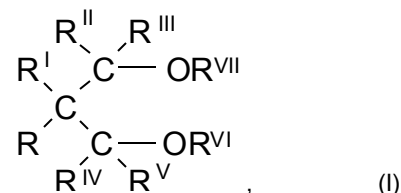


Изобретение относится к новому классу диэфиров и способу их получения.

Простые диэфиры, являющиеся предметом настоящего изобретения, можно использовать в качестве добавок в горючее (где они приводят к увеличению октанового числа), в качестве растворителей, в качестве агентов для образования комплексов ионов металлов, и при получении катализаторов Циглера-Натта, в качестве внешних доноров. Использование предложенных диэфиров позволяет повысить выход и стереорегулярность получаемых продуктов.

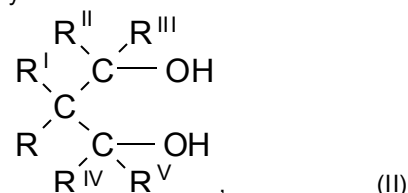
Простые диэфиры согласно изобретения имеют общую формулу I:



где R - одинаковы или различны и представляют собой H, C₁-C₁₈алкил линейный или разветвленный, C₁-C₁₈циклоалкил, C₁-C₁₈арил, C₁-C₁₈алкиларил или C₁-C₁₈арилалкил, при условии, что R и R^I оба не являются H, и когда R и R^I представляют собой алкильные радикалы они содержат 3 или более атомов углерода,

R^{VI} и R^{VII} одинаковы или различны и представляют собой C¹C¹⁸алкил линейный или разветвленный, C₁-C₁₈циклоалкил, C₁-C₁₈арил, C₁-C₁₈алкиларил или C₁-C₁₈арилалкил, два или более R^I-R^{VII} могут быть связаны с образованием циклической структуры, при условии, что исключаются диэфиры, в которых все R^{II}-R^V представляют собой водород, алкильные радикалы содержат 3 или более атомов углерода, а R, R^I, R^{VI} и R^{VII} все являются алкильными радикалами, как определено выше.

Новые простые диэфиры могут быть получены с помощью различных способов. В данном случае предлагается способ, включающий стадию взаимодействия диола формулы II:



с соединением формулы R^{VI}-X, или R^{VII}-X, или их смесью (где X = Cl, Br, I, C₆H₅-SO₃, n-CH₃C₆H₄-SO₃, CH₃SO₃), где R-R^V имеют значения указанные выше.

Примерами простых эфиров данного изобретения, является следующий перечень соединений:

2,2-дифенил-1,3-диметоксипропан,
2,2-дибензил-1,3-диметоксипропан,
2,2-бис(циклогексилметил)-1,3-диметоксипропан,
2-изопропил-2-циклогексилметил-1,3-диметоксипропан,
2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропан,
2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан,
2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропан,
2,2-дициклогексил-1,3-диметоксипропан.

Далее изобретение иллюстрируется примерами.

Для подтверждения полезности и преимуществ всех групп соединений формулы I, приведены примеры 12, 13, 14 и 15 и примеры сравнения 1 и 2 (табл. 1). В перечисленных примерах каталитические системы, содержащие диэфиры, подпадающие под определение настоящего изобретения, позволяют получить лучшие выход и стереорегулярность, в сравнении с известными каталитическими системами и системами из примеров для сравнения, упомянутых выше. В примерах для сравнения 1 и 2 полимеризацию проводили с диэфирами, выходящими за рамки объема настоящего изобретения (т.е. 2-диметоксизтан и 1,3-диметоксипропан). Первый был получен от Aldrich, второй является известным соединением и получен описанным методом. Примеры 7, 8, 9 и 10 касаются синтеза диэфиров, используемых при получении каталитических систем для полимеризации.

Способ получения твердого каталитического компонента и способ полимеризации (см. пример 11) является аналогичным как в случае диэфиров согласно настоящему изобретению, так и в случае известных простых полиэфиров.

Пример 1. Получение 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропана.

