

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 890

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 21/19
C 07 C 17/34

(21) PV 2815-87.M
(22) Přihlášeno 22 04 87

(40) Zveřejněno 12 07 89
(45) Vydáno 01 04 90

(75)
Autor vynálezu

HÁJEK MILAN ing. CSc.,
ČERMÁK JAN ing. DrSc., PRAHA,
ŠILHAVÝ PŘEMYSL ing.,
NOVÁK MIROSLAV doc. ing. CSc., ŘÍČANY

(54)

Způsob výroby 1,1-dichlór-4-metyl-1,3-penta-
dienu

(57) Způsob výroby 1,1-dichlór-4-metyl-1,3-pentadienu katalytickou dehydrochlorací 1,1,1,3-tetrachlór-4-methylpentanu za katalýzy chloridu nebo oxidu či octanu zinečnatého v přítomnosti kyseliny octové nebo mravenčí při teplotě 100 až 130 °C. 1,1-Dichlór-4-metyl-1,3-pentadien je důležitým meziproduktem při výrobě derivátů kyseliny permethrinové diazoacetátovým postupem. Estery kyseliny permethrinové jsou moderními vysoce účinnými insekticidy, známé jako syntetické pyrethroidy a používané v prostředcích na ochranu rostlin.

Vynález se týká způsobu výroby 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu katalytickou dehydrochlorací 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu.

1,1-Dichlor-4-metyl-1,3-pentadien je důležitým meziproduktem při výrobě insekticidně účinných látek nazývaných syntetické pyrethroidy. Tento dien se obvykle vyrábí kondenzací chloralu s izobutylenem čtyřstupňovým postupem, viz Farkaš a kol.: Coll. Czech. Chem. Commun. **24**, 2230 (1959), zahrnujícím kondenzaci, acetylaci, dehydrochloraci a izomeraci. Tento postup však zahrnuje nákladnou eliminaci zinku a je doprovázen značným množstvím odpadů.

Shora uvedený dien lze také připravit jednodušším způsobem, při kterém se tetrachlormetan aduje na 3-metyl-1-buten za vzniku 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, načež se provede dehydrochlorace v kapalně fázi za vzniku 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu. Jako dehydrochlorační činidla byly použity aminy (NSR pat. přihl. č. 2 624 340 (1976) nebo hydroxidy alkalických kovů v nevodném prostředí (USA pat. č. 4 070 404 (1978)).

Z průmyslového hlediska je nejvýhodnějším způsobem dehydrochlorace 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu katalytické provedení dehydrochlorační reakce. Jako dehydrochlorační katalyzátor 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu byl popsán chlorid ciničitý v NSR pat. přihl. č. 2 751 435 (1978). Jeho nevýhodou je však nízká teplota varu (113 °C) a vysoká těkavost při dehydrochlorační reakci vyžadujících teploty 140 až 170 °C, což způsobuje odvádění katalyzátoru z reakční směsi současně se vznikajícím chlorovodíkem. Tento vynález výše uvedené nevýhody zcela odstraňuje a celý postup zjednodušuje.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob katalytické výroby 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu podle vynálezu, jehož podstatou je, že se 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentan podrobí katalytické dehydrochlorační reakci v přítomnosti chloridu nebo oxidu či octanu zinečnatého v přítomnosti rozpouštědla zahříváním reakční směsi k varu při teplotě 100 až 130 °C, dokud se uvolňuje chlorovodík.

Výchozí surovina, tj. 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentan je snadno dostupný katalytickou reakcí tetrachlormetanu s 3-metyl-butenem podle čs. A0 257 965, poskytující produkt téměř v kvantitativním výtěžku. Shora uvedený dien lze takto připravit jednodušeji dvoustupňovým katalytickým postupem podle vynálezu s minimálním množstvím odpadů.

Jako dehydrogenačního katalyzátoru je výhodné použít chloridu zinečnatého nebo jiné sloučeniny zinku s kyslíkem, nebo ve formě soli s anorganickou nebo organickou kyselinou, jako je oxid nebo octan zinečnatý. Tyto sloučeniny zinku se snadno přemění v reakční směsi na chlorid zinečnatý, a sice vznikajícím chlorovodíkem nebo přidáním katalytického množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové do reakční směsi, což se projeví zkrácením reakční doby.

