

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20321

(54) Procédé de préparation de 1,1 - dihalo - 4 - méthyl - 1,3 - pentadienes.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 21/19, 17/34.

(22) Date de dépôt..... 22 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 24 septembre 1979, n° 078,126; 24 septembre 1979, n° 078,127; et 11 mars 1980, n° 139,615.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : STAUFFER CHEMICAL CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Alexander Mihailovski, Jeffrey Dean Robbins et Raymond Augustus Simone.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Marc-Roger Hirsch, Conseil en Brevets,
34, rue de Bassano, 75008 Paris.

PROCEDE DE PREPARATION DE 1,1-DIHALO-4-METHYL-1,3-PENTADIENES.

La présente invention a pour objet la préparation de 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiènes, ces produits étant des intermédiaires clés d'une méthode connue de préparation de certains insecticides pyréthroïdes.

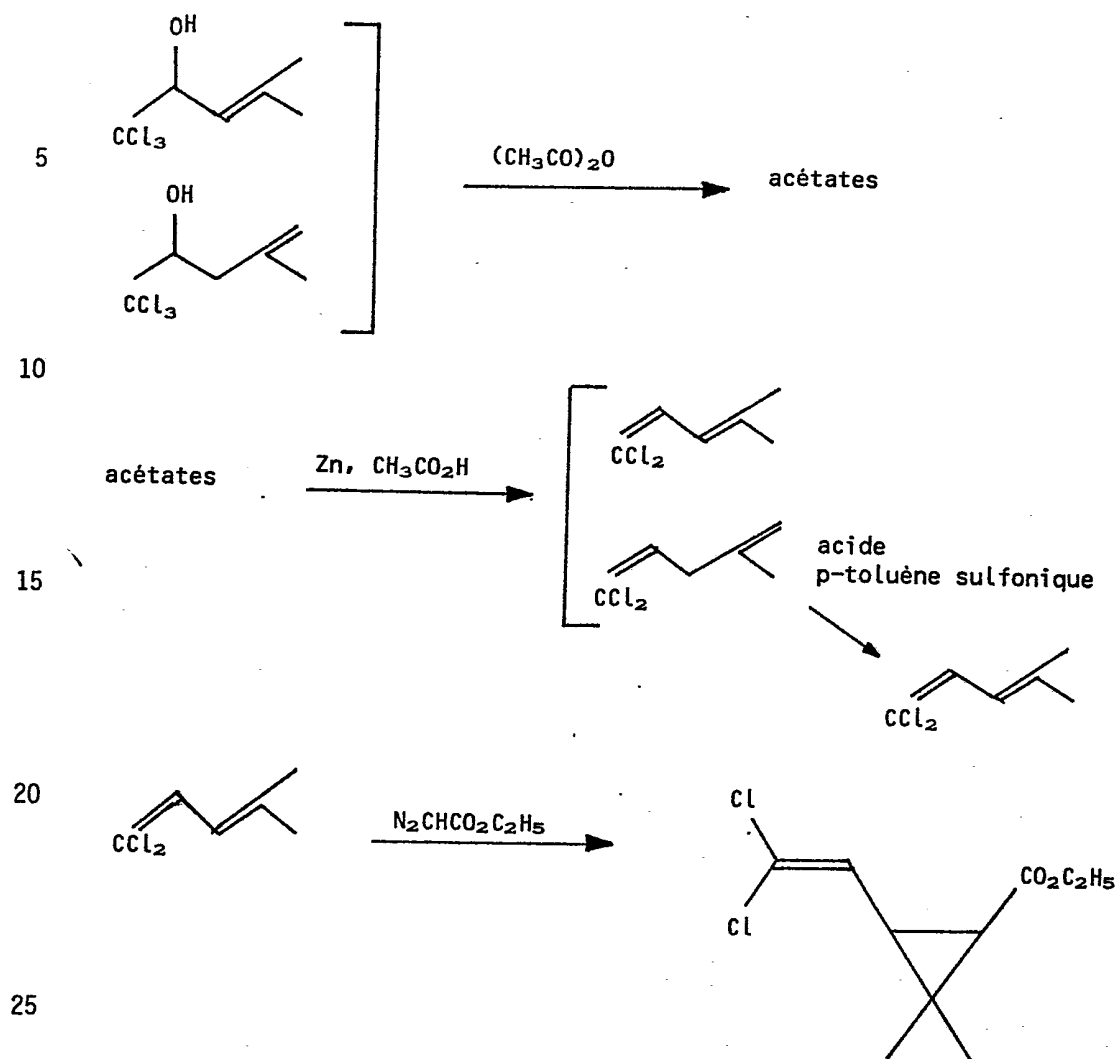
5 Par l'expression "pyréthroïde", on entend généralement les dérivés naturels et synthétiques de l'acide cyclopropane carboxylique. Ces composés sont bien connus depuis fort longtemps comme insecticides à large spectre d'activité. Ils ont éveillé un intérêt particulier dans le domaine des insecticides car, malgré leur pouvoir élevé pour contrôler les insectes, ils ont une faible toxicité vis-à-vis des mammifères et ils se dégradent facilement après ap-
10 plication, ce qui évite l'accumulation de résidus nuisibles dans le sol ou dans le tissu des plantes.

L'un des pyréthroïdes utilisés avec le plus de succès est le 2-(β,β -dichlorovinyl)-3,3-diméthylcyclopropane carboxylate de 3-phénoxybenzyle décrit d'abord par Elliott et al., dans l'ouvrage "Nature", No. 244, p.456-457 (1973),
15 *ibid.*, No. 246, p. 169-170 (1973).

Ce composé et d'autres de structure analogue possède une combinaison remarquable de propriétés insecticides ayant une puissance remarquable et inhabituelle. Depuis la découverte de cette famille de composés, on a dépensé de nombreux efforts en vue de développer des procédés économiques de prépa-
20 ration.

Le 2-(β,β -dichlorovinyl)-3,3-diméthylcyclopropane carboxylate d'éthyle précurseur a été d'abord préparé par une méthode connue avant la découverte d'Elliott et al. On attribue cette méthode à Farkas et al, "Coll. Czech. Chem. Comm., No. 24, p. 2230 (1959), et elle comprend la condensation du chloral
25 avec, soit le bromure d'isobutényl magnésium, soit le bromure d'isobutylène magnésium, en utilisant un catalyseur à radicaux libres avec ce dernier, de manière à obtenir un mélange de penténols.