а) Получение диизобутилэтилмалоната.

В 250 мл колбу, снабженную мешалкой, холодильником, загрузочной воронкой, термометром и трубкой для подачи газов, загружают в потоке азота 100 г безводного этанола и 5 г (0,22 моль) Na. Когда растворение натрия заканчивается, подают 16 г (0,1 моль) диэтилмалоната и перемешивают при комнатной температуре в течение нескольких минут. Затем добавляют 28 г изобутилбромида (0,21 моль) и смесь подвергают дефлегмации при перемешивании в течение 6 ч.

Затем добавляют 7,5 г сухого этилата натрия (0,12 моль) и 14 г изобутил бромида (0,1 моль). Перемешивание и дефлегмацию продолжают еще в течение 8 ч.

Большую часть растворителя отгоняют при пониженном давлении (50 мм рт.ст.), а остаток экстрагируют 200 мл гексана. После отгонки гексанового раствора получают 15,5 г диизобутилэтилмалоната с т. кип. 145-146°C (20 мм рт.ст.). Этот продукт, далее, подвергли анализу на чистоту с помощью газовой хроматографии (площадь основного пика) (97,5%), что согласуется с пробой диизобутилэтилмалоната, полученного в соответствии с описанием, приведенным Бенгли и Перкиным. в 1. Chem. Soc., 73,61.

в) Получение 2,2-диизобутил-1,3-пропандиола.

В тот же аппарат, чтоб был описан выше в а), вводят в потоке азота 100 мл диэтилового простого эфира и 3 г LiAlH_4 (0,079 моль).

Затем по каплям в течение 1 ч при одновременном энергичном перемешивании добавляют 15,5 г диизобутилэтилмалоната из а) и смесь подвергают дефлегмации в течение 30 мин.

Далее реакционную смесь выливают в сосуд, содержащий 100 г льда, подкисленной HCl и экстрагируют 3 порциями по 100 мл этилового простого эфира.

Простой эфир выпаривают и получают 10 г сырого материала, который после кристаллизации из гексана дает 8,5 г 2,2-диизобутил-1,3-пропандиола с т. пл. 75-77°C, а элементный анализ дает $\text{C} = 70,3\%$ и $\text{H} = 12,6\%$.

Теоретическое значение для $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$ составляет $\text{C} = 70,21\%$ и $\text{H} = 12,7\%$.

с) Получение 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропана.

В тот же аппарат, что был описан выше в а), подают в атмосфере азота 8,5 г (0,06 моль) 2,2-диизобутил-1,3-пропандиола, 200 мл диоксана и 15,4 г (0,136 моль) трет-бутилата калия.

Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем по каплям добавляют 20 г CH_3I (0,14 моль). Во время этой процедуры температура поднимается спонтанно до 50°C.

Спустя 2 ч добавляют дополнительное количество трет-бутилата калия (154 г, 0,136 моль) и CH_3I (20 г, 0,14 моль) и смесь подвергают рефлексу в течение 1 ч. Реакционную массу фильтруют и фильтрат отгоняют при пониженном давлении. Среди других продуктов получают 7,4 г (34,3%) 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропана, имеющего т. кип. 100-101°C (22 мм рт.ст.), чистота которого, определенная с помощью газовой ГЖХ хроматографии, составила 99% (площадь хроматографических пиков), n_D^{20} 1,4337. Элем. анализ $\text{C} 72,05\%$; $\text{H} 13,2\%$.

^1H -ЯМР (300 МГц. CDCl_3 . TMS а качестве внутреннего стандарта): сигналы в 0,89 м.д., дублет 12H; 1.21 м.д. дублет 4H; 1,68 м.д., мультиплет 2H; 3,16 м.д. синглет 4H; 3,26 м.д.. синглет 6H.

Используя процедуры из а), в) и с) получали следующие соединения:

1) 2-Метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, выход 10,1%; $n_D^{20} = 1,4209$, т. кип. 160-167°C (760 мм рт.ст.), Элем. анализ: $\text{C} 67,32\%$; $\text{H} 12,35\%$.

