

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223304

(11)

(B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 09 02 77
(21) (PV 832-77)

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 06 F 4/48

[75]

Autor vynálezu

SUFČÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA, PLESKA ALEXANDER ing.,
RAKOVNÍK, SEYČEK OTAKAR ing. CSc., KRÁLUPY nad Vltavou,
TUREČKOVÁ OLGA RNDr., TREKOVAL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy 1,4-dilithiobutanu reakcí 1,4-dichlorbutanu s lithiem

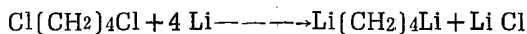
1

2

Způsob přípravy 1,4-dilithiobutanu reakcí 1,4-dichlorbutanu s lithiem, vyznačený tím, že 1,4-dichlorbutan reaguje s lithiem dispergovaným v aromatickém nebo nasyceném alifatickém uhlovodíku C₆ nebo C₇, s výhodou v benzenu, přičemž velikost částic lithia je v rozmezí 40 až 100 μm, za stálého míchání a při reakční teplotě v rozmezí od bodu varu použitého uhlovodíku do teploty až o 20 °C nižší, s výhodou při teplotě 75 až 85 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy 1,4-dilithiobutanu reakcí 1,4-dichlorbutanu s lithiem.

1,4-dilithiobutan je důležitým katalyzátorem, vhodným zejména pro polymeraci dienů na polymery s koncovými funkčními skupinami. Přípravuje se reakcí 1,4-dichlorbutanu s lithiem, probíhající podle rovnice



Reakce se provádí zpravidla v přítomnosti rozpouštědel, zejména etherů. Jelikož přítomnost etherů způsobuje, že vzniklý 1,4-dichlorbutan má omezenou trvanlivost v důsledku reakce s etherem, a jelikož také při polymeraci 1,3-dienů a při přípravě blokových kopolymerů 1,3-dienů se styrenem je přítomnost etherů nežádoucí, byly hledány způsoby přípravy 1,4-dilithiobutanu bez jejich použití.

Je znám způsob přípravy dilithioalkanů, spočívající v tom, že se v kulovém mlýně mele směs kovového lithia s dihalogenalkanem v přítomnosti uhlovodíkového rozpouštědla (USA 2 947 793). Nevýhodou tohoto způsobu je dlouhá reakční doba, počítaná na desítky hodin.

Je rovněž znám jiný způsob, při kterém se k disperzi lithia v uhlovodíku za refluxu přidává směs dihalogenalkanu s monohalogenalkanem v molárním poměru 3:1 až 1:4 (USA 3 886 089). Nevýhodou tohoto způsobu je vznik vedlejšího produktu, tj. roztoku monolithioalkanu, který se musí od nerozpustné směsi dilithioalkanu s chloridem lithným oddělovat.

Je proto snaha nalézt takový způsob přípravy 1,4-dilithiobutanu, který odstraňuje nebo podstatně snižuje nevýhody známých způsobů jeho přípravy za nepřítomnosti etherů, tj. především snížit dobu reakce a současně se vyhnout mletí reakční směsi v kulovém mlýně nebo nutnosti přidávat do reakční směsi monohalogenalkan.

Toho se dosahuje způsobem podle vynálezu, spočívajícím v tom, že se 1,4-dilithiobutan připraví reakcí 1,4-dichlorbutanu s lithiem tak, že 1,4-dichlorbutan reaguje s lithiem dispergovaným v aromatickém nebo nasyceném alifatickém uhlovodíku C_6 nebo C_7 , s výhodou v benzenu, přičemž velikost částic lithia je v rozmezí 40 až 100 μm , za stálého míchání a při reakční teplotě v rozmezí od bodu varu použitého uhlovodíku do teploty až o 20 $^\circ\text{C}$ nižší, s výhodou při teplotě 75 až 85 $^\circ\text{C}$. Je možné dávkovat 1,4-dichlorbutan postupně s výhodou až do dosažení stechiometrického poměru vůči lithiu.

Jako uhlovodík lze použít zejména benzen, toluen nebo heptan apod. Vysokých výtěžků se dosahuje zejména při použití benzenu. Je v principu možno použít jakéhokoliv uhlovodíku, neobsahujícího olefinické dvojnásobné vazby a majícího bod varu v rozmezí od 60 do 150 $^\circ\text{C}$.

Kovové lithium je rozptýleno v rozpou-

štědle jako disperze o velikosti částic pod 100 μm . S výhodou lze použít snadno dostupné disperze o velikosti částic 40 až 100 μm , ale z povahy reakce je zřejmé, že odpovídajícího účinku se dosáhne i při použití disperze s menšími částicemi.

Je známo, že příměs 0,5 až 2,0 % hmot. jiného alkalického kovu, jako je sodík, má příznivý vliv na urychlení reakce lithia s organickými halogenderiváty.

