



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215474

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 05 01 81

(21) (PV 68-81)

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 01 01 85

(51) Int. Cl.³

C 07 C 5/25

C 07 C 13/23

(75)

Autor vynálezu

ANTROPIUSOVÁ HELENA RNDr. CSc., HANUŠ VLADIMÍR RNDr. CSc.,
PRAHA, MACH KAREL RNDr. CSc., ROZTOKY U PRAHY, TUREČEK
FRANTIŠEK RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy konjugovaných dienů

Vynález se týká katalytického způsobu přípravy konjugovaných dienů z isomerních nekonjugovaných dienů účinkem derivátů titanocenu.

Způsob přípravy konjugovaných dienů spočívá v tom, že se na isomerní nekonjugované dieny působí katalysátorem tvořeným bis (η^5 -cyklopentadienyl)titanodichloridem $(C_5H_5)_2TiCl_2$ a lithiiumaluminiumhydridem $LiAlH_4$ v mol. poměru Ti : Al = 1 : 1 – 1 : 6 při teplotě 60–200 °C nebo (η^5 : η^5 -fulvalen)di- μ -hydrido-bis(η^5 -cyklopentadienyl)titanem při teplotě 140–200 °C, náčež se konjugovaný dien z reakční směsi izoluje, s výhodou destilací.

Vynález se týká katalytického způsobu přípravy konjugovaných dienu z isomerních nekonjugovaných dienu účinkem derivátů titanocenu.

Syntézy konjugovaných dienu jsou založeny na Wittigově reakci (A. Maercker: *Org. Reactions* 14, 270 /1965/), spojování alkenylů pomocí allylkuprátů (Posner G. H.: *Org. Reactions* 22, 253 /1975/), a na různých eliminačních reakcích (Von Brachel H., Bahr U.: *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie* Band 5/1c, Teil 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, /1970/). První způsob, ačkoliv byl použit ve farmaceutickém průmyslu (H. Pommer, Nürrenbach A.: *Pure Appl. Chem.* 43, 527 /1975/), není vhodný pro velkovýrobu pro relativně vysokou pracnost a náklady. Druhá metoda, ačkoliv je obecná, je omezena na laboratorní použití a metoda třetí není obecně použitelná a zpravidla neposkytuje vysoké výtěžky.

Konjugované dieny jsou výchozí surovinou četných syntéz, zejména Diels-Alderových adicí, jsou monomerní surovinou pro přípravu polyolefinů typu polybutadienového kaučuku a jsou oligomerizovatelné na lineární i cyklické dimery a trimery.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy konjugovaných dienu, spočívající v působení katalysátoru, tvořeného bis (η^5 -cyklopentadienyl)titanidichloridem (C_5H_5)₂TiCl₂ a lithiualuminiumhydridem LiAlH₄ v mol. poměru Ti : Al = 1 : 1–1 : 6, na isomerní nekonjugované dieny při teplotě 60–200 °C nebo v působení (η^5 : η^5 -fulvalen) di- η -hydrido-bis(η^5 -cyklopentadienyl)titanu na téže substráty při teplotě 140–200 °C a visolaci konjugovaného dienu destilací z reakční směsi při normálním nebo sníženém tlaku.

Isomerizační reakce dienu s katalysátorem (C_5H_5)₂TiCl₂ se provádí v atmosféře argonu nebo dusíku zpravidla za varu nekonjugovaného dienu. (C_5H_5)₂TiCl₂ se váže a dává bez jakýchkoliv omezení, stejné operace s LiAlH₄ je nutno provádět v suché atmosféře nebo na vzduchu, avšak po dobu kratší jedné minuty. (η^5 : η^5 -fulvalen)di- μ -hydrido-bis(η^5 -cyklopentadienyl)titan se nejlépe připraví redukcí (C_5H_5)₂-TiCl₂ lithiualuminiumhydridem v prostředí xylenů nebo mesitylenu (Antropiusová H., Dosedlová A., Hanuš V., Mach K.: *Transition Met. Chem.* v tisku), a tak získaný roztok této katalytické sloučeniny v aromatickém rozpouštědle lze použít k isomerizaci nekonjugovaného dienu v zatavené ampuli nebo tlakové nádobě. Podmínkou účinnosti katalysátorů je vysoká čistota nekonjugovaných dienu a zejména nepřítomnost kyslíkatých látek s aktivním vodíkem, jako jsou kyseliny, alkoholy, aldehydy, ketony, epoxidy, nenasycené ethery a podobně. Selektivita obou katalysátorů je prakticky totožná a volba katalysátoru se řídí kromě jiného i množstvím substrátu. Katalysátor (C_5H_5)₂TiCl₂ – LiAlH₄ je vhodný pro přípravu minimálně 20 cm³ dienu, při velkých množstvích je nutno zajistit účinný odvod tepla při probíhající isomerizaci, neboť reakce je exotermní. S fulvalenovým titanovým katalysátorem lze isomerisovat

jakkoli malé množství dienu, přičemž maximální množství není omezeno. Katalysátor deaktivují převážně výše uvedené nečistoty; u dienu vyčištěného kontaktem s fulvalenovým titanovým komplexem při teplotě do 120 °C lze dosáhnout jeho úplné konverze při molárním poměru katalysátor : dien = 1 : 10⁴.

Uvedené katalysátory isomerizují například 1,5-hexadien na 1,4-hexadien na 2,4-hexadien, 2,5-dimethyl-1,5-hexadien na 2,5-dimethyl-2,4-hexadien, 3-methyl-1,5-heptadien na 3-methyl-2,4-heptadien, 2-methyl-1,5-hexadien na 2-methyl-2,4-hexadien, 4-vinylcyklohexen na 3-ethyliden-cyklohexen a 1,7-oktadien na směs (1 : 2) 2,4-oktadienu a 3,5-oktadienu. Konverze původního uhlovodíku je vždy 100 % a uvedené produkty se získají v čistotě minimálně 98 %.

