
Octroiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104014**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van 2,5-dimethyl 2,4-hexadien.**
- ⑤1 Int.Cl.⁸: C07C 11/12, C07C 1/24.
- ⑦1 Aanvrager: Anic S.p.A. te Palermo, Italië.
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8104014.
- ②2 Ingediend 28 augustus 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 29 augustus 1980.
- ③3 Land van voorrang: Italië (IT).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 2435380 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1982.

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

Korte aanduiding: Werkwijze voor de bereiding van 2,5-dimethyl-2,4-hexadien.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van vloeibaar 2,5-dimethyl-2,4-hexadien uit 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol.

De verbinding 2,5-dimethyl-2,4-hexadien is zeer belangrijk daar het een tussenprodukt vormt bij de bereiding van pyrethroiden.

Er zijn reeds een aantal werkwijzen bekend voor de bereiding van 2,5-dimethyl-2,4-hexadien, waarvan de volgende genoemd kunnen worden:

- 10 1) Uit 2,5-dibroom-2,5-dimethylhexaan door elimineren van broomwaterstofzuur.
- 2) Uit 2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuraan, door verhitten in een luchtdichte buis bij 180-190°C met een vijfmaal grotere hoeveelheid van 1%^s HCl.
- 15 3) Door isomeriseren van 2,5-dimethyl-1,5-hexadien in aanwezigheid van een alcoholische alkali-oplossing bij 180°C.
- 4) Uit 1-broom-2-methyl-1-propaan in aanwezigheid van natrium in benzeen bij 55-65°C.
- 5) Door isomeriseren van 2,5-dimethyl-1,5-hexadien op
- 20 aluminiumoxyde bij 365°C of op een mengsel van Cr₂O₃-Al₂O₃ bij 250°C.
- 6) Uit 2,5-dimethyl-1,5-hexadien door koken met 4-tolueen-sulfonzuur.

Deze werkwijzen zijn uitzonderlijk, commercieel onbelangrijk en in hoofdzaak alleen geschikt voor bereiding op laboratoriumschaal.

Er bestaan ook werkwijzen voor de bereiding van 2,5-dimethyl-2,4-hexadien die evenals de werkwijze der uitvinding van 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol (DHAD) uitgaan.

30 Bij deze werkwijzen die omslachtig, duur en weinig selectief zijn, laat men DHAD over een katalytisch bed van aluminiumoxyde geïmpregneerd met orthofosforzuur, of op aluminiumoxyde, of op een mengsel van aluminiumoxyde en chroomtrioxyde stromen bij een temperatuur van 200 tot 300°C.

35 Onder deze omstandigheden kunnen behalve 2,5-dimethyl-2,4-

hexadien andere ongewenste C_8H_{14} -isomeren ontstaan.

Anderzijds is bekend (zie HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Vol. VI/3, blz. 528-535) dat diolen waarvan de twee hydroxylgroepen door vier koolstofatomen van elkaar gescheiden
5 zijn, zoals 2,5-dimethyl-1,5-hexaandiol, door intramoleculaire ringvorming onder afscheiding van water gemakkelijk tetrahydrofuranverbindingen vormen.

De vorming van 2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran is meer in het bijzonder beschreven in de literatuur (W. REPPE, Annalen der
10 Chemie, Vol. 596, blz. 110 (1955)) waarbij DHAD met een waterige oplossing van fosforzuur of kaliumbisulfaat onder terugvloei-koeling of met verdund zwavelzuur behandeld wordt.

Men heeft nu geheel onvoorziën gevonden dat het volgens de werkwijze der uitvinding onder bijzondere omstandigheden mogelijk
15 is uit 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol met goede opbrengsten en een goede selectiviteit 2,5-dimethyl-2,4-hexadien eveneens in vloeibare toestand te bereiden onder gemakkelijker omstandigheden dan die welke kenmerkend zijn voor de bovengenoemde werkwijzen waarbij van dezelfde verbinding wordt uitgegaan.

20 Volgens de werkwijze der uitvinding brengt men gesmolten of in een geschikt oplosmiddel opgelost 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol in aanraking met een al dan niet met water verdund zuur, kookt het aldus verkregen mengsel onder terugvloei-koeling, destilleert het tijdens de reactie gevormde water af en voert de met het water ge-
25 destilleerde organische produkten in het reactiemengsel terug.

Men kan de reactie bij atmosferische en bij een hogere druk tot 10 bar uitvoeren. Het verdient echter de voorkeur bij normale druk en in inerte stikstof te werken om eventuele polymerisatie van het betreffende dieen te voorkomen.

30 Bij atmosferische druk bedraagt de reaktietemperatuur 80 tot 160°C, bij voorkeur 100 tot 140°C, afhankelijk van de samenstelling van het reactiemengsel. Onder deze omstandigheden wordt binnen enkele minuten tot enkele uren, afhankelijk van de concentratie van het zuur, de grootte van het reactievat en de tempera-
35 tuur, een bijna theoretische hoeveelheid water verwijderd.

De zuren (of een derivaat daarvan of een verbinding die een vrij zuur levert) die voor de dehydratiereactie van DHAD gebruikt

kunnen worden zijn: boorzuur, broomwaterstofzuur, jodium, fosfor-
pentoxyde, kaliumbisulfaat, oxaalzuur, fosforzuur, polyfosforzuur
en tolueensulfonzuur.

De beste resultaten zijn bereikt met derivaten van fosfor-
5 zuur, bijvoorbeeld 85%-ige en 99%-ige fosforzuur en polyfosforzuur.

De verhouding van zuur tot DHAD heeft een zeer grote in-
vloed op de reactiesnelheid.

