
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8005323**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van
1,1-dihalogeen-4-methyl-1,3-pentadiënen.**
- ⑤1 Int.Cl⁸: C07C21/073.
- ⑦1 Aanvrager: Stauffer Chemical Company te Westport, Connecticut, Ver. St. v.
Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8005323.
- ②2 Ingediend 24 september 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 24 september 1979, 24 september 1979, 11 april 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 78126 , 78127 , 139615 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 26 maart 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze ter bereiding van 1,1-dihalogeen-4-methyl-1,3-pentadiënen.

De uitvinding heeft betrekking op de bereiding van 1,1-dihalogeen-4-methyl-1,3-pentadiënen, die belangrijke tussenprodukten zijn in een bekende werkwijze ter bereiding van bepaalde pyrethroïde insecticiden. Onder de naam "pyrethroïde" worden gewoonlijk zowel in 5 de natuur voorkomende als synthetische derivaten van cyclopropaan-carbonzuur bedoeld. Dergelijke verbindingen zijn sinds vele jaren bekend als insecticiden met een breed spectrum. Zij trekken bijzondere aandacht in de techniek van de insecticiden, aangezien zij ondanks hun hoge bestrijdingsactiviteit van insecten, een lage toxiciteit ten opzich- 10 te van warmbloedigen bezitten en snel na toediening ontleden, waardoor ophoping van schadelijke resten in de grond of in plantenweefsels wordt vermeden.

Een van de meest succesvolle pyrethroïden is 3-fenoxybenzyl-2-(β,β -dichloorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropaan-carboxylaat, als 15 eerste vermeld door Elliott e.a. Nature, 244, 465 - 457 (1973); ibid, 246, 169 - 170 (1973). Deze verbindingen en andere in structuur soortgelijke verbindingen hebben een uitstekende combinatie van insecticide eigenschappen, in het bijzonder bezitten zij een ongewoon hoge activiteit. Sinds de ontdekking van deze groep verbindingen heeft men veel 20 verder onderzoek verricht om economische werkwijzen ter bereiding daarvan te ontwikkelen.

Het voorloper ethyl-2-(β,β -dichloorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropaan-carboxylaat werd eerst bereid volgens een methode die al bekend was vóór de ontdekking van Elliott e.a. Deze werkwijze wordt 25 toegeschreven aan Farkas e.a., Coll, Szech. Chem. Comm. 24, 2230 (1959) en betreft de condensatie van chloral met hetzij isobutenylmagnesiumbromide of isobutyleen, waarbij met de laatste een vrije radicaalkatalysator wordt toegepast, ter vorming van een mengsel van pentenolen. De pentenolen worden dan volgens reactieschema A van het formuléblad verder 30 omgezet.

De verkregen verbinding wordt daarna door esteruitwisseling omgezet in het pyrethroïde van Elliott e.a.

De totale omzetting van isobutyleen tot 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadiëen, het sleuteltussenprodukt in het voornoemde

8005323

reactieschema A, wordt als minder dan 40% opgegeven. Verder wordt voor elke kilogram gevormd 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien meer dan 1 kg zinkstof verbruikt. Het is aldus duidelijk dat het zeer gewenst is een meer praktische en economische produktiemethode voor het dieen te vinden.

Er zijn een aantal methoden ontwikkeld om het dieen door een directe synthese te vormen. Een dergelijke methode, gebaseerd op de additie van trichlooretheen aan isobutyleen, wordt beschreven in Hewertson et al, Duitse Offenlegungsschrift 2.629.868 (1977); Chemical Abstracts, 86, 15188s (1977). Deze methode betreft 2 trappen: In de eerste trap vindt in een hete buis een reactie plaats tussen de uitgangsmaterialen met een vrije radicaal-inleider onder vorming van het 1,4-dieen, gevolgd door een zuur-gekatalyseerde omlegging tot het 1,3-dieen in de tweede trap. Een andere methode, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.056.754 (1977) betreft oxydatieve koppeling van isobutyleen met binylideenchloride in aanwezigheid van palladium-acetaat. Het volgens deze werkwijze verkregen produkt is een mengsel van de 1,3- en 1,4-dieen-isomeren tezamen met niet-gechloreerde diënen.

Andere methoden betreffen de vorming van hetzij de onverzadigde dieen-voorloper of een voorloper die een enkele dubbele band bevat, gevolgd door dehydrohalogenering, dehydratatie of beide, onder vorming van het dieen. In het Amerikaanse octrooischrift 4.018.838 (1977) wordt een vereenvoudigde versie van het Farkas e.a.-proces als boven beschreven, aangegeven, waarin het trichloorpentenol rechtstreeks in reactie wordt gebracht met zinkpoeder in ijsazijnzuur onder vorming van het dieen. Kay e.a. Duits Offenlegungsschrift 2.657.148 (1977), Chemical Abstracts, 87, 9265p (1977) beschrijven de elektrochemische reductie van het trichloorpentenol in zwavelzuur opgelost in methanol. Een soortgelijke werkwijze wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.022.672 (1977). Het Amerikaanse octrooischrift 4.081.088 (1978) beschrijft de vorming van het 1,1-dihalogeen-4-methyl-1-penteen-3-on door condensatie van een vinylideenhalogenide en een isobutylnylhalogenide in aanwezigheid van een Lewis-zuur, gevolgd door reductie van het keton tot de alcohol met aluminiumisopropoxyde en isopropanol en dehydratering van de alcohol tot het dieen onder toepassing van een geactiveerde klei. Een soortgelijke werkwijze wordt vermeld in het Britse

8005323

octrooischrift 1.493.228 (1977), waarin de reductie wordt uitgevoerd met een alkalimetaalboriumhydride. In het Amerikaanse octrooischrift 4.070.404 (1979) wordt de condensatie van 3-methyl-1-buteen met een koolstoftetrahalogenide beschreven, gevolgd door de base-ingeleide dehydrohalogenering van het verkregen 1,1,1,3-tetrahalogeen-4-methylpentaan ter vorming van het dieen. Alkalimetaalhydroxyden worden als voorkeursbasen voor de dehydrohalogenering aangegeven, waarbij één equivalent op elke mol verwijderd hydrohalogenide wordt toegepast. Het produkt wordt gekarakteriseerd door lage opbrengsten en een aanzienlijke nevenproduktvorming.

De dehydrohalogenering is tevens beschreven in het Belgische octrooischrift 842.180 (1976), waarin een equivalent van een tertiair amine wordt toegepast op elke mol verwijderd hydrohalogenide. Dehydrohalogenering gecombineerd met dehydratatie is beschreven in het Britse octrooischrift 1.494.817 (1977).