Všechny konjugované dieny se stanou tímto procesem cenově dostupnými, neboť výchozí látky jsou komerčně připravovány jednak kuplováním allylhalogenidů, resp. methallylhalogenidů hořčíkem, dehydratací diolů nebo katalyticky dimerizací butadienu (U.S. Patent 3,444,253 /1969/ a U.S. Patent 3,497,462 /1970/), resp. spojením butadienu s ethylenem (Alderson T.: U.S. Pat. 3,013,066 /1961/).

Všechny produkty lze využít jako monomery pro přípravu methylderivátů polybutadienu, jako dienové složky v Diels-Alderových syntézách a jako monomery pro katalytickou přípravu lineárních a cyklických dimerů a trimerů.

Vynález je dále objasněn na příkladech, aniž se tím jakkoliv omezuje.

Analýza uhlovodíků byla prováděna pomocí plynové chromatografie, spojené s hmotově-spektrometrickou detekcí (G. C. M. S.). Identifikace uhlovodíků byla provedena měřením ¹H a ¹³H NMR spekter, i. č. spekter a porovnáním fyzikálních konstant s údaji v literatuře.

Příklad 1

Do dvouhrdlé baňky opatřené magnetickým míchadlem a teploměrem se naváží ± 0,25 g (C_5H_5)₂TiCl₂ (1 mmol) a 0,15 g LiAlH₄ (4 mmol). Poté se v argonové atmosféře přidá 78 g 1,5-hexadienu (1 mol) a směs se za míchání vaří (60 až 64 °C) po dobu 10 hodin. Poté je produkt oddestilován za normálního tlaku (64 °C), čímž se získá 76 g směsi, složené podle plynové chromatické analýzy z 44 % E,E-2,4-hexadienu, 37 % E,Z-2,4-hexadienu, 17 % Z,Z-2,4-hexadienu a 2 % 1,4-hexadienu. Destilační zbytek je pod argonem zalit 20 ml směsí toluen-ethanol (2 : 1 obj.) a po odeznění vývoje vodíku je deaktivován vodou.

Příklad 2

4-Vinylcyklohexen je isomerisován stejným způsobem jako hexadien v příkladu 1, s tím rozdílem, že se reakční směs připravená z 0,25 g (C_5H_5)₂TiCl₂, 0,15 g LiAlH₄ a 108 g 4-vinylcyklohexenu vaří při 130 °C po dobu 2 hodin. Destilací za sníženého tlaku se obdrží 104 g produktu

skládajícího se z 99,5 % 3-ethylidencyklohexenu a 0,5 % 4-ethylidencyklohexenu. Katalysátor je deaktivován jako v příkladu 1.

Příklad 3

Příprava 0,033 M roztoku ($\eta^5 : \eta^5$ -fulvalen)-di- μ -hydrido-bis(cyklopentadienyltitan)u v benzenu:

0,25 g $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (1 mmol) a 0,15 g $LiAlH_4$ (4 mmol) ve směsi s 40 cm³ mesitylenu se zahřívá na 140 °C po dobu 1 hodiny v atmosféře argonu. Po ochlazení je zelený roztok žádaného produktu odlit od černého nerozpuštěného reakčního zbytku. Mesitylen je ve vakuu oddestilován a k šedivě zelenému zbytku je přidestilováno 33 cm³ benzenu. Světle zelený roztok byl odlit od zbytků černé sraženiny a rozdělen do ampulek po 3 cm³. Černá sraženina je na vzduchu samozápalná a při styku s vodou, a proto je deaktivována směsí toluen-etanol (2 : 1 obj.) za omezeného přístupu vzduchu.

Do vyevakuované ampule obsahující ($\eta^5 : \eta^5$ -fulvalen)di- μ -hydrido-bis(cyklopentadienyltitan) (0,1 mmol), obdržený odpařením 3 cm³ výše připraveného benzenového roztoku, je nadeštilován 2,5-dimethyl-1,5-hexadien (110 g) (1 mol) a ampule je odtavena. Po zahřátí na 180 °C po dobu 5 hodin a ochlazení na laboratorní teplotu je obsah ampule vydestilován při vakuu 10⁻² Torr do předlohy chlazené suchým ledem. Získalo se 106 g produktu skládajícího z 99,5 % 2,5-dimethyl-2,4-hexadienu a 0,5 % 2,5-dimethyl-1,4-hexadienu.

Příklad 4

Isomerisace 4-vinylcyklohexenu se provádí stejně jako v příkladu 3, s tím rozdílem, že se 108 g dienu zahřívá s 0,1 mmolem katalysátoru na 170 °C po dobu 4 hodin. Oddestilovaný produkt (104 g) obsahuje 99,5 % 3-ethylidencyklohexenu a 0,5 % 4-ethylidencyklohexenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy konjugovaných dienů, vyznačený tím, že se na isomerní nekonjugované dieny působí katalysátorem tvořeným bis(η^5 -cyklopentadienyl)titandichloridem $(C_5H_5)_2-TiCl_2$ a lithiumaluminiumhydridem $LiAlH_4$ v mol. poměru Ti : Al

= 1 : 1–1 : 6 při teplotě 60–200 °C nebo ($\eta^5 : \eta^5$ -fulvalen)di- μ -hydrido-bis(η^5 -cyklopentadienyltitan)em při teplotě 140–200 °C, načež se konjugovaný dien z reakční směsi izoluje, s výhodou destilací.