br/100 g; číslo kyslosti 400,2 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 633,1 mg KOH/g.

Pr í k l a d 5

Do rotačného autoklávu o objeme 5 dm³ sa dá 853 g maleinanhydridu, 653 g destilačných zvyškov z C₅-frakcie špecifikovaných v príklade 1 a 860 g xylénu. Po uzavretí sa autokláv prefúka dusíkom a za neustálej rotácie sa vyhreje na teplotu 170 °C, pričom pretlak v autokláve dosiahne 0,4 MPa. Po 5 h od dosiahnutia teploty 170 °C sa vypne ohrev a zastaví rotácia. Po vychladnutí sa autokláv ochladí a vyberie sa obsah autoklávu. Získa sa 2 155 g produktu. Pevná fáza sa oddelí od kvapalnej, obidve časti sa zvážia a analyzujú. Kvapalný produkt o hmotnosti 1 004 g má zloženie (% hmot.): 84,5 xylén; 1,9 maleinanhydrid; 1,1 dicyklopentadién; 0,3 C₅-uhľovodíky; 1,8 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 2,3-anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 0,3 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Aldrovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a látky živočasného charakteru.

Kryštalický produkt o hmotnosti 1 151 g obsahuje (% hmot.): 0,1 dicyklopentadién; 0,5 maleinanhydrid; 36,3 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 48,4 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 1,9 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Aldrovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a látky živočasného charakteru. Konverzia maleinanhydridu dosahuje 96,1 %. Kryštalický produkt má brómové číslo 91,0 g Br/100 g; číslo kyslosti 401,4 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 628,2 mg KOH/g.

Pr í k l a d 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že do rotačného autoklávu s objemom 1 dm³ sa dá 200 g destilačných zvyškov z C₅-frakcie špecifikovaných v príklade 1 a 297 g maleinanhydridu, takže mólový pomer dicyklopentadién : maleinanhydrid = 0,57 : 1. Po 5 h od dosiahnutia teploty 170 °C a tlaku 0,4 MPa sa autokláv ochladí, produkt sa zváži a analyzuje. Získa sa 480 g pevného produktu o zložení (% hmot.): 6,0 maleinanhydrid; 17,8 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 28,1 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 0,4 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Aldrovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a látky živočasného charakteru.

Dosiahnutá konverzia maleinanhydridu je 90,3 %. Vyrobený produkt má brómové číslo 76,4 g Br/100 g, číslo kyslosti 378,4 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 656,6 mg KOH/g.

Pr í k l a d 7

Do trojhrdlej banky o objeme 250 cm³ opatrenej teplomerom a miešadlom sa dá 74,5 g destilačných zvyškov z C₅-frakcie, špecifikovaných v príklade 1 a 98,0 g maleinanhydridu, takže mólový pomer dicyklopentadién : maleinanhydrid = 0,5 : 1. Zmes sa za neustáleho miešania vyhreje na teplotu 170 °C a pri tejto teplote a tlaku rovnajúcejmu sa tlaku vzduchu v laboratóriu, tj. 98,9 kPa, sa udržiava počas 6 h. Prchavé zložky sa privádzajú do prebublávačky, v ktorej je predložené 50 g roztaveného maleinanhydridu, temperovaného na teplotu 80 °C. Za prebublávačkou je ešte zaraďená vymrazovačka ochladená na teplotu -70 °C.

Po 6 h sa zastaví miešanie, produkt sa ochladí, váži a analyzuje. V banke zostáva 168,9 g pevného, žltého produktu tohto zloženia (% hmot.): 0,6 maleinanhydrid; 0,1 dicyklopentadién; 25,2 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 40,8 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma) a 0,6 5-norbornén-2,3-dikarboxylová kyselina. Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Alderovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a látky živočíchového charakteru.

Produkt v prebublávačke obsahuje 2,6 % hmot. anhydridu 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny. Celková konverzia maleinanhydridu dosahuje 99 %. Prídatok v banke má brómové číslo 88,99 g Br/100 g; číslo kyslosti 365,4 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 635,8 mg KOH/g.