Er is nu gevonden, dat 1,1-dihalogeen-4-methyl-1,3-pentadiënen met hoge selectiviteit kunnen worden bereid door katalytische dehydrohalogenering van 1,1,1,3-tetrahalogeen-4-methylpentaan.

De werkwijze van de uitvinding omvat in het bijzonder de verhitting van een 1,1,1,3-tetrahalogeen-4-methylpentaan tot een temperatuur van ongeveer 150 - 220°C in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid van een katalysator gekozen uit de groep, bestaande uit:

(1) N,N-dialkylamiden met formule 1 van het formuleblad, waarin R¹ en R² onafhankelijk een alkylgroep met 1 - 6 koolstofatomen, bij voorkeur 1 - 4 koolstofatomen zijn of tezamen een alkyleengroep met 3 - 6 koolstofatomen vormen en R³ waterstof of een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen, bij voorkeur waterstof of een alkylgroep met 1 - 6 koolstofatomen, met de meeste voorkeur waterstof of een alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen is;

(2) cyclische amiden met formule 2 van het formuleblad, waarin R⁴ een alkyleengroep met 2 - 12 koolstofatomen, bij voorkeur 3 - 6 koolstofatomen en R⁵ een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen, bij voorkeur 1 - 6 koolstofatomen en met de meeste voorkeur 1 - 3 koolstofatomen is;

(3) tertiaire aminohydrohalogeniden, waarin de substituenten aan het stikstofatoom alkyl of cycloalkyl met elk ten minste

8005323

3 koolstofatomen zijn;

(4) N-alkylalkyleeniminehydrohalogeniden, waarin de alkylgroep 1 - 6 koolstofatomen en de alkyleengroep 3 - 7 koolstofatomen bevat;

5 (5) chinolinehydrohalogeniden;

(6) tetraalkylammoniumhalogeniden, waarin ten minste 3 van de alkylgroepen minimaal 3 koolstofatomen elk bevatten.

De uitdrukking "alkyl" omvat zowel rechte als vertakte verzadigde monovalente koolwaterstofgroepen. Voorbeelden zijn methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, n-hexyl, 2-ethylhexyl, n-heptyl, n-nonyl, n-dodecyl, enz. Wanneer 2 alkylgroepen aan een enkel stikstofatoom zijn bevestigd, kunnen zij gelijk of verschillend zijn, waarbij zij alleen zijn onderworpen aan de beperkingen van sterische hindering, zoals aan de vakman bekend is.

15 Voorbeelden van N,N-dialkylamiden volgens formule 1, die in de uitvinding bruikbaar zijn, zijn dimethylformamide, dimethylacetamide, diëthylacetamide, dimethylpropionamide, N-methyl-N-ethylbutylamide, N-methyl-N-propylvaleramide, N,N-dimethylcaproamide, enz.

De uitdrukking "alkyleen" betekent verzadigde divalente koolwaterstofgroepen, die hetzij recht of vertakt zijn. Voorbeelden zijn ethyleen, trimethyleen, tetramethyleen, 2-methylpentamethyleen, enz. Wanneer dergelijke groepen worden gesubstitueerd op de R^4 -plaats van formule 2, ontstaat een cyclisch amide, dat tevens bekend is als een lactam. Voorbeelden van dergelijke verbindingen, die in de uitvinding bruikbaar zijn zijn: γ -butyrolactam (pyrrolidon), N-methyl- γ -butyrolactam (N-methylpyrrolidon), δ -valerolactam (piperidon), N-propyl- δ -valerolactam (N-propylpiperidon), δ -caprolactam, ϵ -caprolactam, N-hexyl- ϵ -caprolactam, etc. Voorbeelden van verbindingen volgens formule 1, waarin R^1 en R^2 een alkyleengroep vormen, zijn:

30 N-formylpyrrolidon, N-formylpiperidine en N-acetylpiperidine.

Wanneer katalysatoren volgens formule 1 of 2 worden toegepast, heeft het de voorkeur, dat tevens een katalytische hoeveelheid van een anorganisch zout in het reactiesysteem aanwezig is. Het anorganische zout wordt gekozen uit alkalimetaalhalogeniden, aardalkalimetaalhalogeniden en hydrohalogenidezouten van aminen met de formule $R^6R^7R^8N$, waarin R^6 , R^7 en R^8 onafhankelijk worden gekozen uit waterstof

8005323

en alkylgroepen met 1 - 2 koolstofatomen. Alkalimetaalhalogeniden en aardalkalimetaalhalogeniden hebben bijzondere voorkeur.

De uitdrukkingen "alkalimetaal" en "aardalkalimetaal" hebben betrekking op elementen van groepen IA en IIA van het Periodiek Systeem der Elementen (zie Lange's Handbook of Chemistry, Revised tenth edition, McGraw-Hill, 1967). De alkalimetalen die de voorkeur hebben, zijn lithium, natrium en kalium, en de aardalkalimetalen die de voorkeur hebben zijn magnesium, calcium en barium.

De trialkylaminehydrohalogeniden die de voorkeur hebben zijn die waarin de drie alkylgroepen identiek zijn en elk 3 - 18 koolstofatomen bevatten. De meeste voorkeur hebben drie identieke alkylgroepen met elk 4 - 15 koolstofatomen. De N-alkylpyrrolidonhydrohalogeniden die de voorkeur hebben zijn die, waarin de alkylgroepen 1 - 3 koolstofatomen bevat. De tetraalkylammoniumhalogeniden die de voorkeur hebben zijn die, waarin de alkylgroepen alle recht zijn en het totale aantal koolstofatomen in alle vier alkylgroepen 1 - 40, bij voorkeur 12 - 36 en met de meeste voorkeur 16 - 32 is.

De cycloalkylgroepen, die de voorkeur hebben, zijn die met 5 - 8 koolstofatomen, met de meeste voorkeur 6 - 8 koolstofatomen. De koolstofatomen in de ring kunnen naar keuze zijn gesubstitueerd met alkylgroepen. Voorbeelden omvatten cyclopentyl, cyclohexyl, 3-methylcyclohexyl, cycloheptyl, etc.

De uitdrukking "N-alkylalkyleenimine" betreft een verbinding met de formule 3 van het formuleblad, waarin n een geheel getal en R een alkylgroep is. Als boven vermeld betreft R 1 - 6 koolstofatomen en is n 3 - 7. Bij voorkeur is R 1 - 3 koolstofatomen en n 4 - 6. Voorbeelden zijn: N-ethylazetidine, N-methylpyrrolidon, N-propylpiperidine, etc.