On fait ensuite réagir les penténols de la manière suivante :



On transforme ensuite ce composé en le pyréthroïde d'Elliott et al., par échange d'esters.

30 La conversion totale de l'isobutylène en 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène, intermédiaire clé du schéma réactionnel ci-dessus, se fait avec un taux inférieur à 40%. En outre, pour chaque kilogramme de 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène obtenu, il faut consommer plus d'un kilogramme de poudre de zinc. Il est évidemment désirable de trouver des méthodes plus
35 pratiques et plus économiques de fabrication du diène.

On a déjà développé un certain nombre de procédés afin de produire le diène par synthèse directe. L'un de ces procédés, qui est basé sur l'addition de trichloroéthylène à l'isobutylène, est décrit dans la demande de brevet allemand No. 2 629 868 (1977) de Hewertson et al.; "Chemical
40 Abstracts" 86, 15188s (1977).

Ce procédé comporte deux étapes:

La première est une réaction en tube chaud entre les matières premières avec un activateur de radicaux libres pour former le diène-1,4, suivie par une transposition catalysée par les acides en diène-1,3.

- 5 Un autre procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 056 574 (1977) de Holland et al., comprend le couplage oxydant de l'isobutylène avec le chlorure de vinylidène en présence d'acétate de palladium.

Le produit obtenu par ce procédé est un mélange de diène-1,3 et 1,4-isomères en association avec des diènes non-chlorés.

- 10 D'autres procédés impliquent la formation, soit du précurseur du diène insaturé, soit un précurseur renfermant une seule double liaison, suivie par une déshydrohalogénéation, déshydratation, ou les deux, afin d'obtenir le diène.

- Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 018 838 de 1977, de Cleare,
15 on décrit un mode opératoire simplifié du procédé Farkas et al., ci-dessus, dans lequel on fait réagir le trichloropenténol directement avec du zinc en poudre dans l'acide acétique glacial pour obtenir le diène.

- Dans le brevet d'Allemagne No. 2 657 148 de 1977, de Kay et al., "Chemical Abstracts", 87, 92654p (1977), on décrit la réduction électrochimique du tri-
20 chloropenténol dans l'acide sulfurique en solution dans le méthanol.

— On décrit un procédé similaire dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 022 672 (1977), d'Alvarez et al.

- Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 081 088 (1978) de Scharpf,
on décrit la formation de 1,1-dihalo-4-méthyl-1-penten-3-one, par condensation
25 d'un halogénure de vinylidène avec un halogénure d'isobutyryle en présence d'un acide de Lewis, suivie par la réduction de la cétone en alcool à l'aide d'isopropoxyde d'aluminium et d'isopropanol, suivie d'une déshydratation de l'alcool en diène à l'aide d'une argile activée.

- On décrit un procédé analogue dans le brevet de Grande-Bretagne No.
30 1 493 228 de Kysela et al. (1977), selon lequel on effectue la réduction à l'aide d'un borohydrure de métal alcalin.

- Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 070 404 de Lupichuk (1978),
on décrit la condensation du 3-méthyl-1-butène avec un tétrahalogénure de
carbone, suivie par une déshydrohalogénéation induite par les bases de la
35 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane résultante, pour former le diène.

On signale que les hydroxydes de métaux alcalins sont les bases utilisées de préférence pour la déshydrohalogénéation, et qu'on utilise un équivalent de base par mole d'hydrohalogénure éliminé. La méthode se caractérise par de faibles rendements et la formation notable de sous-produits.

— La déshydrohalogénéation a été également décrite dans le brevet de Belgique No. 842 180 (1976) de la Société Shell International Research, où on utilise une quantité équivalente d'amine tertiaire par mole d'hydrohalogénure éliminé.

— On a également décrit la déshydrohalogénéation combinée avec la déshydratation combinée dans le brevet de Grande Bretagne No. 1 494 817 (1977) de Lantzsch et al.

On a constaté, et ceci fait l'objet de la présente invention, que l'on peut obtenir les 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiènes avec une très grande sélectivité grâce à une déshydrohalogénéation catalytique du 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane.

Plus particulièrement, le procédé de la présente invention est caractérisé en ce que l'on chauffe un 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane à une température de l'ordre de 150 à 220°C, en présence d'une quantité catalytique d'un catalyseur choisi dans le groupe formé par:

1• des N,N-dialkylamides, de formule:



dans laquelle:

R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, sont des radicaux alkyles comprenant 1 à 6 atomes de carbone et, de préférence, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou forment ensemble des groupes alkylènes, comprenant 3 à 6 atomes de carbone; et R³ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence d'hydrogène, ou un radical comprenant 1 à 6 atomes de carbone et, plus particulièrement, l'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 3 atomes de carbone.

2• des amides cycliques, de formule:



dans laquelle:

R⁴ est un groupe alkylène comprenant 2 à 12 atomes de carbone et, de préférence, un groupe alkylène comprenant 3 à 6 atomes de carbone; et

R⁵ est un radical alkyle, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 3 à 6 atomes de carbone et, plus particulièrement, 1 à 3 atomes de carbone.

- 3• des hydrohalogénures d'amines tertiaires, dans lesquels les substituants portés par l'azote sont des radicaux alkyles ou cycloalkyles, comprenant au moins 3 atomes de carbone chacun.
- 4• des hydrohalogénures de N-alkyl alkylèneimines, dans lesquels le groupe alkyle comprend 1 à 6 atomes de carbone et le groupe alkylène comprend 3 à 7 atomes de carbone.
- 5• des hydrohalogénures de quinoline; et
- 6• des halogénures de tétraalkylammonium, dans lesquels l'un au moins des trois groupes alkyles comprend trois atomes de carbone chacun.

Toutes les longueurs de chaînes indiquées ci-dessus s'entendent bornes incluses.

— Par l'expression "alkyles", on entend les radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés saturés monovalents.

- 15 A titre d'exemples de tels radicaux alkyles, on peut citer : les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, isobutyle, n-hexyle, 2-éthylhexyle, s-heptyle, n-nonyle, n-dodécyle, etc.

Lorsque deux radicaux alkyles sont attachés à un seul atome d'azote, ils peuvent être identiques ou différents, et il ne sont soumis qu'aux limitations d'empêchement stérique qui sont manifestes aux spécialistes.