2) 2,2-Дибензил-1,3-диметоксипропан; выход 47,7%. Элем. анализ: $\text{C} 79,95\%$; $\text{H} 8,35\%$. Т. точки летучести 105°C (из петролейного эфира).

3) 2,2-Диизобутил-1,3-дибутоксипропан; выход 23,5%. Элем. анализ: $\text{C} 76,08\%$; $\text{H} 13,52\%$; $n_D^{20} = 1,43378$, т. кип. 115-117°C (1 мм рт.ст.).

4) 2,2-Диизобутил-1,3-диэтоксипропан;

выход 28,3. Элем. анализ: $\text{C} 73,60\%$; $\text{H} 13,25\%$;

$n_D^{20} = 1,4302$, т. кип. 118-120°C (20 мм рт.ст.).

Пример 2.

Получение 2,2-бис(циклогексилметил)-1,3 диметоксипропана гидрогенизацией 2,2-дибензил-1,3-диметоксипропана, полученного в примере 1.

В автоклав, изготовленный из нержавеющей стали, снабженный анкерной системой перемешивания, подают 5,8 г (0,02 моль) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$.

полученного в соответствии с примером 1, 100 мл н-гексана и 10 г никеля Ренея. промытого дакантированием 3 порциями по 50 cm^3 безводного этанола. а затем 3 порциями 50 cm^3 гексана.

В автоклаве создают давление 17 атм с помощью водорода и нагревают содержимое до 135°C (внутренняя температура) на 8 ч при перемешивании.

После охлаждения реакционную смесь фильтруют, отделяя катализатор, выпаривают в вакууме, чтобы получить в результате 5,9 г (97,5%) бесцветного масла с чистотой 99%; $n_D^{20} = 1,4790$. Единственным обнаруженным соединением при помощи тонкослойной хроматографии (ТСХ) было 2,2-бис(циклогексил, метил)-1,3-диметоксипропан. Элем. анализ: $\text{C} 76,51\%$; $\text{H} 12,40\%$.

^1H -ЯМР (300 МГц. CDCl_3 . TMS в качестве внутреннего стандарта).

Были получены сигналы в:

0,96 м.д., мультиплет 4H; 1,18 м.д., мультиплет 12H; 1,63 м.д., мультиплет 10H; 3,15 м.д., синглет 4H; 3,27 м.д., синглет 6H.

Пример 3. Получение 2,2-дифенил-1,3-диметоксипропана.

а) Получение 2,2-дифенил-1,3-пропандиола.

В тот же аппарат, что был описан в примере 1(а), загружают 10,6 г (0,054 моль) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHO}$ (Fluca), 4,03 г (0,028 моль) K_2CO_3 . 10 cm^3 воды, 13,2 мл безводного формальдегида в концентрации 40% (0,176 моль) и 35 мл этанола с чистотой 99%.

Смесь перемешивают и подвергают рефлюксу в течение 6 ч, охлаждают и разбавляют 200 мл воды. Образованный таким образом осадок фильтруют, промывают водой и кристаллизуют из бензола, чтобы получить 9,6 г 2,2-дифенил-1,3-пропандиола ст. пл. 102-104°C.

в) Получение 2,2-дифенил-1,3-диметоксипропана.

В тот же аппарат, что описан в а), загружают 9,6 г 2,2-дифенил-1,3-пропандиола, растворенного в 400 мл безводного, тетрагидрофурана, и перемешивают в атмосфере азота с 3,8 г NaH (55% NaH, диспергированный в вазелиновом масле) до тех пор, пока не прекратится выделение азота. В течение 20 мин добавляют 9,6 мл CH_3I и перемешивание продолжают в течение 2 ч. Большую часть ТГФ отгоняют: затем продукт разбавляют водой (200 мл) и экстрагируют двумя порциями по 50 мл диэтилового простого эфира. Экстракт простого эфира дает в результате вакуумной отгонки 3,5 г (28,3%) 2,2-дифенил-1,3-диметоксипропана, имеющего температуру кипения в 188-190°C (20 мм рт.ст.), который был однороден согласно ТСХ-хроматографии и который имел n_D^{20} 1,5558. Элементный анализ: С 79,95%; Н 7,95%.