Pr í k l a d 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že do autoklávu sa nasadí 255 g maleinanhydridu, 200 g destilačných zvyškov z C₅-frakcie a 1 g 2,6-di-terc-butyl-p-kresolu. Reakcia sa uskutoční pri teplote 170 °C a tlaku 0,4 MPa. Po 5 h sa produkt ochladí, zváži a analyzuje. Získa sa 434 g svetložltého produktu tohto zloženia (% hmot.): 0,02 C₅-uhľovodíky; 0,32 dicyklopentadién; 0,48 maleinanhydrid; 44,3 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 33,9 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma). Zvyšok do 100 % tvoria produkty Diels-Alderovej adície maleinanhydridu s izoprénom a piperylénmi, prítomnými v destilačných zvyškoch a látky živočíchového charakteru.

Dosiahnutá konverzia maleinanhydridu je 99,2 %. Vyrobený produkt má brómové číslo 91,4 g Br/100 g; číslo kyslosti 441,8 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 642,2 mg KOH/g.

Pr í k l a d 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že do autoklávu sa nasadí 188 g frakcie pyrolýzneho benzínu s teplotou varu 159 až 183 °C s obsahom dicyklopentadiénu 17,6 % hmot. a 49 g maleinanhydridu. Reakcia sa uskutoční pri teplote 230 °C a tlaku 1,0 MPa. Po 5 h sa produkt ochladí a vzniknuté dve fázy sa oddelia. Pevná fáza v množstve 81,5 g, má toto zloženie (% hmot.): 0,36 maleinanhydrid; 30,75 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exostereošpecifická forma); 24,04 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma). Kvapalná fáza v množstve 155,5 g neobsahuje žiaden dicyklopentadién. Dosiahnutá konverzia maleinanhydridu je 99,4 %. Pevný produkt má brómové číslo 87,3 g Br/100 g; číslo kyslosti 359,2 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 638,2 mg KOH/g.

Pr í k l a d 10.

50 g produktu získaného a špecifikovaného v príklade 4 sa varí spolu s 50 g xylénu pod spätným chladičom počas 0,5 h. Rostok sa za horúca prefiltruje. Po vychladnutí na teplotu 25 °C sa vytvorené kryštály oddelia filtráciou, vysušia a zvážia. Získa sa 20,1 g produktu svetložltej farby o zložení (% hmot.): 58,6 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (exo-stereošpecifická forma); 26,2 anhydrid 5-norbornén-2,3-dikarboxylovej kyseliny (endo-stereošpecifická forma); 0,1 maleinanhydrid.

Pr í k l a d 11

Postupuje sa podobne ako v príklade 10, len s tým rozdielom, že k roztoku sa pridá ešte 5 g aktívneho uhlia. Po filtrácii, kryštalizácii a oddelení sa získa 21,5 g pevného produktu svetložltej farby o zložení (% hmot.): 57,2 anhydrid 5-norbornén-2,3 dikarboxylovej kyseliny (exo-forma); 27,8 anhydrid 5-norbornén-2,3 dikarboxylovej kyseliny (endo-forma); 0,12 maleinanhydrid.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby adičných produktov maleinanhydridu a/alebo kyseliny maleinovej s konjugovanými diénmi, hlavne s diénmi C_5 , vyznačujúci sa tým, že na zmes uhľovodíkov obsahujúcej okrem dicyklopentadiénu ešte najmenej jeden ďalší uhľovodík s počtom uhlíkov v molekule C_5 až C_{11} , s výhodou na destilačný zvyšok z pyrolýznej C_5 -frakcie, sa pôsobí maleinanhydridom, prípadne tiež s prísadami kyseliny maleinovej a ďalších dikarboxylových kyselín, pri mólovom pomere maleinanhydridu k dicyklopentadiénu 1 : 0,1 až 1,0, s výhodou 1 : 0,4 až 0,6, pri teplote 120 až 300 °C, s výhodou 160 až 240 °C a celkovom tlaku 0,09 až 10 MPa, s výhodou 0,1 až 1 MPa, prípadne tiež za prítomnosti rozpúšťadla a inhibítorov, s výhodou v inertnom prostredí, pričom vytvorený surový adičný produkt sa izoluje a/alebo upravuje kryštalizáciou z organických rozpúšťadiel a/alebo rafinuje aktívnou hlinkou a/alebo aktívnym uhlím.