



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 876

(21) PV 787-89.L  
(22) Přihlášeno 06 02 89

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 07 C 21/19

(40) Zveřejněno 14 08 90  
(45) Vydáno 04 05 92

### (75) Autor vynálezu

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

(54)

Způsob přípravy 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-  
-pentadienu

(57)

Způsob přípravy 1,1-dichlor-4-metyl-  
-1,3-pentadienu dehydrochlorací 1,1,1,3-  
-tetrachlor-4-methylpentanu v prostředí N,N-  
-dimethylformamidu při teplotě 130 až 160 °C  
za případné katalýzy chloridem lithným. 1,1-  
-Dichlor-4-metyl-1,3-pentadien je důležitým  
meziproduktem pro výrobu kyseliny permethri-  
nové a od ní odvozených syntetických pyre-  
throidů, které jsou vysoce účinnými insekti-  
cidy.

Vynález se týká způsobu přípravy 1,1-dichlor-4-methyl-1,3-pentadienu 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 jako jsou například permethrin a cypermethrin. Tento dien se obvykle vyrábí kondenzací chloralu s isobutylenem čtyřstupňovým postupem zahrnujícím také acetylaci, dehydrochloraci a isomeraci (Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 2230 /1959/). Tento vícestupňový postup je však nákladný a je doprovázen značným množstvím odpadů.

Shora uvedený dien lze také připravit jednodušším způsobem, při kterém se provede adice tetrachlormetanu na 3-metyl-1-buten za vzniku 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, který dehydrochlorací v kapalně fázi poskytne 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadien. Jako dehydrochlorační činidla byly použity báze jako jsou aminy (NSR pat. přihl. č. 2 624 340 /1976/) nebo hydroxidy alkalických kovů v nevodném prostředí (USA pat. č. 4 070 404 /1978/). Dehydrochlorační reakci 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu lze provést také katalyticky s použitím Lewisových kyselin jako jsou chlorid ciničitý (NSR pat. přihl. č. 2 751 435 /1978/) nebo lépe chlorid zinečnatý (Čs. PV 2815-87). Při kyselé katalyzované dehydrochloraci dochází vždy v jisté míře (cca do 10 %) k polymeraci produktu vlivem silné kyselého prostředí, což snižuje výtěžek produktu. Zmíněnou nevýhodu odstraňuje tento vynález, podle kterého lze obdržet žádaný produkt v kvantitativním výtěžku.

Podstatou vynálezu je způsob přípravy 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu dehydrochlorací 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu v prostředí N,N-dimethylformamidu (DMF) při teplotě 130 až 160 °C za případné katalýzy chloridem lithným.

Výchozí surovina tj. 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentan, je snadno dostupná katalytickou reakcí tetrachlormetanu s 3-metyl-1-butenem podle čs. autorského osvědčení č. 257 965, poskytující žádaný produkt téměř v kvantitativním výtěžku. Shora uvedený dien lze takto připravit jednodušejší dvoustupňovým postupem ze snadno dostupných surovin v téměř kvantitativním výtěžku.

Provedení dehydrochlorační reakce je jednoduché, protože probíhá snadno při teplotě varu DMF (153 °C), který je současně rozpouštědlem i dehydrochloračním činidlem reakce a uvolněný chlorovodík je jím vázán v důsledku bazických vlastností DMF. Dehydrochlorační reakci je možné urychlit použitím katalyzátoru jako je například chlorid lithný. Nejvhodnějším způsobem izolace produktu z reakční směsi je 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 64,9 g (0,29 mol) 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu a 190 g (2,3 mol) N,N-dimethylformamidu se zahřívá za míchání k varu (149 až 152 °C) pod zpětným chladičem po dobu 17 h, kdy veškerý 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentan zreaguje. Destilací vodní parou se izoluje 42,3 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu o teplotě varu 94 °C/11,7 kPa s výtěžkem 96,6 %.

#### Příklad 2

Směs 64,9 g (0,29 mol) 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, 190 g (2,3 mol) N,N-dimethylformamidu a 3,2 g chloridu lithného monohydrátu se zahřívá k varu při 152 až 153 °C po dobu 8,5 h za úplného zreagování 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu. Postupem podle příkladu 1 se izoluje 42,5 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 97,1 %.

#### Příklad 3

Směs 64,9 g (0,29 mol) 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, 63,6 g (0,87 mol) N,N-dimethylformamidu a 12,7 g chloridu lithného monohydrátu se zahřívá při 130 °C po dobu 43,5 h

a 1 h při 160 °C. Postupem podle příkladu 1 se izoluje 42,8 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 97,9 %.

#### Příklad 4

Směs 6,5 g (0,03 mol) 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu a 44 g (0,6 mol) N,N-dimethylformamidu se zahřívá k varu při 150 až 153 °C po dobu 20 h. Postupem podle příkladu 1 se izoluje 4,1 g 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu s výtěžkem 93,6 %.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 1,1-dichlor-4-metyl-1,3-pentadienu dehydrochlorací 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu, vyznačující se tím, že se dehydrochlorace provede působením N,N-dimethylformamidu popřípadě v přítomnosti chloridu lithného zahříváním reakční směsi při teplotě 130 až 160 °C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije na 1 molární díl 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu 3 až 20 molárních dílů N,N-dimethylformamidu.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použije na 1 hmot. díl 1,1,1,3-tetrachlor-4-methylpentanu až 0,20 hmot. dílů chloridu lithného.