В соответствии с той же процедурой, что была описана выше в а) и в), получают следующие соединения, исходя соответственно из гексагидробензолальдегида и норборнан-2-карбоксальдегида.

А) 1,1-диметоксиметилциклогексан; выход 25,1%. Элем. анализ: С 70,75%, Н

11,97%; т. кип. 97-98°C (22 мм рт.ст.): n_D^{20} 1,4487. ^1H -ЯМР (3,00 МГц, CDCl_3 , ТМС в качестве внутреннего стандарта): сигналы в:

1,36 м.д., мультиплет 10Н; 3,20 м.д., синглет 4Н; 3,29 м.д., синглет 6Н.

В) (+)- 2,2-Диметоксиметилнорборнан, выход 22,8%. Эл. анализ: С 71,85%; Н 22,8%. Температура точки кипения 106-108°C (22 мм рт.ст.): n_D^{20} 1,4659 сигналы в:

0,72 м.д., дублет 1Н; 1,14 м.д.; дублет 1Н; 1,06 м.д., мультиплет 1Н; 1,34 м.д., мультиплет 2Н; 1,51 м.д., мультиплет 3Н; 1,97 м.д., синглет (широкий) 1Н; 2,15 м.д. синглет (широкий) 1Н; 3,06 м.д., система АВ 1Н; 3,14 м.д. система АВ 1Н; 3,33 ч/млн. миллион, система АВ 1Н; 3,36 м.д. система АВ 1Н; 3,29 м.д. мультиплет 6Н.

Пример 4. Получение 2,2,4-Триметил-1,3-диметоксипентана.

В колбу вместимостью 2 л, снабженную мешалкой, холодильником, загрузочной воронкой. термометром и трубкой для введения газов, загружают в потоке азота:

29,2 г (0,2 моль) 2,2,4-триметил-1,3-пропандиола, 600 мл диоксана и 10 г (0,2 моль) NaH 50%-ной концентрации в вазелиновом масле. Содержимое перемешивают до тех пор, пока не прекратится выделение газа: затем нагревают до 80°C и по каплям добавляют 18 мл CH_3I (0,28 моль). Через 2 ч добавляют 10 г NaH 50%-ной концентрации (0,2 моль) в вазелиновом масле и 40 см³ CH_3I (0,62 моль).

После дефлегмации в течение 8 ч реакционную смесь разбавляют 1,5 л воды и экстрагируют 3 порциями гексана (по 100 мл каждая).

Экстракт промывают водой и сушат, отгоняют под вакуумом, в результате чего получают 22,5 г (64,5%). 2,2,4-триметил-1,3-диметоксипентана, имеющего т. кип. 105°C/70 мм рт.ст. чистота которого (площади пиков), определяемая с помощью ГЖХ, составляла 98,6%, а n_D^{20} 1,4227.

Элем. анализ С 69,20%; Н 12,92%.

^1H -ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , ТМС в качестве внутреннего стандарта) Сигналы в:

1,5 м.д., мультиплет 12Н; 3,7 м.д., мультиплет 3Н; 4,1 м.д., мультиплет 6Н.

Пример 5. Получение 2-изопентил-2-изопропил-1,3-диметоксипропана.

а) Получение изопентилиденизопентанала.

50 г изопентанала подвергают взаимодействию в соответствии с процедурами, описанными в DRP 643341 (1993, И. Г. Фарб) и DRP 544 192 (1933, И. Г. Фарб).

Получают 27 г 2-изопентилиденизопентанала, имеющего т. пл. 98-102°C/20 мм рт.ст.

в) Получение 2-изопентилизопентанала.