- 20 A titre d'exemple de N,N-dialkylamides répondant à la formule (I) utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer : le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diéthylacétamide, le diméthylpropionamide, le N-méthyl N-éthyl butyramide, le N-méthyl N-propyl valéramide, ou le N,N-diméthylcaproamide, etc.

— Par le terme "alkylène" utilisé dans la présente description, on entend un radical hydrocarboné saturé divalent, linéaire ou ramifié.

En tant qu'exemples de tels radicaux alkylènes, on peut citer : les groupes éthylène, triméthylène, tétraméthylène, 2-méthylpentaméthylène, etc.

- 30 Lorsque ces groupe sont remplacés par le symbole R^4 dans la formule (II), on obtient une amide cyclique, autrement dit un lactame.

En tant qu'exemples de tels composés utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer: le γ -butyrolactame (pyrrolidone), le N-méthyl- γ -butyrolactame (N-méthylpyrrolidone), le δ -valérolactame (pipéridone), le N-propyl- δ -valérolactame (N-propylpipéridone), le δ -caprolactame, l' ϵ -caprolactame, le N-hexyl- ϵ -caprolactame, etc.

- 35 A titre d'exemples de composés de formule (I) où R^1 et R^2 forment un groupe alkylène, on peut citer la N-formyl pyrrolidone, la N-formyl pipéridine, et la N-acétyl pipéridine.

Lorsqu'on utilise les catalyseurs de formule (I) ou (II), il est préférable qu'une quantité catalytique de sel minéral soit également présente dans le système réactionnel. Le sel minéral est choisi parmi les halogénures de métal alcalin, d'alcalino-terreux, et les hydrohalogénures d'amines

5 répondant à la formule: $R^6R^7R^8N$,

où R^6 , R^7 et R^8 , sont, indépendamment l'un de l'autre, des groupes choisis parmi l'hydrogène ou les radicaux alkyles comportant 1 ou 2 atomes de carbone. Les halogénures de métal alcalin et d'alcalino-terreux sont utilisés de préférence.

10 — Par les termes "métal alcalin" et "métal alcalino-terreux", on entend les éléments des groupes IA et IIA, respectivement, de la Classe Périodique des Éléments (tels qu'ils figurent dans le "Lange's Handbook of Chemistry", 10ème Edition révisée, de McGraw-Hill, 1967).

Le métal alcalin utilisé de préférence est le lithium, le sodium ou le potassium, et le métal alcalino-terreux utilisé de préférence, est le magnésium, le calcium ou le baryum.

Les hydrohalogénures de trialkylamines utilisés de préférence sont ceux pour lesquels les trois groupes alkyles sont identiques et comportent 3 à 18 atomes de carbone chacun. On utilise plus particulièrement ceux qui ont leurs
20 trois radicaux identiques et d'une longueur comprise entre 4 à 15 atomes de carbone chacun. Les hydrohalogénures de N-alkyl pyrrolidone utilisés de préférence sont ceux dans lesquels le groupe alkyle comporte 1 à 4 atomes de carbone. Les halogénures des tétraalkylammonium utilisés de préférence sont ceux dont les groupes alkyles sont linéaires et dont le nombre total d'atomes
25 de carbone des quatre groupes alkyles est compris entre 10 et 40 et, plus particulièrement, de 12 à 36 et, de préférence encore, de 16 à 32.

Les groupes cycloalkyles utilisés de préférence sont ceux comportant 5 à 8 atomes de carbone et, plus particulièrement, 6 à 8 atomes de carbone. Les atomes de carbone du cycle sont éventuellement substitués par des groupes
30 alkyles. En tant qu'exemples, on peut citer: les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, 3-méthylcyclohexyle, cycloheptyle, etc.

— Par l'expression "N-alkyl alkylèneimine", utilisée dans la présente description, on entend un composé de formule:

35 $(CH_2)_n N-R$

dans laquelle:

n est un nombre entier, et

R est un groupe alkyle.

Comme indiqué ci-dessus, R comporte 1 à 6 atomes de carbone, et

40 n est compris entre 3 et 7.

De préférence, R comprend 1 à 3 atomes de carbone, et n est compris entre 4 et 6.

En tant qu'exemples de tels composés, on peut citer: la N-éthyl azétidine, le N-méthyl pyrrolidone, la N-propyl pipéridine, etc.

5 Les nombres d'atomes de carbone indiqués s'entendent bornes incluses.

— Par les termes "halogène", "halo", ou "halogénure", on entend : le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Les halogènes utilisés de préférence sont le chlore et le brome et, plus particulièrement, le chlore.

10 — Par l'expression "quantité catalytique", on entend une quantité de catalyseur suffisante pour provoquer la libération de l'acide hydrohalogéné anhydre à partir de la matière première tétrahalogénée.

Selon le procédé de la présente invention, on mélange le 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane et le catalyseur ou la combinaison catalytique et on chauffe. On fur et à mesure du déroulement de la réaction, il se produit un
15 dégagement d'acide hydrohalogéné sous forme gazeuse. Le 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiène obtenu est ensuite isolé du mélange réactionnel.

On peut mettre en oeuvre le procédé dans un large domaine de températures, limité seulement par la formation de charbon ou de sous-produit, qui peut se produire à température élevée et par faible vitesse réactionnelle à basse
20 température. En pratique, on utilise des températures comprises entre 150 et 220°C environ et, de préférence, de l'ordre de 165 à 195°C environ.

On peut placer un condenseur ou échangeur de chaleur au-dessus du récipient réactionnel afin de faciliter le contrôle de la température et condenser tout hydrocarbure volatilisé susceptible d'être entraîné avec l'hydrohalogénure
25 charrié, afin de le renvoyer au mélange réactionnel. Avec un condenseur, on effectue généralement la réaction sous reflux total ou partiel.

Bien que la pression régnant au-dessus du système ne soit pas un paramètre critique et qu'elle puisse varier dans un large domaine, on utilise de préférence une pression voisine de la pression atmosphérique car c'est le
30 plus pratique pour effectuer la réaction de déshydrohalogénéation.

Des pressions plus élevées offrent peu d'avantages car elles nécessitent souvent des températures de réaction plus élevées, ce qui est indésirable pour les raisons indiquées ci-dessus. Une pression élevée peut également aggraver les problèmes de corrosion, car la phase gazeuse surmontant le
35 mélange réactionnel est constituée principalement d'acide hydrohalogéné. Des pressions inférieures à la pression atmosphérique peuvent présenter un avantage dans certaines conditions puisque cela peut favoriser des dégagements du gaz hydrohalogéné et permettre un fonctionnement efficace à des températures de réaction inférieures.