De uitdrukking "halogeen" en "halogenide" worden geacht fluor, chloor, broom en jodium te omvatten. Voorkeurshalogenen zijn chloor en broom, waarbij chloor bijzondere voorkeur heeft.

De uitdrukking "katalytische hoeveelheid" betreft elke hoeveelheid katalysator, die droog hydrohalogeenzuur uit het tetrahalogeneerde uitgangsmateriaal zal vrijmaken.

Volgens de werkwijze van de uitvinding worden het 1,1,1,3-tetrahalogeen-4-methylpentaan en de katalysator of katalysatorcombin-

tie gemengd en verhit. Wanneer de reactie verloopt wordt gasvormig hydrohalogeenzuur ontwikkeld. Het produkt 1,1-dihalogeen-4-methyl-1,3-pentadien wordt daarna uit het reactiemengsel gewonnen.

De werkwijze kan over een breed temperatuurgebied worden uitgevoerd, dat alleen beperkt is door de wenselijkheid verkoling en nevenproduktvorming, die bij hoge temperaturen kunnen optreden, minimaal te houden en door een lage reactiesnelheid bij lage temperaturen. In de praktijk wordt een temperatuur van ongeveer 150 - 220°C, bij voorkeur 165 - 195°C toegepast. Een condensor of warmtewisselaar kan boven het reactievat worden opgesteld ter vergemakkelijking van de temperatuurregeling en voor het condenseren van eventueel vervluchtigde koolwaterstof uit het afgedreven hydrohalogeengas en voor het terugvoeren van condensaat naar het reactiemengsel. Bij een condensor wordt de reactie gewoonlijk uitgevoerd bij een gedeeltelijke of volledige terugloop.

Hoewel de systeemdruk niet kritisch is en over een breed gebied kan variëren, is een druk, die bij benadering de atmosferische druk is, de meest praktische voor de dehydrogeneringsreactie. Hogere drukken bieden weinig voordeel aangezien zij een hoge reactietemperatuur noodzakelijk maken hetgeen om de voornoemde redenen ongewenst is. Een hoge druk kan tevens corrosieproblemen geven, aangezien de gasfase boven het reactiemengsel in hoofdzaak uit hydrohalogeenzuur bestaat. Subatmosferische drukken bieden onder bepaalde omstandigheden voordelen, aangezien zij de ontwikkeling van het hydrohalogeengas kunnen bevorderen en een doelmatige uitvoering bij een lage reactietemperatuur toelaten. Doorblazen met een inert gas, zoals stikstof kan tevens worden toegepast om de verwijdering van het waterstofhalogenidegas te bevorderen.

Er is voor de doeleinden van de uitvinding geen kritische hoeveelheid of concentratie van de katalysator. Elke hoeveelheid die de reactiesnelheid zal bevorderen, d.w.z. de ontwikkeling van hydrohalogenidegas zal veroorzaken, voldoet. Een dergelijke hoeveelheid kan variëren van een kleine hoeveelheid ten opzichte van de hoeveelheid alkaan-uitgangsmateriaal tot een dergelijk grote hoeveelheid, dat de katalysator de hoofdcomponent van het reactiemengsel wordt. De feitelijke hoeveelheid die wordt toegepast is in grote mate afhankelijk van econo-

8005323

mische overwegingen, aangezien de reactiesnelheid met toenemende hoeveelheid katalysator toeneemt en de katalysator bij toepassing in grote hoeveelheden zowel als katalysator en oplosmiddel functioneert. In het algemeen is de toegepaste hoeveelheid katalysator zodanig, dat de begin-
5 molverhouding van katalysator tot alkaan-uitgangsmateriaal ongeveer 0,05-5,0, bij voorkeur ongeveer 0,2 - 2,0 is. Wanneer tevens een anorganisch zout samen met een amide wordt toegepast, is de hoeveelheid zodanig, dat de begin-molverhouding van het zout tot het alkaan-uitgangsmateriaal ongeveer 0,5 - 5,0, bij voorkeur ongeveer 0,2 - 2,0 is.

10 Katalysatoren (3) - (6) als bovengenoemd kunnen hetzij van tevoren worden bereid, voordat zij in het reactievat worden gebracht, of zij kunnen in het reactievat zelf worden bereid (in situ). Voor de in situ-katalysatorbereiding wordt een geschikt gekozen amine omgezet met hetzij droog waterstofhalogenidegas of een geschikt orga-
15 nisch halogenide, afhankelijk of de gewenste katalysator een aminohydrohalogenide of een quaternair ammoniumzout is. Het is soms geschikt een aldus gevormde katalysator te verhitten, teneinde deze vóór de toevoeging aan het alkaan in gesmolten vorm te brengen, indien de katalysator bij omgevingstemperatuur een vaste stof is.

20 Het anorganische zout, dat naar keuze met de amidekatalysatoren (1) of (2) wordt toegepast, kan als zodanig aan het reactievat worden toegevoegd of het kan in situ in de reactie naarmate de dehydrohalogeneringsreactie voortschrijdt worden gevormd. Voor de in situ-katalysator-bereiding wordt het kation, als boven gedefinieerd als
25 een ammonium-, alkalimetaal- of aardalkalimetaalion, in het begin aan het systeem toegevoegd als een zout anders dan een halogenide. Het zout werkt als een halogenidevoorloper, waarbij het in het halogenide wordt omgezet bij contact met het hydrohalogenidegas, dat uit de dehydrohalogeneringsreactie ontwijkt. Effectieve halogenidevoorlopers zijn carbo-
30 naten, oxyden en hydroxyden van het kation. Gehydrateerde halogenidezouten vallen tevens binnen het kader van de uitvinding.

Elke methode voor het combineren van de systeemcomponenten zal voldoen; zij kunnen in elke volgorde aan het reactievat worden toegevoegd. Wanneer de reactie wordt uitgevoerd als een ladingsgewijze
35 methode, is het in het algemeen bijzonder geschikt alle componenten bij omgevingstemperatuur te combineren en daarna het mengsel te verhitten

8005323

tot het gewenste temperatuurniveau. De reactie is gewoonlijk binnen enkele uren voltooid.

Eerder dan een mengsel van dieenisomeren, produceert de werkwijze van de uitvinding, wanneer deze wordt voltooid, een produkt, dat in wezen bestaat uit 1,1-dihalogen-4-methyl-1,3-pentadien. Wanneer eenmaal de reactie is voltooid, kan het produkt rechtstreeks uit het reactievat worden afgedestilleerd. Het is voordelig het reactievat gedurende de destillatie onder een deelvacuum te brengen, zodat de destillatie kan plaatsvinden bij een temperatuur bij of beneden de reactietemperatuur.