Inenzivní míchání reakční směsi je důležitou složkou zdárného uskutečnění reakce. Například lze použít nožové míchadlo při více než 3000 otáčkách/min. Tím se dosáhne vytvoření náležitého střížného napětí v reakční směsi.

Protože reakce mezi 1,4-dichlorbutanem a lithiem je exotermní, odvádí se reakční teplo kondenzací rozpouštědla ve zpětném chladiči nebo chlazení reakční nádoby. Závislost rychlosti reakce na teplotě je značná; lze říci, že pod určitou teplotou, která leží v rozmezí 20 až 30 $^\circ\text{C}$ pod bodem varu reakční směsi, reakce neprobíhá prakticky využitelnou rychlostí. Při použití benzenu jako rozpouštědla se tato kritická teplota pohybuje kolem 70 $^\circ\text{C}$.

Způsob přípravy 1,4-dilithiobutanu podle vynálezu je znázorněn následujícími příklady:

Příklad 1

Do 1 litrové baňky opatřené nožovým míchadlem, dávkovacím čerpadlem, zpětným chladičem a teploměrem bylo pod ochrannou argonovou atmosférou vpraveno 448 g disperze lithia v benzenu. Lithium podle analýzy obsahovalo 0,8 % hmot. sodíku. Celkové množství lithia v násadě činilo podle analýzy 2088 mmol, disperze měla velikost částic 40 až 100 μm . Reakční směs byla nejprve zahřáta na 75 $^\circ\text{C}$ v olejové lázni, pak byla lázeň odstavena a za intenzivního míchání bylo do reakční směsi během 50 min nadávkováno pomocí dávkovacího čerpadla 66,2 g (522 mmol) 1,4-dichlorbutanu. Během přídávky byla teplota reakční směsi udržována na 75 $^\circ\text{C}$ chlazením. Po ukončení přídávky byla reakční směs míchána ještě 10 min za současného zahřívání na 75 $^\circ\text{C}$. Celková reakční doba byla 1 h.

Produktem reakce byla suspenze 1,4-dilithiobutanu a chloridu lithného v benzenu, která vážila 506 g a podle titrace standardním roztokem HCl obsahovala 1032 mmol alkality, což ukazuje, že konverze 1,4-dichlorbutanu byla úplná. Po přídávku diethyletheru a allylbromidu k alikvotnímu vzorku před titrací standardním roztokem HCl vymizelo 80 % z této alkality, což odpovídá 80% výtěžku aktivního organokovu — 1,4-dilithiobutanu.

Příklad 2

K 515 g disperze lithia v benzenu, která ob-

sahovala 224 mmol lithia, bylo při teplotě 75,5 °C přidáno během dvanácti minut 7,1 g (54 mmol) 1,4-dichlorbutanu, přičemž ostatní podmínky byly shodné s postupem v příkladu 1. Celková doba reakce byla 22 min. Bylo získáno 514 g suspenze, která obsahovala 114 mmol alkality, což ukazuje na konverzi 100 %. Příklad ukazuje, že reakci lze provést při větším zředění rozpouštědlem.

Příklad 3

392 g disperze lithia v toluenu, která obsahovala 1880 mmol lithia a 59,7 g 1,4-dichlorbutanu bylo zpracováno jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že reakční teplota činila 90 °C a doba dávkování 1,4-dichlorbutanu byla 90 min. Celková doba reakce byla 100 min. Bylo získáno 446 g suspenze, která ob-

sahovala podle analýzy 1066 mmol alkality, což odpovídá konverzi lithia při reakci z 87 %. 21,6 % z této alkality tvořil aktivní organokov.

Příklad 4

290 g disperze lithia v heptanu, která obsahovala 900 mmol lithia a 28,6 g (225 mmol) 1,4-dichlorbutanu bylo zpracováno postupem popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že doba dávkování byla 15 min a teplota při reakci 98 °C (reflux). Celková doba reakce byla 25 min. Bylo získáno 335 g suspenze, která podle analýzy obsahovala 436 mmol alkality, což odpovídá 100% konverzi lithia při reakci. Z toho 23 % činil aktivní 1,4-dilithiobutan.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 1,4-dilithiobutanu reakcí 1,4-dichlorbutanu s lithiem, vyznačený tím, že 1,4-dichlorbutan reaguje s lithiem dispergovaným v aromatickém nebo nasyceném alifatickém uhlovodíku C₆ nebo C₇, s výhodou v benzenu, přičemž velikost částic lithia je v rozmezí 40 až 100 μm, za stálého míchání a při reakční teplotě v rozmezí od

bodu varu použitého uhlovodíku do teploty až o 20 °C nižší, s výhodou při teplotě 75 až 85 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se 1,4-dichlorbutan dává postupně, s výhodou až do dosažení stechiometrického poměru vůči lithiu.