On peut également utiliser un balayage d'un gaz inerte tel que l'azote pour favoriser l'élimination du gaz hydrohalogéné.

La quantité ou concentration du catalyseur n'est pas critique dans le cadre de la présente invention. On peut utiliser toute quantité qui permet d'activer la vitesse de réaction, c'est-à-dire de provoquer le dégagement du gaz hydrohalogéné. Cette quantité peut varier entre des relativement faibles quantités par rapport à la quantité d'alkane de départ à une quantité si importante que le catalyseur devienne le constituant principal du mélange réactionnel. La quantité utilisée effectivement est largement fonction de considérations économiques, car la vitesse de réaction croît avec la quantité de catalyseur et le catalyseur peut agir à la fois en tant que catalyseur et comme solvant lorsqu'il est utilisé en grande quantité.

En général, la quantité de catalyseur utilisée est telle que le rapport molaire du catalyseur à l'alkane de départ est comprise entre environ 0,05 et 5,0 et, de préférence, entre environ 0,2 et 2,0.

De même, lorsqu'on utilise un sel minéral en association avec un amide, sa quantité est telle que le rapport molaire initial du sel à l'alkane de départ est compris entre environ 0,05 et 5,0 et, de préférence, entre environ 0,2 et 2,0.

On peut préparer les catalyseurs (3) à (6) ci-dessus avant de les placer dans le récipient réactionnel, ou on peut les préparer *in situ* dans le réacteur lui-même. Pour la préparation du catalyseur *in situ*, on fait réagir une amine convenablement choisie, soit avec un halogénure d'hydrogène gazeux anhydre, soit avec un halogénure organique approprié, selon que l'on désire en tant que catalyseur un halogénure d'amine ou un sel d'ammonium quaternaire. Il peut éventuellement être convenable de chauffer le catalyseur ainsi formé afin de l'obtenir sous forme fondue avant d'ajouter l'alkane si le catalyseur est solide à la température ambiante.

Le sel minéral utilisé éventuellement avec l'amide de catalyseurs (1) ou (2) peut être ajouté tel quel au mélange réactionnel, ou bien il peut être formé *in situ* dans le réacteur au fur et à mesure que la réaction de déshydrohalogénéation se déroule. Pour la préparation d'un catalyseur *in situ*, le cation, à savoir un ion ammonium, un ion de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, est ajouté initialement au système sous forme d'un sel autre qu'un halogénure. Le sel joue le rôle de précurseur d'halogénure se transformant en halogénure lorsqu'il est au contact de l'hydrohalogénure dégagé pendant la réaction de déshydrohalogénéation. En tant que précurseurs d'halogénures utilisables avec efficacité, on peut citer les carbonates, les oxydes et les hydroxydes du cation. Les halogénures hydratés sont également utilisables sans sortir du cadre de la présente invention.

On peut utiliser toute méthode de combinaisons des composants du système; on peut les ajouter dans le réacteur dans n'importe quel ordre. Lorsque l'on effectue la réaction en discontinue, il convient en général de combiner tous les composants à la température ambiante, puis de chauffer le mélange à la
5 température choisie. En général, la réaction est terminée en quelques heures.

Plutôt que de donner un mélange de diènes isomères, le procédé de la présente invention, lorsqu'il est conduit à son terme, donne un produit constitué principalement de 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiène.
Une fois que la réaction est terminée, on peut distiller directement le
10 produit dans le réacteur. Il est avantageux de placer le réacteur sous vide partiel au cours de la distillation, de sorte que la distillation puisse s'effectuer à une température du même ordre ou inférieure à la température réactionnelle.

On peut également mettre en oeuvre le procédé de la présente invention
15 en continu. On amène alors l'alkane en continu au système et on retire en continu le diène et le gaz hydrohalogéné. Dans ce type de fonctionnement, on ajoute l'alkane au catalyseur ou au mélange catalytique, alors que ce dernier est déjà à la température réactionnelle. L'opération en continu exige, soit un système de recyclage, soit une colonne de fractionnement de
20 bien plus grande complexité qu'un simple condenseur, car il est nécessaire que le temps de contact soit assez important pour que les deux moles d'hydrohalogénure soient éliminées. En général, le procédé en continu exige de plus grandes concentrations de catalyseur que le procédé en discontinu. On peut obtenir des améliorations de l'efficacité, cependant, en utilisant
25 un système à plusieurs étapes, telles qu'une disposition de réacteurs en cascade. Ces diverses étapes permettent d'utiliser une combinaison de températures et des concentrations de catalyseurs différentes, soigneusement sélectionnées pour optimiser le rendement et minimiser la quantité d'oléfine trichlorée dans les produits. Le contrôle de la production peut être égale-
30 ment obtenu par l'emploi d'un procédé semi-continu selon lequel les charges d'alimentation et de produit sont interrompues par intermittence, alors que la réaction continue à se poursuivre.

En général, le diène obtenu peut être récupéré du mélange réactionnel par toute technique classique. La technique la plus recommandable consiste
35 à effectuer une simple distillation sous pression réduite.

On peut réutiliser indéfiniment le catalyseur restant en cuve pour traiter une nouvelle série de matières premières. Il n'est pas nécessaire de procéder à la régénération du catalyseur, sauf si les matières premières elles-mêmes renferment des impuretés à point d'ébullition élevé qui s'ac-
40 cumulent dans le réacteur.

Selon un autre mode de réalisation, lorsqu'on utilise un amide ou un sel minéral, on peut les sortir du mélange réactionnel par un lavage à l'eau, ce qui laisse le diène obtenu en tant que phase liquide surnageante que l'on peut séparer de la phase aqueuse par décantation.

- 5 On peut faciliter ce mode opératoire en additionnant un solvant hydrocarboné au système. Après la distillation ou après le lavage à l'eau, on peut purifier encore le produit lui-même par toute méthode classique. Les intermédiaires oléfiniques présents dans le produit peuvent être, soit éliminés, soit transformés en diènes par une déshydrohalogénéation supplémentaire.
- 10 En général, la quantité d'oléfine formée peut être diminuée en augmentant la température réactionnelle, en augmentant la quantité de catalyseur utilisé ou le temps de réaction, ou encore en choisissant soigneusement le catalyseur. Le gaz hydrohalogéné peut être mis sous pression, lavé ou amené à toute autre installation afin d'être utilisé en tant qu'agent d'halogénéation ou de
- 15 neutralisation.