De werkwijze kan tevens worden uitgevoerd op continue basis, waarbij het alkaan voortdurend in het systeem wordt toegevoerd en zowel het dieen als het hydrohalogenidegas continu worden afgevoerd. In dit type behandeling wordt het alkaan aan de katalysator of het katalysatormengsel toegevoegd terwijl deze of dit reeds op reactietemperatuur is. In continue methoden is hetzij een recirculatiesysteem of een fractioneerkolom van aanzienlijk grotere ingewikkeldheid dan een eenvoudige condensor nodig, aangezien een aanzienlijke verblijfstijd vereist is ter voltooiing van de verwijdering van 2 molen hydrohalogenide. Continue methoden vergen in het algemeen tevens een hogere concentratie van katalysator dan in ladingsgewijze methoden. Het rendement kan echter worden verbeterd door toepassing van een multitrapstelsel, zoals een cascaderactoropstelling. Door de verschillende trappen is de toepassing van een combinatie van verschillende temperaturen en katalysatorconcentraties mogelijk, die zorgvuldig worden gekozen om de opbrengst maximaal en de hoeveelheid trigechloreerd alkaan in het produkt minimaal te maken. Een produktregeling kan tevens worden uitgevoerd met behulp van een semi-continue methode waarbij de toevoer en de produktstromen periodiek worden onderbroken, terwijl de reactie blijft voortgaan. In het algemeen kan het dieenprodukt volgens elke gebruikelijke techniek uit het reactiemengsel worden teruggewonnen. Een eenvoudige destillatie onder vacuum is een bijzonder geschikte techniek.

De katalysator, die in de destillatieketel achterblijft, kan vervolgens onbepaald opnieuw worden gebruikt voor de behandeling van een nieuwe lading uitgangsmateriaal. Katalysatorregeneratie is niet noodzakelijk, tenzij het uitgangsmateriaal zelf hoogkokende

8005323

onzuiverheden bevatten, die zich in het reactievat ophopen. Wanneer een amide en een anorganisch zout worden toegepast, kunnen deze ook uit het reactiemengsel worden opgelost met een waterwassing, waarbij het dieenprodukt als een tweede vloeibare fase achterblijft, die door afschenken van de waterfase kan worden afgescheiden. Deze procedure kan worden vergemakkelijkt door toevoeging van een koolwaterstofoplosmiddel aan het systeem. Na de destillatie of de waterwassing kan het produkt zelf verder worden gezuiverd met gebruikelijke middelen. Alkeentussenprodukten, die in het produkt aanwezig zijn kunnen hetzij worden verwijderd of in het dieen omgezet door een extra dehydrohalogenering. In het algemeen kan de hoeveelheid gevormd alkeen minimaal worden gemaakt door de reactietemperatuur te verhogen, de hoeveelheid toegepaste katalysator of de reactietijd te verhogen of door een zorgvuldige keuze van de katalysator. Het hydrohalogenidegas kan onder druk worden gebracht, uitgewassen of toegevoegd aan een bepaald ander proces ten gebruike als een halogenerings- of neutraliseringsmiddel.

Uit de voornoemde beschrijving zal het duidelijk zijn, dat talrijke variaties van het basisproces mogelijk zijn, die alle binnen het kader van de uitvinding vallen. De volgende voorbeelden dienen ter illustratie en zijn niet als beperkend bedoeld.

Voorbeeld I

Een reactiekolf van 1 l, verhit met een oliebad en uitgerust met een topzoeder, thermometer, terugloopcondensor en een stikstofblaasleiding naar een looguitwasser, werd geladen met 176,1 g (0,750 mol) 95,4% zuiver 1,1,1,3-tetrachloor-4-methylpentaan (hierna aangeduid als TCMP), 60,0 g (1,41 mol) lithiumchloride en 195 ml (2,00 mol) N-methylpyrrolidon. Het TCMP was afzonderlijk bereid door condensatie van 3-methyl-1-buteen met koolstoftetrachloride over een ferrochloridekatalysator als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.070.404 (1978), waarbij de daarin aanwezige onzuiverheden nevenprodukten van de condensatiereactie waren.

Het mengsel werd tot terugloop verhit onder een stikstofatmosfeer en periodiek werden monsters getrokken voor de gaschromatografische analyse. Vóór de injectie werd elk monster verdund met water en geëxtraheerd met hexaan. De hoeveelheid 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien (hierna aangeduid als DCMP) die in elk monster werd gedetecte-

8005323

teerd wordt hierna aangegeven. De betreffende cijfers zijn oppervlaktepercentages, die zijn genomen uit directe metingen van het oppervlak onder elke piek van de chromatogramlijn, met uitzondering van het oplosmiddel. Oppervlaktepercentages zijn in wezen equivalent aan molpercentages.

T A B E L A

	<u>Tijd vanaf begin terugloop (uren)</u>	<u>Reactieverloop Reactiemengsel temp. (°C)</u>	<u>DCMP gehalte (oppervlak %)</u>
	0	178	-
10	0,5	174	49,6
	1,0	173	75,0
	1,5	173	86,1
	2,0	173	94,4
	2,25	173	100,0

De afname in de reactietemperatuur weerspiegelt de veranderende samenstelling van het reactiemengsel, d.w.z. de geleidelijke vervanging van TCMP door DCMP. De cijfers in de kolom aan de rechterkant zijn nauw gekoppeld met de omzetting van TCMP in DCMP, waarbij de rest niet-omgezet TCMP en trigechloroerde alkeentussenprodukten omvatten. Zoals de laatste kolom aanduidt, was de reactie na 2,25 uur terugloop voltooid, waarbij een 100% omzetting tot DCMP werd bereikt en geen detecteerbare TCMP, alkeentussenprodukten, acetylenische verbindingen of andere dieenisomeren in het mengsel van de reactie aanwezig waren.

Na voltooiing van de reactie werd het systeem gekoeld en geëvacueerd tot een druk van 100 torr, en daarna gedestilleerd. De middenfractie werd geanalyseerd door proton en koolstof-13 magnetische kernresonantiespectroscopie, infraroodspectroscopie en massaspectrometrie, waarbij de structuur van 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien werd bevestigd.

Voorbeeld II

De procedure van voorbeeld I werd gevolgd onder toepassing van een 0,5 l reactievat, geladen met:

8005323

59,5 g (0,250 mol) 94,0%'s TCMP
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 5,5 uur terugloop bij 180 - 190°C werd het reactiemengsel gekoeld en verdund met water en het produkt geëxtraheerd met
 5 hexaan. Analyse van het extract door gaschromatografie tegen een standaard wees aan, dat 57,4% van het oorspronkelijke TCMP was omgezet in DCMP. Een vergelijking van de retentietijden bevestigde dat deze DCMP het enige gevormde diëen was. Er werden geen andere diënen of acetylenische verbindingen waargenomen.