В соответствии со способом гидрогенизации, описанными Дж. В. Брауном и Г. Манцем, Вег., 1969, 67(1934), исходя из 27 г 2-изопентилиденизопентанала, получают 27 г сырого материала, который не анализировали. Измерение, поглощения водорода согласовываются с описанной реакцией.

с) Получение 2-изопропил-2-изопентил-1,3-пропандиола.

В тот же аппарат, что был описан в примере 1 а), загружают 27 г сырого альдегида из предыдущей стадии в), 16 г K_2CO_3 , 200 мл 99% чистого этанола и 52 мл безводного CH_2O 40%-ной концентрации и смесь поддерживают при температуре дефлегмации при перемешивании в течение 4 ч. Затем реакционную смесь разбавляют 1 мл воды, экстрагируют двумя порциями по 250 мл простого эфира. Простой эфир выпаривают, а экстракт простого эфира сушат и отгоняют при пониженном давлении, в результате чего получают среди других соединений 9 г 2-изопропил-2-изопентил-1,3-пропандиола, имеющего температуру кипения 165°C/20 мм рт.ст., который согласно ТСХ, был однородным. Этот материал используют в следующей реакции без какого-либо анализа.

д) Получение 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана.

В аппарат из примера 1 а) в атмосфере азота загружают 9 г сырого материала со стадии с), 200 см³ диоксана и 15 г $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ (трет-бутилат калия) и перемешивают в течение примерно 30 мин. Затем в течение 1 ч подают 10 мл CH_3I и содержимое подвергают рефлюксу в течение 5 ч. Реакционную смесь разбавляют 1 л воды и экстрагируют диэтиловым простым эфиром. Простой эфир выпаривают и эфирный экстракт сушат и отгоняют при пониженном давлении. Среди других соединений получают 7,3 г (14,5%) 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана, имеющего т. кип. 130-133°C/35 мм рт.ст., чистота которого (площади пиков) составляет 98% (определяют с использованием газовой хроматографии). Элем. анализ: С 72,25%; Н 13,32%; n_D^{20} 1,4365.

^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , ТМС в качестве внутреннего стандарта), сигналы в:

0,87 м.д. дублет 6Н; 8,89 м.д. дублет 6 Н; 1,11 м.д. мультиплет 2Н; 1,28 м.д. мультиплет 2Н; 1,42 м.д., мультиплет 1Н; 1,76 м.д., мультиплет 1Н; 3,23 м.д., синглет 2Н; 3,24 м.д., синглет 2Н.

Пример 6, иллюстрирующий использование соединения согласно изобретению.

В колбу, вместимостью 500 мл загружают при перемешивании 60 мл н-гептана и 67 мл тетра-н-бутоксититана и нагревают до 45°C. В течение 3 ч постепенно подают раствор $AlEt_2Cl$ (44,8 мл) в н-гептане (108 мл).

Температуру поднимают до 60°C за 1 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры.

Твердое вещество отделяют и промывают четыре раза с использованием порций гептана по 100 мл, а затем сушат под вакуумом.

В колбу загружают 8,1 г этого твердого вещества вместе с 20,3 ммоль тетрахлорида титана, 20,3 мл толуола и 20,3 ммоль 2,2-ди-изобутил-1,3-диметоксипропана и нагревают при 60°C 1 ч, а затем при 100°C 4 ч. Реакционную смесь затем охлаждают до комнатной температуры, твердый продукт отделяют, промывают н-гептаном до тех пор, пока не исчезнут ионы хлора в фильтрате, затем сушат в печи в атмосфере азота.

В 120 мл автоклав, снабженный магнитной мешалкой, подают после сушки в атмосфере азота 250 мг $AlEt_2Cl$, 12,4 мл твердого вещества, полученного выше, и 80 мл жидкого пропилена, и все это нагревают до 60°C, которую поддерживают в течение 1 ч при перемешивании. Избыток непрореагировавшего пропилена выгружают и получают 16,9 г полипропилена с изотактическим индексом 96,8% (экстрагирование н-гептаном, кипящим в течение 4 ч).