Il est évident, d'après la description qui précède, que l'on peut apporter de nombreuses variantes au procédé ci-dessus sans sortir du cadre de l'invention.

- 20 D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des exemples donnés à titre illustratif mais non-limitatif.

EXEMPLE 1

- 25 Dans un ballon de 1 de capacité, chauffé à l'aide d'un bain d'huile, équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un condenseur à reflux ainsi que d'une purge d'azote menée à un barboteur caustique, on introduit 171,1g (0,750 mole) de 1,1,1,3-tétrachloro-4-méthylpentane pur à 95,4% (qu'on désignera dans la suite de la présente description par l'abréviation "TCMP"), 60,0g (1,41 mole) de chlorure de lithium, et 195 ml
- 30 (2,00 moles) de N-méthylpyrrolidone. On a préparé à part le TCMP par condensation de 3-méthyl-1-butène avec le tétrachlorure de carbone sur du chlorure ferreux, selon le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 4 070 404 de Lupichuk (1978), et les impuretés présentes sont les sous-produits de la réaction de condensation.

- 35 On chauffe le mélange au reflux sous atmosphère d'azote et on prélève périodiquement des échantillons que l'on analyse par chromatographie en phase gazeuse. Avant l'injection, on dilue chaque échantillon dans l'eau, et on les extrait à l'aide d'hexane. La quantité de 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène (en abrégé, dans la présente description, "DCMP"), détectée
- 40 dans chaque échantillon, a été consignée ci-après.

Les teneurs indiquées sont les aires relatives des pics du chromatogramme sans tenir compte du solvant. Les pourcentages des surfaces correspondent à peu près aux pourcentages molaires.

TABLEAU I

— PROGRES DE LA REACTION —

	Temps à partir du début du reflux (heures)	Température du mélange réactionnel (°C)	Teneur en DCMP (% aires)
5	0	178	—
10	0,5	174	49,6
	1,0	173	75,0
	1,5	173	86,1
15	2,0	173	94,4
	2,25	173	100,0

La diminution de la température réactionnelle reflète la modification de la composition du mélange réactionnel, c'est-à-dire, le remplacement progressif du TCMP par le DCMP. Les résultats de la colonne de droite du Tableau I, ci-dessus, correspondent très étroitement à la conversion du TCMP en DCMP, le reste étant constitué de TCMP n'ayant pas réagi et d'oléfines trichlorées intermédiaires. Comme l'indique le dernier chiffre, la conversion est complète après 2,5 heures de reflux, ce qui s'accompagne d'une conversion de 100% en DCMP et sans présence détectable de TCMP, d'oléfines intermédiaires, de composés acétyléniques, ni d'autres isomères du diène présent dans le mélange réactionnel.

Lorsque la réaction est terminée, on refroidit le système et on l'amène sous une pression de 100 torrs, puis on distille. La fraction du milieu est analysée par résonance magnétique nucléaire du proton et de carbone 13, par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse, toutes ces techniques confirmant que l'on a bien affaire à un 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène.

EXEMPLE 2

On opère selon la méthode de l'Exemple 1 dans un ballon réactionnel de 0,5l de capacité, dans lequel on introduit:

- 59,5g (0,250 mole) de TCMP à 94,0% de pureté, et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 5,5 heures de reflux à une température comprise entre 180 et 190°C, on refroidit le mélange réactionnel et on dilue à l'eau, puis on extrait le produit à l'aide d'hexane. Par analyse de l'extrait par chromatographie en phase gazeuse par comparaison avec un témoin, on observe que 57,4% du TCMP initial a été transformé en DCMP. Une comparaison des temps de rétention confirme que le DCMP est le seul diène obtenu. On n'observe pas la présence d'autres diènes ni de dérivés acétyléniques.

EXEMPLE 3

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 59,5g (0,250 mole) de TCMP à 94,0% de pureté,
- 25,0g (0,168 mole) de CaCO_3 , et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 5 heures de reflux à une température comprise entre 153 et 170°C, on récupère le produit et on l'analyse. On observe un taux de conversion de 77,8% du TCMP en DCMP. On n'observe pas la présence d'autres diènes ni de composés acétyléniques.

EXEMPLE 4

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 59,5g (0,250 mole) de TCMP à 94,0% de pureté,
- 20,0g (0,180 mole) de CaCl_2 , et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 5 heures de réaction à une température comprise entre 168 et 176°C, l'analyse du produit récupéré indique un taux de conversion de 89,8% du TCMP en DCMP. On n'observe pas la présence d'autres diènes ni de composés acétyléniques.

EXEMPLE 5

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 59,5g (0,250 mole) de TCMP à 94,0% de pureté,
- 20,0g (0,145 mole) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$, et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 5 heures de réaction à une température comprise entre 170 et 175°C, l'analyse du produit récupéré indique un taux de conversion de 89,9% du TCMP en DCMP. On n'observe pas la présence d'autres diènes ni de composés acétyléniques.

EXEMPLE 6

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,0% de pureté,
- 20,0g (0,096 mole) de BaCl_2 , et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 4,2 heures de chauffage à une température comprise entre 154 et 184°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 47% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 7

5 On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 59,5g (0,250 mole) de TCMP à 94% de pureté,
- 20,0g (0,120 mole) de KI, et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 6,5 heures de chauffage à une température comprise entre 170 et 175°C,
10 on récupère le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 5% du TCMP en DCMP et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 8

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 15
- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
 - 20,0g (0,342 mole) de NaCl, et
 - 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 6 heures de chauffage à une température comprise entre 175 et 189°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion
20 de 64% du TCMP en DCMP et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 9

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 25
- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
 - 20,0g (0,476 mole) de NaF, et
 - 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 4,5 heures de chauffage à une température comprise entre 175 et 198°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 23% du TCMP en DCMP et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

30 EXEMPLE 10

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
- 20,0g de MgCl₂ partiellement hydraté, et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

35 Après 4,8 heures de reflux à une température comprise entre 150 et 162°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 20% du TCMP en DCMP et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 11

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
- 20,0g (0,344 mole) de KF, et
- 5 — 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 5,3 heures de reflux à une température comprise entre 180 et 181°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 53% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 12

10 On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
- 20,0g (0,268 mole) de KCl, et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 5,3 heures de reflux à une température comprise entre 184 et 192°C, 15 on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 60% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 13

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 20 — 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
- 20,0g (0,194 mole) de NaBr, et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 5,5 heures de reflux à une température comprise entre 175 et 181°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 25 3% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 14

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
- 30 — 20,0g (0,374 mole) de NH₄Cl, et
- 63 ml (65g, 0,65 mole) de N-méthylpyrrolidone.