10 Voorbeeld III

De procedure van voorbeeld II werd gevolgd onder toepassing van:

59,5 g (0,250 mol) 94,0%'s TCMP
 25,0 g (0,168 mol) CaCO₃
 15 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 5 uur terugloop bij 153 - 170°C werd het produkt gewonnen en geanalyseerd, waarbij het een 77,8% omzetting van TCMP tot DCMP bleek te hebben. Er werden geen andere diënen of acetylenische verbindingen waargenomen.

20 Voorbeeld IV

De procedure van voorbeeld II werd gevolgd, onder toepassing van:

59,5 g (0,250 mol) 94,0%'s TCMP
 20,0 g (0,180 mol) CaCl₂
 25 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 5 uur bij 168 - 176°C toonde analyse van het gewonnen produkt een 89,8%'s omzetting van TCMP in DCMP. Er werden geen andere diënen of acetylenische verbindingen waargenomen.

Voorbeeld V

30 De procedure van voorbeeld II werd gevolgd onder toepassing van:

59,5 g (0,250 mol) 94,0%'s TCMP
 20,0 g (0,145 mol) (C₂H₅)₃N.HCl
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon

35 Na 5 uur bij 170 - 175°C toonde analyse van het gewonnen produkt een 89,9%'s omzetting van TCMP in DCMP, waarbij geen andere

8005323

diënen of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld VI

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 5 57,0 (0,241 mol) 94%'s TCMP
 20,0 g (0,096 mol) BaCl₂
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 4,2 uur verhitten bij 154 - 184°C werd het produkt gewonnen en gaf de analyse aan dat 47% TCMP in DCMP was omgezet, waarbij geen andere diënen of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld VII

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 15 59,5 g (0,250 mol) 94%'s TCMP
 20,0 g (0,120 mol) KI
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 6,5 uur verhitting bij 170 - 175°C werd het produkt gewonnen en gaf de analyse aan dat 5% TCMP in DCMP was omgezet, waarbij geen andere diënen of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

20 Voorbeeld VIII

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 25 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 20,0 g (0,342 mol) NaCl
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 6 uur bij 175 - 189°C werd het produkt gewonnen en bleek na analyse, dat 64% TCMP was omgezet in DCMP, waarbij geen andere dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld IX

30 De procedure van voorbeeld II werd gevolgd onder toepassing van:

- 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 20,0 g (0,476 mol) NaF
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

35 Na 4,5 uur verhitting bij 175 - 198°C werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse dat 23% TCMP in DCMP was omgezet, waar-

8005323

bij geen ander dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld X

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 5 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 20,0 g MgCl_2 gedeeltelijk gehydrateerd
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 4,8 uur terugloop bij 150 - 162°C werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse 20% TCMP in DCMP te zijn omgezet, waar-
 10 bij geen ander dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld XI

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 15 20,0 g (0,344 mol) KF
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 5,3 uur terugloop bij 180 - 181°C werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse dat 53% TCMP was omgezet in DCMP, waar-
 bij geen andere dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

20 Voorbeeld XII

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 20,0 g (0,268 mol) KCl
 25 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 5,3 uur terugloop bij 184 - 192°C werd het produkt gewonnen en geanalyseerd en bleek 60% TCMP in DCMP te zijn omgezet, waarbij geen ander dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld XIII

30 De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 20,0 g (0,194 mol) NaBr
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

35 Na 5,5 uur terugloop bij 175 - 181°C werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse dat 3% TCMP in DCMP was omgezet, waarbij geen andere dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

8005323

Voorbeeld XIV

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 5 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 20,0 g (0,374 mol) NH_4Cl
 63 ml (65 g, 0,65 mol) N-methylpyrrolidon.

Na 6,4 uur terugloop bij $185 - 192^\circ\text{C}$ werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse 80,2% TCMP in DCMP te zijn omgezet, waarbij geen andere dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

10 Voorbeeld XV

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 15 57,0 g (0,241 mol) 94,8%'s TCMP
 20,0 g (0,472 mol) LiCl
 81 ml (0,65 mol) N,N-diëthylaceetamide.

Na 4,3 uur terugloop bij $170 - 179^\circ\text{C}$ werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse 34,7% TCMP in DCMP te zijn omgezet, waarbij geen andere dieen- of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld XVI

20 De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 49,0 g (0,207 mol) 94,8%'s TCMP
 17,2 g (0,406 mol) LiCl
 52 ml (0,56 mol) N,N-dimethylaceetamide.

25 Na 6 uur terugloop bij $162 - 168^\circ\text{C}$ werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse dat 56,7% TCMP was omgezet in DCMP, waarbij geen andere diënen of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

Voorbeeld XVII

30 De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 59,5 g (0,250 mol) 94,1%'s TCMP
 20,0 g (0,47 mol) LiCl
 50 ml (0,65 mol) dimethylformamide.

35 Na 2,2 uur verhitting bij $160 - 165^\circ\text{C}$ werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse 15% TCMP te zijn omgezet in DCMP, waarbij geen andere diënen of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

8005323

Voorbeeld XVIII

De procedure van voorbeeld II werd herhaald onder toepassing van:

- 5 59,5 g (0,250 mol) 94,1%'s TCMP
 20,0 g (0,47 mol) LiCl
 50 ml (0,65 mol) dimethylformamide.

Na 6 uur verhitting bij 168°C werd het produkt gewonnen en bleek bij analyse 35% TCMP te zijn omgezet in DCMP, waarbij geen andere diënen of acetylenische verbindingen aanwezig waren.

10 Voorbeeld XIX

De procedure van voorbeeld I werd gevolgd onder toepassing van een 0,3-liter reactievat, uitgerust met roerder, thermometer en condensor en gemonteerd in een verhittingsmantel, deze keer geladen met 14,2 g (0,167 mol) N-methylpyrrolidon en 112 g (0,5 mol) TCMP
 15 bij kamertemperatuur. Het mengsel werd verhit, terwijl droog waterstofchloride beneden het vloeibare oppervlak werd toegevoerd. In totaal 6,5 g (0,178 mol) HCl werd toegevoegd. Bij het bereiken van een systeemtemperatuur van 185°C begonnen gasbelletjes uit het reactiemengsel vrij te komen. Het systeem werd daarna gedurende 7 1/4 uur onder terugloop
 20 verhit, waarbij de temperatuur langzaam daalde van 185 tot 170°C door de veranderende samenstelling van het reactiemengsel. De reactie werd gevolgd door gaschromatografische analyses van vloeistofmonsters, op periodieke tijdstippen uit het vat getrokken. Vóór de injectie werd elk monster opgelost in koolstofdисульфide, daarna eerst gewassen met verdund
 25 HCl en vervolgens met water. De chromatogramgegevens met uitzondering van het CS₂-gehalte van elk monster zijn als volgt:

T A B E L B

Produktanalyse

Reactietijd (uur)	Produkt in oppervlakte percentages		
	DCMP	Tri	TCMP
30 1,0	41,5	14,1	44,4
2,0	62,4	11,8	25,8
3,0	77,7	8,1	14,1
5,0	94,7	2,4	2,8
6,0	96,6	1,8	1,6
35 7,25	98,6	1,0	0,4

8005323

Voetnoot tabel B

DCMP: 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien

Tri : trigechloreerde olefinen

TCMP: 1,1,1,3-tetrachloor-4-methylpentaan.