Пример 7. Получение 2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропана.

а) Получение диэтилового эфира 2-изопропил-2-циклогексилмалоновой кислоты.

В колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, холодильником, загрузочной воронкой, термометром и трубкой для введения газов, загружают 100 мл п-ксилола и 5 г (0,1 моль) гидрида натрия (55%-ная дисперсия гидрида натрия в вазелиновом масле) в токе азота.

После завершения растворения гидрида натрия вводят 20,2 г (0,1 моль) диэтилового эфира изопропилмалоновой кислоты (полученного по методу Conrad, Ann. 204, 144) и перемешивают при комнатной температуре несколько минут. Затем в течение 30 мин добавляют 40 г (0,24 моль) гексилбромида. Смесь нагревают с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 ч.

После охлаждения раствор нейтрализуют, используя 10%-ную водную серную кислоту.

Дистиллированный раствор п-ксилола дает 10,5 г диэтилового эфира 2-изопропил-2-циклогексилмалоновой кислоты, имеющей т. кип. 120-125°C/1 мм рт.ст.

в) Получение 2-изопропил-2-циклогексилпропандиола.

В тот же аппарат, как описано в пункте а) выше, вводят 10,5 г диэтилового эфира 2-изопропил-2-циклогексилмалоновой кислоты, растворенного в диэтиловом эфире, и 3 г (0,08 моль) алюмогидрата лития в потоке азота. После добавления некоторого количества воды выпаренная органическая фаза дает 7,5 г неочищенного материала.

с) Получение 2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропана.

В тот же аппарат, описанный в пункте а), вводят неочищенный материал, полученный в пункте в), 200 мл диоксана и затем при перемешивании 28,2 г (0,21 моль) йодистого метила. Через 2 ч добавляют дополнительное количество трет-бутилата калия (20 г, 0,17 моль) и затем йодистый метил (28,2 мг, 0,2 моль).

Реакционную массу фильтруют и фильтрат дистиллируют при пониженном давлении. Среди других продуктов получают 3 г 2-изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропана, имеющего т. кип. 150°C/15 мм рт.ст., который согласно газовой тонкослойной хроматографии однороден. Данные элементного анализа следующие:

С 73,51% (вычислено 73,62%)

Н 12,52% (вычислено 12,35%)

Пример 8. Получение 2,3-дициклопентил-1,3-диметоксипропана.

а) Получение диэтилового эфира 2-циклопентилмалоновой кислоты.

В тот же аппарат, что описан в примере 7, пункт а), вводят 240 г (1,5 моль) диэтилового эфира малоновой кислоты и 1000 мл безводного этанола и затем при перемешивании добавляют 36 г (1,44 моль) натрия. После завершения растворения натрия вводят 250 г бромистого циклопентила и смесь нагревают с обратным холодильником 4 ч.

Этанол испаряют и добавляют некоторое количество воды. Продукт реакции экстрагируют петролейным эфиром. Затем петролейный эфир испаряют и отгоняют неочищенный материал. Получают 270 г диэтилового эфира циклопентилмалоновой кислоты, имеющего точку кипения 120°C/1,0 мм рт.ст.

в) Получение диэтилового эфира 2,2-дициклопентилмалоновой кислоты.

В тот же аппарат, как описано в примере 7, пункт а), вводят 228 г диэтилового эфира циклопентилмалоновой кислоты, полученного в пункте а) выше, и 1000 мл безводного ксилола. В течение 30 мин добавляют 35 г гидрида натрия (80%-ная дисперсия гидрида натрия в вазелиновом масле) при перемешивании и поддержании температуры при 80-90°C. Затем температуру повышают до 135°C и добавляют 180 г бромистого циклопентила. Смесь непрерывно перемешивают 3 ч. Затем последовательно добавляют дополнительное количество 10 г гидрида натрия и бромистого циклопентила (60 г, 0,4 моль). После охлаждения вводят некоторое количество воды, затем органическую фазу отделяют, промывают водой, в завершение сушат и получают 300 г продукта.