Après 6,4 heures de reflux à une température comprise entre 185 et 192°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 80,2% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

35 EXEMPLE 15

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 57,0g (0,241 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
- 20,0g (0,472 mole) de LiCl, et
- 40 — 81 ml (0,65 mole) de N,N-diéthylacétamide.

Après 4,3 heures de reflux à une température comprise entre 170 et 179°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 94,7% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 16

5 On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 49,0g (0,207 mole) de TCMP à 94,8% de pureté,
- 17,2g (0,406 mole) de LiCl, et
- 52 ml (0,56 mole) de N,N-diméthylacétamide.

Après 6 heures de reflux à une température comprise entre 162 et 168°C,
10 on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 56,8% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 17

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 15
- 59,5g (0,250 mole) de TCMP à 94,1% de pureté,
 - 20,0g (0,47 mole) de LiCl, et
 - 50 ml (0,65 mole) de diméthylformamide.

Après 2,2 heures de chauffage à une température comprise entre 160 et 165°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de
20 15% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

EXEMPLE 18

On opère selon le procédé de l'Exemple 2, à partir de:

- 25
- 59,5g (0,250 mole) de TCMP à 94,1% de pureté,
 - 20,0g (0,47 mole) de LiCl, et
 - 50 ml (0,65 mole) de diméthylformamide.

Après 6 heures de chauffage à une température de l'ordre de 168°C, on recueille le produit et on l'analyse. On constate un taux de conversion de 35% du TCMP en DCMP, et l'absence d'autres diènes et de composés acétyléniques.

30

EXEMPLE 19

On opère selon le procédé de l'Exemple 1, avec un ballon de 0,3ℓ de capacité, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur, et placé dans un chauffe-ballon, à partir de 14,2g (0,167 mole) de N-méthylpyrrolidone, et 112g (0,5 mole) de TCMP, introduits à température ambiante.
35 On chauffe le mélange tout en faisant barboter du gaz chlorhydrique anhydre en dessous de la surface du liquide. On fait passer ainsi 6,5g (0,178 mole) de HCl. Lorsque la température du système atteint 185°C, on observe le dégagement de bulles de gaz du mélange réactionnel.

On laisse le mélange au reflux durant 7h $\frac{1}{4}$, la température diminue progressivement de 185°C à 170°C du fait du changement de composition du mélange réactionnel. On suit le déroulement de la réaction par analyse à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse d'échantillons de liquides prélevés périodiquement dans le ballon. Avant l'injection, on dissout chaque échantillon dans le disulfure de carbone, puis on le lave d'abord à l'aide de HCl dilué, puis d'eau. Les résultats de la chromatographie sont consignés dans le Tableau II, ci-dessous, sans tenir compte du CS₂:

TABLEAU II

— ANALYSES DES PRODUITS —

Temps de réaction (h)	Pourcentages relatifs des Surfaces		
	DCMP *	Tri **	TCMP ***
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
7,25	98,6	1,0	0,4

* DCMP : désigne le 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène.

** Tri : désigne les oléfines trichlorées.

*** TCMP : désigne le 1,1,1,3-tétrachloro-4-méthylpentane.

Dans chaque cas, on observe un seul pic du diène. Lorsque l'on distille le mélange réactionnel final et qu'on l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN), on constate que le seul diène présent est le 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène (DCMP). On n'observe pas la présence d'autres isomères. Les oléfines trichlorées intermédiaires apparaissent sous forme de plusieurs pics distincts sur le chromatogramme. La surface relative de ceux-ci est combinée pour obtenir le Tableau II, ci-dessus.

Après avoir prélevé le dernier échantillon du système, on met le système sous vide partiel, abaissant la pression à 16 mm de mercure. On distille alors le produit du mélange réactionnel à cette pression à une température comprise entre 61 et 65°C. On sèche ensuite le produit, le pèse et l'analyse. Le rendement en diène est de 64,0g; il a une pureté de 95,6 exprimée en poids, ce qui correspond à un rendement de 81,0%.

EXEMPLE 20

On opère selon le procédé de l'Exemple 19, à partir de 67,2g (0,3 mole) de TCMP et 16,6g (0,06 mole) de chlorure de tétrabutylammonium.

On prépare ce dernier préalablement, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de
5 former le catalyseur *in situ*. On commence la réaction à 166°C, et on la
laisse se dérouler pendant 3,5 heures. Durant ce temps, la température de
reflux chute à 157°C.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du produit final indique la
présence de 72% de DCMP, 10% d'oléfines trichlorées, et 3% de TCM (surface
10 relative en %). On n'observe pas la présence d'isomères, de diènes ni de DCMP.

EXEMPLE 21

On opère selon le procédé de l'Exemple 19, à partir de 196g (0,5 mole)
d'Alamine 336[®], 112g (0,5 mole) de TCM, et une quantité suffisante de HCl
anhydre pour saturer le récipient. L'alamine 336[®] est un produit commercial
15 vendu par la Société "Henkel Corporation", Kankakee, Illinois, et il s'agit
d'une tricaprylylamine; par le terme "caprylyle", on entend un mélange de
radicaux alkyles linéaires saturés, comportant 8 à 10 atomes de carbone,
avec prédominance de chaîne à 8 atomes de carbone. L'alamine 336[®] présente
une masse moléculaire de 392.

20 On effectue la réaction pendant 2 heures, à une température de reflux
comprise entre 180 et 188°C.

L'analyse du produit final indique la présence de 98% de DCM et l'absence
de TCMP, d'oléfines trichlorées, et de diènes isomères du DCMP.

On obtient 72g de produit distillé à 94% de pureté en poids, ce qui corres-
25 pond à un rendement de 95%.

EXEMPLE 22

On opère selon le procédé de l'Exemple 19, à partir de 106g (0,3 mole)
de tri-n-octylamine et de 67,2g (0,3 mole) de TCMP, que l'on sature à l'aide
de HCl anhydre. Après 3 heures de réaction à une température de l'ordre de
30 180 à 10°C, l'analyse du mélange réactionnel indique la présence de 88% de
DCM, 6% d'oléfines trichlorées, et l'absence de TCM et de diènes isomères
du DCMP.