5 In elk van de gevallen verschenen enkele dieen-pieken. Bij destillatie van het eindreactiemengsel en analyse volgens NMR-spectroscopie werd bevestigd dat het enige aanwezige dieen 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien was. (DCMP). Er werden geen andere isomeren waargenomen. De trigechloreerde alkeen-tussenprodukten verschenen
10 als verschillende isomeren in afzonderlijke pieken op het chromatogram. Het oppervlak van de percentages hiervoor werd gecombineerd en leverde de bovengenoemde cijfers.

Nadat het laatste monster was getrokken werd het systeem gedeeltelijk geëvacueerd, waarbij de druk werd verlaagd tot 16 mm kwik.
15 Het produkt werd bij deze druk bij een temperatuur van 61 - 65°C uit het reactiemengsel afgedestilleerd. Het produkt werd daarna gedroogd, gewogen en geanalyseerd. De opbrengst aan dieen was 64,0 g, bij een zuiverheid van 95,6 gew.%, hetgeen overeenkomt met 81,0% opbrengst.

Voorbeeld XX

20 De procedure van voorbeeld XIX werd gevolgd onder toepassing van 67,2 g (0,3 mol) TCMP en 16,6 g (0,06 mol) tetrabutylammoniumchloride. De laatste verbinding werd voorgevormd, zodat geen in situ-katalysatorvorming nodig was. De reactie werd ingeleid bij 166°C en verliep gedurende 3,5 uur, waarbij de teruglooptemperatuur daalde tot
25 157°C. Gaschromatografische analyse van het eindprodukt toonde 72% DCMP, 10% trigechloreerde alkenen en 3% TCMP (oppervlaktepercentages). Er werden geen dieenisomeren van DCMP waargenomen.

Voorbeeld XXI

30 De procedure van voorbeeld XIX werd herhaald onder toepassing van 196 g (0,5 mol) Alamine 336, 112 g (0,5 mol) TCMP en voldoende droog HCl om het reactievat te verzadigen. Alamine 336 is een commercieel produkt van Henkel Corporation Kankakee, Illinois en wordt geïdentificeerd als tricaprylamine, waarin de uitdrukking "capryl" een mengsel van rechte verzadigde alkylgroepen met elk 8 - 10 koolstofatomen
35 voorstelt, waarbij de keten met 8 koolstofatomen overweegt. Alamine 336

8005323

heeft een molecuulgewicht van 392.

De reactie werd gedurende 2 uur uitgevoerd onder terugloop bij 180 - 188°C. Analyse van het eindprodukt gaf 98% (oppervlak) DCMP, terwijl geen TCMP, trigechloroerde alkenen of dieenisomeren van DCMP werden waargenomen. Het gedestilleerde produkt woog 72,0 g en had een zuiverheid van 94% (gewicht), hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 95%.

Voorbeeld XXII

De procedure van voorbeeld XIX werd gevolgd onder toepassing van 106 g (0,3 mol) tri-n-octylamine en 67,2 g (0,3 mol) TCMP verzadigd met droog HCl. Na 3 uur reactietijd bij 180 - 190°C toonde analyse van het reactiemengsel 88% (oppervlak) DCMP, 6% trigechloroerde alkenen en geen TCMP of dieenisomeren van DCMP. Het gedestilleerde produkt woog 42,3 g met volgens analyse 91,4% (gewicht) dat overeenkomt met een opbrengst van 90,7%.

Voorbeeld XXIII

De procedure van voorbeeld XIX werd gevolgd onder toepassing van 64,6 g (0,5 mol) chinoline en 112 g (0,5 mol) TCMP, verzadigd met droog HCl. Na 3,5 uur reactietijd bij 170 - 180°C toonde analyse van het reactiemengsel 92% (oppervlak) DCMP en geen TCMP, trigechloroerde alkenen of DCMP-isomeren. Het gedestilleerde produkt woog 69,2 g met volgens analyse 92,4% (gewicht), hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 90,0%.

Voorbeeld XXIV

De procedure van voorbeeld XIX werd herhaald onder toepassing van 130,5 g (0,25 mol) tri-n-dodecylamine en 56 g (0,25 mol) DCMP, verzadigd met droog HCl. Na 5 uur reactietijd bij 181 - 190°C toonde analyse van het reactiemengsel 98% (oppervlak) DCMP en geen TCMP, trigechloroerde alkenen of DCMP-isomeren. Het gedestilleerde produkt woog 34,5 g met volgens analyse 96% (gewicht), hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 93%.

Voorbeeld XXV

De procedure van voorbeeld XIX werd gevolgd onder toepassing van 72,0 g (0,5 mol) tri-n-propylamine en 112 g (0,5 mol) TCMP, verzadigd met droog HCl. Na 2 uur reactietijd bij 173 - 175°C toonde analyse van het reactiemengsel 98% (oppervlak) DCMP zonder TCMP, trige-

8005323

chloroerde alkenen of DCMP-isomeren. Het gedestilleerde produkt woog 69,6 g met volgens analyse 96,3%, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 92%.

Voorbeeld XXVI

5 De procedure van voorbeeld XIX werd gevolgd onder toepassing van 78 g (0,5 mol) diëthylcyclohexylamine en 112 g (0,5 mol) TCMP, verzadigd met droog HCl. Na 2 uur reactietijd bij 169 - 174°C werd het reactiemengsel geanalyseerd en toonde 38% (oppervlak) DCMP, zonder andere diënen, TCMP of trigechloroerde alkenen. Het gedestilleerde
10 de produkt woog 70,0 g met volgens analyse 96,4%, hetgeen overeenkomt met een opbrengst van 93%.

Voorbeeld XXVII

Dit voorbeeld demonstreert de toepassing van de katalysator tri-n-butylaminehydrochloride bij verlaagde druk.