с) Получение 2,2-дициклопентил-1,3-пропандиола.

В колбу, вместимостью 5 л, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, вводят 45 г (1,2 моль) алюмогидрата лития и 2000 мл безводного этилового эфира. В течение 1 ч (по каплям вводят продукт, полученный в пункте а) выше, растворенный в 300 мл этилового эфира. После охлаждения раствор нейтрализуют, используя хлористо-водородную кислоту 20%-ной концентрации в воде.

Реакционную смесь отделяют от эфирной фазы, сушат, затем разбавляют 500 мл петролейного эфира. Раствор охлаждают. Образовавшийся при этом осадок отфильтровывают, промывают петролейным эфиром и сушат в вакууме. Получают 150 г 2,2-дициклопентил-1,3-пропандиола.

д) Получение 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропана.

В колбу вместимостью 2 л, оборудованную мешалкой, холодильником, термометром и трубопроводом для подведения газов, загружают. 133 г 2,2-дициклопентил-1,3-пропандиола, полученного в пункте с) выше, 500 мл диметилсульфоксида и 60 г гидроксида натрия, измельченной.

Температуру повышают до 35°C и при перемешивании барботируют хлористый метил. Через 2 ч добавляют дополнительное количество 30 г (0,75 моль) гидроксида натрия. Снова в течение 3 ч барботируют хлористый метил. Затем раствор фильтруют и органическую фазу экстрагируют петролейным эфиром. Экстракт промывают водой, 2%-ным водным раствором перманганата калия, сушат, отгоняют в вакууме и получают 120 г 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропана, имеющего т. кип. 150-152°C/1 мм рт.ст., чистота которого была 99% согласно тонкослойной газовой хроматографии.

С 74,8% (вычислено 74,95%)

Н 11,8% (вычислено, 11,74%)

Пример 9. Получение 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропана.

а) Получение диэтилового эфира 2-изопропил-2-циклопентилмалоновой кислоты.

В тот же аппарат, что описан в примере 7, пункт а), загружают 20,2 г (0,1 моль) диэтилового эфира 2-изопропилмалоновой кислоты, 100 мл п-ксилола и 5 г (0,1 моль) гидроксида натрия в виде 50%-ной дисперсии 15 в вазелиновом масле и далее добавляют 16 г (0,1 моль) бромистого циклопентила.

Аналогичным образом, описанным в примере 7, пункт а), получают 15 г диэтилового эфира 2-изопропил-2-циклопентил-20 лаповой кислоты с т. кип. 115-120°C/1 мм рт.ст.

в) Получение диэтилового эфира 2-изопропил-2-циклопентилпропандиола.

В такой же аппарат, как описано в примере 7, пункт а), загружают диэтиловый эфир 2-изопропил-2-циклопентилмалоновой кислоты, полученного в пункте а), выше, и 8 г (0,21 моль) алюмогидрида лития.

Методом, аналогичным описанному в примере 7, пункт в), получают 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропандирл.

с) Получение 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропана.

В тот же аппарат, описанный в примере 7, пункт а), к реакционному продукту, полученному в пункте а), добавляют трет-бутилат калия (20 г, 0,17 моль) и затем 50 г йодистого метила. Способом, аналогичным описанному в примере 7, пункт с), получают 5,4 г 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропана с т. кип. 125-130°C/15 мм рт.ст., который согласно тонкослойной газовой хроматографии был однородный. Элементный анализ был следующий:

С 72,65% (вычислено 72,84%).

Н 12,3% (вычислено 12,2%).

Пример 10. Получение 2-изопропил-2-изобутил-1,3-диметоксипропана.

а) Получение диэтилового эфира 2-изопропил-2-изобутилмалоновой кислоты.

В такой же аппарат, как описано в примере 7, пункта а), загружают 20,2 г (0,1 моль) диэтилового эфира 2-изопропилмалоновой кислоты, 100 мл толуола и 2,5 г (0,1 моль) гидроксида натрия (80%-ная дисперсия гидроксида натрия в вазелиновом масле) и затем добавляют 14 г (0,13 моль) бромистого изобутила.