On obtient 42,3g de produit distillé, d'une pureté de 91,4% en poids, ce qui
correspond à un rendement de 90,7%.

EXEMPLE 23

On opère selon le procédé de l'Exemple 19, à partir de 64,6g (0,5 mole) de quinoline et 112g (0,5 mole) de TCMP, saturés à l'aide d'HCl anhydre. Après 3,5 heures de temps de réaction à une température comprise entre 170 et 180°C, l'analyse du mélange réactionnel indique la présence de 92% (d'après les surfaces relatives) de DCMP, et l'absence de TCMP, d'oléfines trichlorées et d'isomères du DCMP. Par distillation, on obtient 69,2g de produit d'une pureté de 92,4% en poids, soit un rendement de 90,0%.

EXEMPLE 24

On opère selon le procédé de l'Exemple 19, à partir de 130,5g (0,25 mole) de tri-n-dodécylamine et 56g (0,25 mole) de TCMP, saturés par HCl anhydre. Après 5 heures de réaction à une température comprise entre 181 et 190°C, l'analyse du mélange réactionnel indique la présence de DCMP à 98% de pureté et l'absence de TCMP, d'oléfines trichlorées, ou d'isomères de DCMP. Par distillation, on obtient 34,5g de produit pur à 96% en poids, ce qui correspond à un rendement de 93%.

EXEMPLE 25

On opère selon le procédé de l'Exemple 19, à partir de 72,0g (0,5 mole) de tri-n-propylamine et 112g (0,5 mole) de TCMP, que l'on sature à l'aide d'HCl anhydre. Après 2 heures de réaction à une température comprise entre 173 et 175°C, l'analyse du mélange réactionnel indique la présence de 98% (d'après les surfaces relatives) de DCMP, et l'absence de TCMP, d'oléfines trichlorées et d'isomères de DCMP. Par distillation, on obtient 69,6g de produit pur à 96,3% en poids, ce qui correspond à un rendement de 92%.

EXEMPLE 26

On opère selon le procédé de l'Exemple 19, à partir de 78g (0,5 mole) de diéthylcyclohexylamine et 112g (0,5 mole) de TCMP, que l'on sature à l'aide de HCl anhydre. Après 2 heures de réaction à une température comprise entre 169 et 174°C, on analyse le mélange réactionnel et on obtient 98% (d'après les surfaces relatives) de DCMP. On n'observe pas la présence de TCMP, de diènes, ni d'oléfines trichlorées. Par distillation, on obtient 70,0g de produit pur à 96,4% en poids, ce qui correspond à un rendement de 93%.

EXEMPLE 27

Cet exemple se rapporte à l'emploi du chlorhydrate de tri-n-butylamine en tant que catalyseur sous pression réduite.

Dans un ballon réactionnel, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre,
5 d'un condenseur, et chauffé par un bain d'huile, relié à une trompe à eau par l'intermédiaire d'une trappe refroidie à l'aide d'un mélange de carbo-
glace et d'isopropanol, on introduit 95 ml (74g, 0,40 mole) de tri-n-butyl-
amine, et on purge à l'aide d'azote. On fait passer ensuite du gaz chlorhy-
drique anhydre dans le ballon en le faisant entrer en dessous de la surface
10 du liquide, jusqu'à ce que l'on ait absorbé 30g (0,80 mole, soit un excès
de 100% de HCl). L'excès de HCl (c'est-à-dire la quantité qui excède celle
qui est nécessaire pour former le chlorhydrate d'amine) reste dans le ballon
sous forme dissoute dans le liquide.

Au cours de l'addition d'HCl, la température augmente à 94°C. Après
15 l'addition de HCl, on introduit 48g (0,21 mole) de TCMP (à 97% de pureté)
rapidement au système, et on commence le chauffage en portant la tempé-
rature du bain d'huile à 183°C. Au fur et à mesure de l'élévation de la
température, le HCl dissous s'échappe du mélange réactionnel.

Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 167°C, on met le
20 système sous vide partiel de 354 torrs (pression absolue).

La température de réaction se stabilise à 162-163°C, le système est porté
au reflux et le gaz HCl s'échappe du liquide.

On effectue la réaction pendant 3 heures $\frac{1}{2}$. Durant ce temps, on prélève
plusieurs échantillons des mélanges réactionnels aux fins d'analyse.

25 On ajoute à chaque mélange un mélange hexane/eau, et on injecte un échan-
tillon de la phase hexanique dans la colonne chromatographique.

Par ce moyen, on élimine le catalyseur de l'analyse puisque la phase aqueuse
extraît le catalyseur du mélange.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau III, ci-après.

TABLEAU III

— ANALYSES DES PRODUITS —

Temps de la réaction (h)	Surface relative des pics en %		
	DCMP *	Tri **	TCMP ***
0,05	0,5	3,5	96,0
0,6	39,5	23,5	37,0
2,0	97,0	1,5	1,5
2,5	98,5	1,0	0,5
3,0	100,0	0	0

* DCMP : indique le 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène

** Tri : indique les oléfines trichlorées

*** TCMP : indique le 1,1,1,3-tétrachloro-4-méthylpentane.

Après avoir prélevé le dernier échantillon, on abaisse le bain d'huile et on purge le système à l'aide d'azote. On distille ensuite le mélange réactionnel sous une pression de 0,7 torr, et on élève progressivement la température à 140°C. Pour recueillir le distillat, on utilise un piège refroidi dans un mélange carboglace/isopropanol, suivi d'un piège refroidi à l'azote liquide disposé en série pour collecter le distillat.

Le catalyseur reste dans le ballon réactionnel et on recueille une huile trouble (31,1g) dans la trappe à carboglace. On ne recueille rien d'autre dans la trappe refroidie dans l'azote liquide.

On sèche l'huile contenue dans la trappe à carboglace à l'aide de cristaux de sulfate de sodium et on filtre pour obtenir 30,0g d'une huile jaune pâle que l'on balaie à l'azote pendant 30 minutes.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse confirment que le produit est bien le 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène présentant une pureté de 91,8% en poids, ce qui correspond à un rendement de 89,0% par rapport à la théorie. On n'observe pas la présence d'autres diènes.