15 Een reactiekolf, uitgerust met een roerder, thermometer, condensor, een olie verhittingsbad en verbonden via een droge ijs/isopropylalcohol-gekoelde trap met een wateraspirator, werd geladen met 35 ml (74 g, 0,40 mol) tri-n-butylamine en gespoeld met stikstof. Het droge waterstofchloridegas werd daarna aan de kolf beneden het vloeibare
20 oppervlak toegevoerd tot 30 g (0,80 mol, of 100% overmaat) was toegevoegd. Overmaat HCl (hoeveelheid boven de vereiste hoeveelheid om het aminehydrochloride te vormen) bleef in de kolf achter en loste op in de vloeistof.

Gedurende de HCl-toevoeging steeg de temperatuur tot
25 94°C. Na de HCl-toevoeging werd 48 g (0,21 mol) TCMP (97% zuiver) snel aan het systeem toegevoegd en werd de verhitting gestart door de temperatuur van het olie verhittingsbad tot 183°C op te voeren. Bij stijging van de temperatuur ontsnapte het opgeloste HCl uit het reactiemengsel. Bij stijging van de temperatuur van het reactiemengsel tot 167°C
30 werd het systeem onder een gedeeltelijk vacuum van 354 torr (absolute druk) gebracht. De reactietemperatuur werd gestabiliseerd bij 162 - 163°C onder terugloop van het systeem terwijl HCl-gas uit de vloeistof vrijkwam. De reactie verliep gedurende 3 1/2 uur, gedurende welke tijdsperiode ter analyse verschillende monsters uit het reactiemengsel werden
35 den getrokken. Elk monster werd toegevoegd aan een hexaan/eatermengsel en een monster van de hexaanfase werd in een chromatografische kolom

8005323

geïnjecteerd. Deze procedure elimineerde de katalysator uit de analyse, aangezien door de waterfase de katalysator uit het mengsel was geëxtraheerd. De resultaten worden weergegeven in tabel C.

T A B E L C

Produktanalyse

5	Reactietijd (uur)	<u>Produkt in oppervlakte percentages</u>		
		<u>DCMP</u>	<u>Tri</u>	<u>TCMP</u>
	0,05	0,5	3,5	96,0
	0,6	39,5	23,5	37,0
	2,0	97,0	1,5	1,5
10	2,5	98,5	1,0	0,5
	3,0	100,0	0	0

DCMP: 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien

Tri : trigechloroerde olefinen

TCMP: 1,1,1,3-tetrachloor-4-methylpentaan

15 Nadat het laatste monster was getrokken, werd het olie-verhittingsbad neergelaten en het systeem gespoeld met stikstof. Het reactiemengsel werd daarna gedestilleerd onder een druk van 0,7 torr, bij geleidelijke verhoging van de temperatuur tot 140°C. Een droge ijs/isopropylalcohol-gekoelde trap gevolgd door een vloeibare stikstof-gekoelde trap in serie verbonden, werden toegepast voor het verzamelen van het destillaat. De katalysator bleef in de reactiekolf achter en een wolkachtige olie, die 31,1 g woog, vormde zich in de droge eindtrap. Er werd geen enkel neerslag in de vloeibare stikstoftrap waargenomen. De olie in de droge ijstrap werd gedroogd met natriumsulfaatkristallen, gefiltreerd en gaf 30,0 g van de lichtgele olie, die met stikstof gedurende een half uur werd doorgeblazen. Analyse door gaschromatografie/massaspectrometrie bevestigde, dat het produkt 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien was in een gewichtshoeveelheid van 91,8%, hetgeen overeenkomt met een theoretische opbrengst van 89,0%. Er werd geen ander dieen waargenomen.

Voorbeeld XXVIII

Dit voorbeeld demonstreert de toepassing van een stikstofspoeling onder het oppervlak ter bevordering van de verwijdering van

8005323

HCl, waarbij tri-n-butylaminehydrochloridekatalysator werd toegepast. De reactiekolf van voorbeeld IX werd geladen met 238 ml (1,85 mol) tri-n-butylamine onder stikstof, gevolgd door 42 g (1,15 mol) droog HCl ter vorming van het hydrochloride van het amine. Daarna werd
 5 115 g (0,50 mol) TCMP toegevoegd en het systeem als boven verhit. Hoewel een aspirator aan de condensor bij de uitlaat van de reactiekolf werd bevestigd, liet men deze zo matig lopen, dat de systeemdruk op elk tijdstip binnen 1 of 2 torr van de atmosferische druk was.

Bij bereiken van een temperatuur van 165°C van het
 10 reactiemengsel werd een stikstofstroom onder het vloeistofoppervlak doorgeleid met een snelheid van 123 ml/minuut gemeten met een gecalibreerde rotameter. De temperatuur werd gedurende 3 uur zonder terugloop op dit niveau gehandhaafd, gedurende welke tijd verschillende monsters werden getrokken en zoals in voorbeeld IX geanalyseerd. De resultaten
 15 worden in tabel D aangegeven.

T A B E L D

Produktanalyse

Reactietijd (uur)	<u>Produkt in oppervlakte percentages</u>			
	<u>DCMP</u>	<u>Tri</u>	<u>TCMP</u>	<u>DCMP isomeren</u>
0	6,3	12,5	81,2	-
20 0,5	43,5	20,0	36,2	0,3
1,0	64,0	17,5	17,5	1,0
1,5	80,0	11,5	6,5	2,0
2,0	88,0	6,5	1,5	4,0
3,0	94,0	1,0	--	5,0

25 DCMP: 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadien

Tri : trigechloreerde olefinen

TCMP: 1,1,1,3-tetrachloor-4-methylpentaan

Nadat het laatste monster was getrokken werd het produkt gewonnen, zoals in voorbeeld IX en verkreeg men 73,2 f van het
 30 produkt, dat na analyse 90,2 gew.% DCMP bleek te bevatten, ofwel een theoretische opbrengst van 87,5%.