Dehydrochlorační reakci lze provádět bez rozpouštědla, to však vyžaduje vyšších reakčních teplot kolem 150 až 170 °C, je proto výhodnější použití vhodného rozpouštědla, jako je např. kyselina octová nebo kyselina mravenčí. V jejich přítomnosti probíhá dehydrochlorační reakce snadněji i při nižších teplotách zpravidla při 100 až 125 °C. V případě použití kyseliny mravenčí jako rozpouštědla dochází během reakce k jejímu částečnému rozkladu na vodu a oxid uhelnatý, což však není na závadu dehydrochlorační reakci. Výhodou použití kyseliny octové a kyseliny mravenčí jako rozpouštědel je snadnost jejich recyklace oddestilováním z reakční směsi, což přispívá k ekonomii postupu, neboť chlorid zinečnatý zbylý po reakci lze znovu použít v další vsádce.

Postupem podle vynálezu se dosahuje snížení odpadů na minimum. Odpady, které dosahují maximálních hodnot 10 % hmot. na produkt, jsou obvykle vysokovroucí látky vzniklé snadnou polymerací výše uvedeného produktu, tj. dienu, zejména v přítomnosti vzduchu. K potlačení polymerace dienu, zejména při jeho izolaci z reakční směsi, je proto vhodné přidat do reakčního systému inhibitor polymerace, jako je např. tercbutylkatechol nebo hydrochinonmonometyleter ap. Nejvhodnějším způsobem izolace produktu je vakuová destilace či rektifikace nebo destilace s vodní parou.

Uvedené příklady blíže popisují způsob výroby 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu podle vynálezu, aniž by omezovaly nebo vymezovaly rozsah jeho platnosti.

Příklad 1

Směs 10,3 g 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, 17 g kyseliny octové a 1,5 g chloridu zinečnatého se zahřívá k varu při teplotě 118 až 120 ° po dobu 6 h, kdy se přestane uvolňovat chlorovodík. Reakční směs se ochladí, zředí vodou, organická vrstva se oddělí a vodná vrstva se extrahuje chloroformem. Ze spojených organických fází se destilací za sníženého tlaku izo-

luje 6,2 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 89,2 % o čistotě 96 % a t.v. 116 až 119 °C/23 kPa.

Příklad 2

Směs 10,3 g 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, 4 g kyseliny octové a 0,7 g chloridu zinečnatého se zahřívá k varu při teplotě 118 až 125 °C po dobu 5 h, kdy se přestane uvolňovat chlorovodík. Způsobem podle příkladu 1 se izoluje 5,7 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 82 % o čistotě 95 %.

Příklad 3

Směs 3,9 g 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, 16 g kyseliny octové a 1,4 g oxidu zinečnatého se zahřívá k varu při teplotě 118 až 119 °C po dobu 12 h. Způsobem podle příkladu 1 se izoluje 2,0 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 76,3 %.

Příklad 4

Směs 5,0 g 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, 4 g kyseliny octové, 0,9 g octanu zinečnatého a 0,1 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové se zahřívá k varu při teplotě 118 až 120 °C po dobu 12 h, kdy se přestane uvolňovat chlorovodík. Způsobem podle příkladu 1 se izoluje 2,9 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 86,0 %.

Příklad 5

Směs 6,5 g 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, 10 g 85 % kyseliny mravenčí a 1,0 g chloridu zinečnatého se zahřívá k varu při teplotě 100 až 102 °C po dobu 15 h, kdy se přestane uvolňovat chlorovodík. Z reakční směsi se po odpaření kyseliny mravenčí izoluje destilací za sníženého tlaku 3,2 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 73,0 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu katalytickou dehydrochlorací 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu vyznačený tím, že se dehydrochlorace provede za katalytického účinku chloridu nebo oxidu či octanu zinečnatého v množství 0,02 až 0,5 dílu hmot. na 1 díl hmot. 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu v přítomnosti 0,3 až 5 dílů hmot. kyseliny octové či mravenčí zahříváním reakční směsi k varu při teplotě 100 až 130 °C, dokud se uvolňuje chlorovodík.