EXEMPLE 28

Cet exemple se rapporte à l'utilisation d'une purge à l'azote introduite sous la surface du liquide pour favoriser l'élimination de HCl lorsque l'on utilise en tant que catalyseur le chlorhydrate de tri-n-butylamine.

On introduit 238 ml (185g, 1,00 mole) de tri-n-butylamine sous azote, puis 42g (1,15 mole) de HCl anhydre, pour former le chlorhydrate de l'amine en utilisant le ballon réactionnel de l'Exemple 9. On ajoute ensuite 115g (0,50 mole) de TCMP et on chauffe le système comme précédemment.

- 5 Bien que l'on ait relié une trompe d'aspiration au condenseur à la sortie du ballon réactionnel, on fait une réaction modérée de manière que la pression du système soit à 1 ou 2 torrs en dessous de la pression atmosphérique à tout moment.

- 10 Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 165°C, on fait arriver un flux d'azote en dessous de la surface du liquide selon un débit de 123 ml/mn mesuré à l'aide d'un rotamètre calibré. On maintient la température à 165°C sans reflux pendant 3 heures. Durant ce temps, on prélève plusieurs échantillons que l'on analyse, comme dans l'Exemple 9. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau IV, ci-dessous:

TABLEAU IV

— ANALYSES DES PRODUITS —

Temps de la réaction (h)	Surface relative des pics			Isomères de DCMP
	DCM *	Tri **	TCMP ***	
0	6,3	12,5	81,2	-
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

* DCMP : indique le 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène

30 ** Tri : indique les oléfines trichlorées

*** TCMP : indique le 1,1,1,3-tétrachloro-4-méthylpentane.

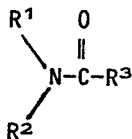
- Après avoir prélevé le dernier échantillon, on isole le produit comme dans l'Exemple 9, et on obtient 73,2g d'un produit dont la pureté est de 90,2% exprimée en poids de DCMP, ce qui correspond à un rendement de 87,5% par rapport à la théorie.

35 Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus, qui peuvent faire l'objet de nombreuses variantes.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation des 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiène, caractérisé en ce que l'on chauffe le 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane à une température comprise entre 150 et 220°C environ en présence d'une quantité catalytique d'un amide choisi dans le groupe formé par:

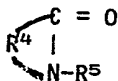
- 1• les N,N-dialkylamides, de formule:



dans laquelle:

- R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, sont des radicaux alkyles comportant 1 à 6 atomes de carbone, ou forment ensemble un groupe alkylène comportant 3 à 6 atomes de carbone; et R³ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant 1 à 12 atomes de carbone.

- 2• des amides cycliques, de formule:



dans laquelle:

- R⁴ est un radical alkylène comportant 2 à 12 atomes de carbone; et R⁵ est un radical alkyle comportant 1 à 12 atomes de carbone.

- 3• des hydrohalogénures d'amines tertiaires, dans lesquels les substituants portés par l'azote sont des groupes alkyles ou cycloalkyles comportant au minimum 3 atomes de carbone chacun.

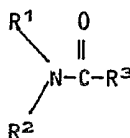
- 4• des hydrohalogénures de N-alkyl alkylèneimines, dans lesquels le groupe alkyle comporte 1 à 6 atomes de carbone et le groupe alkylène comporte 3 à 7 atomes de carbone.

- 5• des hydrohalogénures de quinoline, et

- 6• des halogénures de tétraalkylammonium, dans lesquels trois au moins des groupes alkyles comportent au minimum 3 atomes de carbone chacun.

2.- Procédé de préparation de 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiène, caractérisé en ce que l'on chauffe un 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane à une température comprise entre 150 et 220°C, en présence d'une quantité catalytique d'un amide choisi dans le groupe constitué par:

- 1• des N,N-dialkylamides, de formule:



5

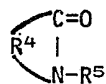
dans laquelle:

R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, sont des radicaux alkyles comportant 1 à 4 atomes de carbone; et

R³ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant 1 à 3 atomes de carbone; et

10

- 2 des amides cycliques, de formule:



15

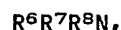
dans laquelle:

R⁴ est un radical alkylène comportant 3 à 6 atomes de carbone,

R⁵ est un radical alkyle comportant 1 à 3 atomes de carbone,

et en présence, en outre, d'une quantité catalytique d'un sel minéral choisi parmi les halogénures de métal alcalin, les halogénures de métal alcalino-terreux et les sels d'hydrohalogénures d'amines répondant à la formule:

20



dans laquelle: R⁶, R⁷ et R⁸, sont indépendamment l'un de l'autre, des radicaux alkyles comportant 1 à 2 atomes de carbone ou des atomes d'hydrogène.

25

3.- Procédé de préparation d'un 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiène, caractérisé en ce que l'on chauffe un 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane, à une température comprise entre 150 et 220°C environ, en présence d'une quantité catalytique d'un halogénure de base azoté, choisi parmi les hydrohalogénures d'amines tertiaires, dans lesquels les substituants de l'atome d'azote sont: des radicaux alkyles comportant 4 à 15 atomes de carbone, ou des radicaux cycloalkyles comportant 6 à 8 atomes de carbone; des hydrohalogénures de N-alkyl alkylèneimines, dans lesquels les groupes alkyles comportent 1 à 3 atomes de carbone et le groupe alkylène comprend 4 à 6 atomes de carbone; des hydrohalogénures de quinoline, et des halogénures de tétraalkylammonium, comportant un nombre d'atomes de carbone compris entre 16 et 32 au total.

30

35

4.- Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le 1,1-dihalo-4-méthyl-1,3-pentadiène est le 1,1-dichloro-4-méthyl-1,3-pentadiène.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport molaire initial du catalyseur au 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane est compris entre 0,05 et 5,0 environ.

5 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport molaire initial du catalyseur au 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane est compris entre 0,2 et 2,0 environ.

10 7.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire initial de l'amide au 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane est compris entre 0,05 et 5,0 environ, et en ce que le rapport molaire initial du sel minéral au 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane est compris entre 0,05 et 5,0 environ.

15 8.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire initial de l'amide au 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane est compris entre 0,2 et 2,0 environ, et en ce que le rapport molaire initial du sel minéral au 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane est compris entre 0,2 et 2,0 environ.

9.- Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la température à laquelle on porte le 1,1,1,3-tétrahalo-4-méthylpentane est comprise entre 165 et 195°C environ.