8005323

C O N C L U S I E S

=====

1. Werkwijze ter bereiding van een 1,1-dihalogeen-4-methyl-1,3-pentadieen, met het kenmerk, dat een 1,1,1,3-tetrahalogeen-4-methylpentaan wordt verhit tot een temperatuur van ongeveer 150 - 220°C in aanwezigheid van een katalysatische hoeveelheid van een amide, gekozen uit de groep, bestaande uit

5 (1) N,N-dialkylamiden met formule 1, waarin R¹ en R² onafhankelijk een alkylgroep met 1 - 6 koolstofatomen of tezamen een alkyleengroep met 3 - 6 koolstofatomen vormen en R³ waterstof of een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen is;

10 (2) cyclische amiden met de formule 2, waarin R⁴ een alkyleen met 2 - 12 koolstofatomen en R⁵ een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen is;

15 (3) tertiaire aminehydrohalogeniden, waarin de substituenten aan het stikstofatoom een alkyl- of cycloalkylgroep met elk ten minste 3 koolstofatomen zijn;

 (4) N-alkylalkyleeniminehydrohalogeniden, waarin de alkylgroep 1 - 6 koolstofatomen en de alkyleengroep 3 - 7 koolstofatomen bevat;

 (5) chinolinehydrohalogeniden en

20 (6) tetraalkylammoniumhalogeniden, waarin ten minste drie van de alkylgroepen minimaal elk 3 koolstofatomen bevatten.

2. Werkwijze voor de bereiding van een 1,1-dihalogeen-4-methyl-1,3-pentadieen, met het kenmerk, dat een 1,1,1,3-tetrahalogeen-4-methylpentaan wordt verhit tot een temperatuur van ongeveer 150 - 220°C in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid van een amide, gekozen uit de groep, bestaande uit

 (1) N,N-dialkylamiden met formule 1, waarin R¹ en R² onafhankelijk een alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen zijn en R³ waterstof of een alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen is en

30 (2) cyclische amiden met formule 2, waarin R⁴ een alkyleengroep met 3 - 6 koolstofatomen en R⁵ een alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen is;

en in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid van een anorganisch

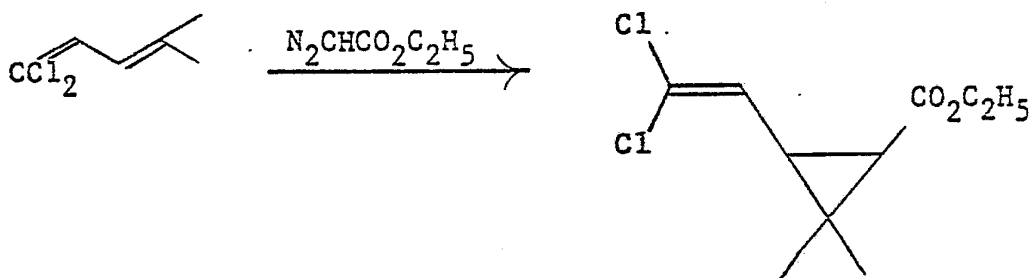
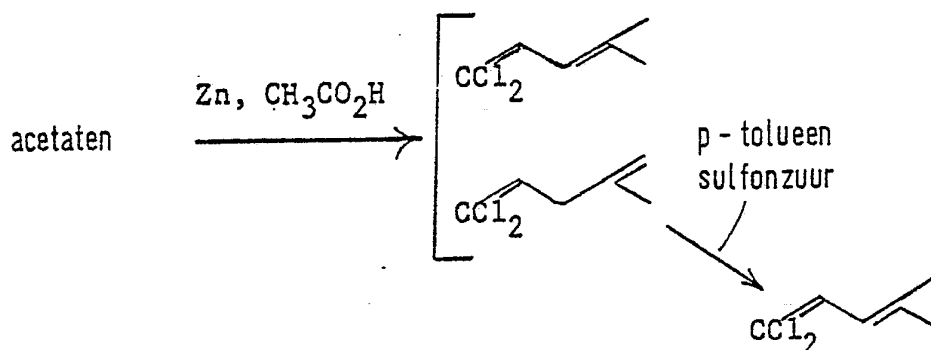
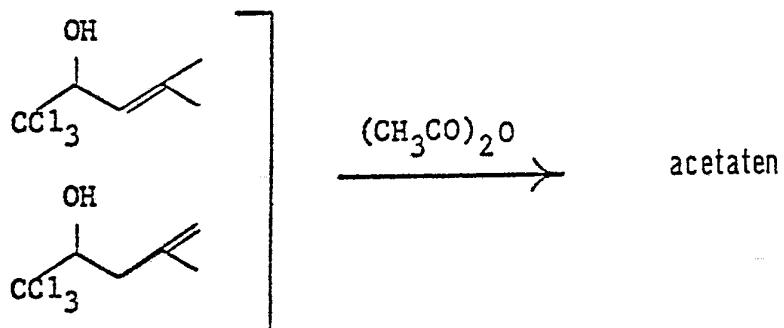
8005323

zout gekozen uit alkalimetaalhalogeniden, aardalkalimetaalhalogeniden en hydrohalogenidezouten van aminen met de formule $R^6 R^7 R^8 N$, waarin R^6 , R^7 en R^8 onafhankelijk worden gekozen uit waterstof en een alkylgroep met 1 - 2 koolstofatomen.

- 5 3. Werkwijze ter bereiding van een 1,1-dihalogeën-4-methyl-1,3-pentadieën, met het kenmerk, dat een 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan wordt verhit tot een temperatuur van ongeveer 150 - 220°C in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid van een stikstofbasehalogenidezout, gekozen uit tertiaire aminehydrohalogeniden, waarin de
- 10 substituenten aan het stikstofatoom een alkylgroep met 4 - 15 koolstofatomen of een cycloalkylgroep met 6 - 8 koolstofatomen zijn, N-alkylalkyleeniminehydrohalogeniden, waarin de alkylgroep 1 - 3 koolstofatomen en de alkyleengroep 4 - 6 koolstofatomen bevat, chinolinehydrohalogeniden en tetraalkylammoniumhalogeniden met in totaal 16 - 32 koolstof-
- 15 atomen.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat het 1,1-dihalogeën-4-methyl-1,3-pentadieën 1,1-dichloor-4-methyl-1,3-pentadieën is.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk,
- 20 dat de begin-molverhouding van de katalysator tot 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan ongeveer 0,05 - 5,0 is.
6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat de begin-molverhouding van de katalysator tot 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan ongeveer 0,2 - 2,0 is.
- 25 7. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de begin-molverhouding van het amide tot 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan ongeveer 0,5 - 5,0 en de begin-molverhouding van anorganisch zout tot 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan ongeveer 0,05 - 5,0 is.
8. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat
- 30 de begin-molverhouding van amide tot 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan ongeveer 0,2 - 2,0 is en de begin-molverhouding van anorganisch zout tot 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan ongeveer 0,2 - 2,0 is.
9. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat de temperatuur waartoe het 1,1,1,3-tetrahalogeën-4-methylpentaan
- 35 wordt verhit ongeveer 165 - 195°C is.

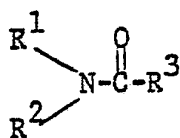
8005323

REACTIESCHEMA A

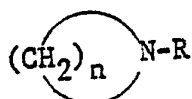


1

2



3



8005323