



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195534

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 11/00
C 07 F 7/22

/22/ Přihlášeno 04 10 77
/21/ /PV 6389-77/

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

NÁDVORNÍK MILAN ing. CSc., PARDUBICE, HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc.,
SEMTÍN, HANDLÍŘ KAREL ing., KLIKORKA JIŘÍ prof. dr. ing., PARDUBICE,
SKLENÁŘOVÁ EMA ing., SMĚŘICE, BOČEK VLADIMÍR dr. ing., POLOUČEK
EDUARD prom. chem., BRNO a MRAZ VLADISLAV dr. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby bis(trifenylstannyl)esteru kyseliny chromové

1

2

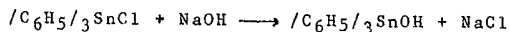
Vynález se týká způsobu výroby bis/trifenylstannyl/esteru kyseliny chromové obecného vzorce $[\text{C}_6\text{H}_5/\text{SnO}]_2\text{CrO}_2$.

Estery kyseliny chromové našly v posledních letech mimořádného významu pro hlavní složky průmyslově důležitých katalyzátorů pro polymerace olefinů, především pro výrobu nízkotlakého polyethylenů. Vedle čistě organických esterů kyseliny chromové, které jsou však v praxi obtížně použitelné pro svoji nízkou stabilitu, hořlavost a samozápalnost, a různé substituovaných silylesterů kyseliny chromové, z nichž největší význam má bis/trifenylsilylester, se začíná používat v praxi i substituovaných stannylesterů. Až dosud z nich nejvyššího ocenění jako složky katalyticky aktivního systému pro nízkotlakou polymeraci ethylenů se dostalo bis/trifenylstannyl/esteru kyseliny chromové /Pollukat T. J. aj.: US patent č. 3 876 554; US patent č. 3 884 832; US patent č. 3 928 304 a č. 3 941 761/. V uvedených patentech je popsána také příprava této sloučeniny, a to esterifikací trifenylistannanolu oxidem chromovým v prostředí vroucího dichlormetanu ve výtěžku asi 80 % teorie. Metoda má některé nevýhody. Jednak používá neúměrně velký nadbytek chromové složky /asi desateronásobek/, jednak je nutno reakční směs zahřívát a poté chladit.

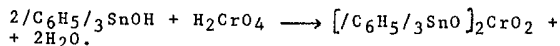
Způsob výroby bis/trifenylstannyl/esteru kyseliny chromové podle vynálezu uvedených nevýhod nemá, naopak má některé přednosti. Jednou z hlavních je, že se k výrobě jako surovina používá dostupnější a lacinější trifenylichlorstannan, chromové složky je

zapotřebí jen asi o 5 až 10 % více, než odpovídá stechiometrii reakce a celý proces probíhá snadno při teplotě místnosti. Vlastní chemická reakce je dvoustupňová a probíhá v jednom jednoduchém pracovním zařízení, jímž je nádoba opatřena míchadlem nebo umístěna v třepacím stroji, aby bylo umožněno intenzivní promíchání reakční směsi.

V prvním stupni probíhá hydrolyza trifenylichlorstannanu hydroxidem sodným v heterogenní dvousložkové soustavě voda - organické rozpouštědlo /chlorid uhličitý, chloroform aj./ podle vztahu



Vzniklý trifenylistannanol se neizoluje, neboť separace obou produktů hydrolyzy je dosažena automaticky volbou heterogenní rozpouštědlové soustavy. Vodná vrstva obsahující chlorid sodný a přebytečný hydroxid sodný se odustí, organická fáze obsahující trifenylistannanol po promytí čistou vodou se podrobí esterifikaci vodným roztokem kyseliny chromové v mírném přebytku oproti teorii /5 až 10 %/, podle vztahu



Reakce probíhá snadno při teplotě 10 až 40 °C, přičemž teplota není rozhodujícím faktorem. Celá operace je ukončena při teplotě 25 °C za cca 1 až 2 hodiny a produkt v podobě žluté sraženiny se pohodlně izoluje filtrací. Po promytí studeným petroleterem a vysušení při teplotě ne vyšší než 60 °C

se získá produkt čistoty víc než 98,5 %, v množství, které odpovídá nejméně 90 % teorie.

Výroba bis/trifenylstannyl/esteru kyseliny chromové je demonstrována příkladem.

P ř í k l a d

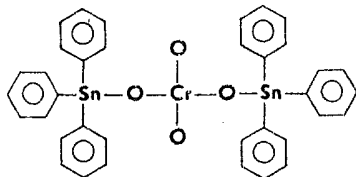
Roztok 10 g trifenylchlorstannanu /28 mmol/ v 200 ml chloroformu byl protřepán třikrát po 5 minutách celkem s 60 ml 1N hydroxidu sodného a potom třikrát s 50 ml destilované vody. Chloroformový roztok tri-

fenylstannanolu byl potom oddělen a po dobu 30 min třepán s roztokem 1,5 g oxidu chromového /15 mmol/ v 150 ml destilované vody na motorovém třepacím stroji umístěném v tmavé místnosti. Po ukončení reakce se obě vrstvy oddělí, chloroformová za vakua zahusťtí na malý objem a ochladí. Vypadnou žluté krystaly produktu v množství 10,4 g, tj. 92 % teorie.

Ve výtěžku okolo 90 % byl získán tentýž produkt reakcí, až na to, že chloroform byl nahrazen chloridem uhličitým, probíhala podle výše uvedeného příkladu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby bis/trifenylstannyl/esteru kyseliny chromové strukturního vzorce



vyznačený tím, že se při teplotě 10 až 40 °C za intenzivního míchání nejdříve uvede do reakce trifenylchlorstannan s dvou- až dvouapůlnásobným teoretickým množstvím hydroxidu sodného v heterogenní rozpouštědlové soustavě voda - chlorid uhličitý nebo voda - chloroform, vodná fáze se oddělí a vzniklý trifenylstannanol ve formě jeho roztoku v organické fázi se promyje vodou a potom přímo esterifikuje vodným roztokem kyseliny chromové v množství, které odpovídá 5 až 10% přebytku podle stechiometrie.