Способом, аналогичным описанному в примере 7, пункт а), получают 15 г диэтилового эфира 2-изопропил-2-изобутил-малоновой кислоты с т. кип. 112-155°C/1 мм рт.ст.

в) Получение 2-изопропил-2-изобутилпропандиола.

В такой же аппарат, как описано в примере 7, пункт а); загружают диэтиловый эфир 2-изопропил-2-изобутилмалоновой кислоты, полученный в пункте а), и 10 г (0,27 моль) алюмогидрата лития.

Методом, аналогичным описанному в примере 7, пункт в), получают 2-изопропил-2-изобутилпропандиол.

с) Получение 2-изопропил-2-изобутил-1,3-диметоксипропана.

В такой же аппарат, как описано в примере 7, пункт а), к продукту реакции, полученному в пункте в), добавляют трет-бутилат калия (30 г, 0,25 моль) и затем 50 г йодистого метила в диоксане. Способом, аналогичным описанному в примере 7, пункт с), получают 10 г 2-изопропил-2-изобутил-1,3-диметоксипропана с т. кип. 120-125°C/1 мм рт.ст., который согласно тонкослойной газовой хроматографии был однородным.

Элементный анализ был следующим:

С 71,1% (вычислено 71,23%)

Н 13,0% (вычислено 12,95%)

Пример 11. Получение твердого компонента катализатора.

В реактор емкостью 500 мл, снабженный фильтрующий пластиной на днище, вводят.

225 мл четыреххлористого титана при 0°C перемешивают в течение 15 мин и добавляют 10,1 г (54 ммоль). $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ в форме микросфер, полученного по примеру 1.

По завершении добавления температуру повышают до 40°C и вводят 9 ммоль диизобутилфталата. Затем температуру повышают до 100°C в течение 1 ч и смесь оставляют для продолжения реакции на 2 ч. Избыток четыреххлористого титана удаляют фильтрацией.

Затем добавляют 200 мл четыреххлористого титана и содержимое реактора нагревают при 120°C в течение 1 ч при перемешивании. Смесь фильтруют и твердое вещество промывают н-гептаном при 60°C до тех пор, пока ионы хлора не обнаруживаются более в фильтрате.

Полимеризация

В 2000 мл автоклав из нержавеющей стали, снабженный стационарной мешалкой, вводят при 25°C в потоке пропилена 100 мл н-гептана, 5 ммоль этилата алюминия, 30 мг каталитического компонента и 1 ммоль эфирного соединения, представленного в таблице. Автоклав закрывают. После установления давления в 1 атм вводят 0,2 атм водорода и содержимое автоклава нагревают при 70°C, подавая пропилен до создания общего давления 7 атм. Полимеризацию проводят 2 ч. В течение этого времени поступление мономера было непрерывным. Полимер выделяют фильтрацией в конце реакционного периода и сушат в вакууме. Остаточную часть полимера в фильтрате выделяют осаждением метанолом, сушат в вакууме и принимают в расчет при определении общего выхода с остатком, экстрагируемым н-гептаном.

Использованные эфирные доноры, результаты полимеризации (выход и общий показатель стереорегулярности II) и характеристическая вязкость полученного полимера представлены в таблице.

Таблица

Пример	Эфирные доноры	Выход	Сtereo-регулярн. (I.I.)	Характ. вязкость
12	2-Изопропил-2-изобутил-1,3-диметокси-пропан	10500	97,8	1,40
13	2-Изопропил-2-циклогексил-1,3-диметоксипропан	11100	98,5	1,64
14	2-Изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан	10000	98,2	1:50
15	2,2-Дициклопентил-1,3-диметоксипропан	8600	98,6	1:58
Сравн. пр.1	1,3-Диметоксипропан	210	62,8	1,33
Сравн. пр.2	1,2-Диметоксизган	700	70,2	-