Om een zeer korte reactieduur te bereiken verdient het aan-
beveling het zuur met een hoeveelheid van 1 tot 50 gew.%, berekend
10 op DHAD, bij voorkeur 3 tot 30 gew.% te gebruiken. Men kan de DHAD-
dehydratiereactie met of zonder oplosmiddel uitvoeren.

Bij het gebruik daarvan gaat de voorkeur uit naar een op-
losmiddel met een kookpunt dat aanzienlijk boven dat van water ligt,
zoals bijvoorbeeld vaselineolie, decaline, cimeen enzovoort.

15 Meer in het bijzonder kan men de reactie op één van de vol-
gende drie manieren beginnen:

- a) koude vermenging van DHAD en het zuur en verhitting van het
reactiemengsel;
- b) toevoeging van het zuur aan de gesmolten DHAD;
- 20 c) toevoeging van gesmolten DHAD aan het verhitte zuur.

In deze drie gevallen stelt bij terugvloeiokoeling en bij
atmosferische druk de temperatuur van de reactor zich vanzelf in
tengevolge van de vorming van dehydratieproducten, die van de
samenstelling van het mengsel afhankelijk zijn.

25 Om ongewenste oligomerisatiereacties van 2,5-dimethyl-2,4-
hexadien te voorkomen kan men de reactie in aanwezigheid van een
antioxidatiemiddel uitvoeren, bijvoorbeeld in 2,5-ditert.butyl-
hydrochinon, 2,6-ditert.butyl-4-methylfenol, β, β -bis-(2-hydroxy-
3-tert.butyl-5-methyl-benzylthio) diethylether, 2,2'-methyleen-bis
30 (4-methyl-6-tert.butylfenol), 4,4'-methyleenbis (2,6-ditert.butyl-
fenol), hydrochinonmonomethylether en hydrochinon. Na beëindiging
van de reactie wordt het onzuivere reactieproduct door decanteren
van het fosforzuur gescheiden en gedroogd, bij voorkeur boven
natriumcarbonaat, om sporen van zuren te verwijderen, gefiltreerd
35 en vervolgens gefractioneerd gedestilleerd.

Nadat natriumcarbonaat afgefiltreerd is, bepaalt men van
het ruwe reactieproduct de opbrengst, de omzetting en de

selectiviteit gas-chromatografisch in aanwezigheid van een geschikte inwendige standaard (m-xyleen bijvoorbeeld). De bijprodukten van de reactie bestaan in hoofdzaak uit oligomeren van dimethylhexadien en sporen van tetramethyltetrahydrofuran en C_8H_{14} -isomeren.

- 5 Aanvraagster heeft een studie gemaakt van de werkwijze met betrekking tot DHAD in verband met het grote belang van 2,5-dimethyl-2,4-hexadien. Het spreekt echter vanzelf dat dezelfde resultaten verkregen kunnen worden met alcoholen met een overeenkomstige structuur (1,4-ditertiaire diolen) zodat men volgens de onderhavige werkwijze op doeltreffende wijze 2,5-diethyl-2,4-hexadien, 2-ethyl-5-methyl-2,4-hexadien, 2,5-bifenyl-2,4-hexadien, tetrafenylbutadien enzovoort, kan bereiden.

Voorbeeld I

- 15 Men vult een kolf met een inhoud van 250 ml voorzien van een magnetische roerder, thermometer, Marcusson-kop met bolkoeler en een elektrisch verwarmingselement met 68,2 g DHAD en 7,1 g 85%'s fosforzuur (10,4 gew.% berekend op DHAD). Men verhit en berekent de tijd vanaf het ogenblik dat de dampen condenseren, waarbij na ongeveer drie uren een iets grotere hoeveelheid water afgedestilleerd is dan de theoretische hoeveelheid (2 mol H_2O per mol DHAD), welke overmaat aan het water in 85%'s fosforzuur moet worden toegeschreven. Tegen het einde van de proef scheidt het aanvankelijk volledig in het reactiemengsel opgeloste fosforzuur zich af in de vorm van een roodachtige olie.

- 25 Men scheidt de organische fase van het fosforzuuresidu, droogt boven een kleine hoeveelheid watervrij natriumcarbonaat en filtreert. De opbrengst van 2,5-dimethyl-2,4-hexadien, gas-chromatografisch op een Apiezon L kolom met een hoogte van 3 meter bij $130^{\circ}C$ bepaald, bedraagt 65 mol.%. De omzetting van DHAD bedraagt 30 100%, de selectiviteit 65%. Het fosforresidu wordt voor de daarop volgende proeven gebruikt. Men voegt nog eens 68,5 g DHAD toe en verhit opnieuw. Dezelfde hoeveelheid water die voordien binnen 3 uren ontstond wordt nu in iets kortere tijd (2 uren) verkregen. Men scheidt de organische fase opnieuw, voegt weer 68,5 g DHAD aan de 35 overgebleven olie toe en verhit wederom waarbij de dehydratie na 2 uren praktisch volledig is.

Voorbeeld II

Onder toepassing van de in Voorbeeld I beschreven inrichting, vult men een kolf met 70,9 g DHAD en 3,6 g 85%'s fosforzuur (5,07 gew.% vergeleken met 10,4 gew.% in voorbeeld I). Na 7 uren
5 verhitten is slechts 2/3 van de theoretische hoeveelheid water afgedestilleerd en is het reactiemengsel nog steeds homogeen. Hieruit blijkt het belang van het gebruik van een geschikte hoeveelheid zuur voor het bereiken van een aanvaardbare reactieduur.

Voorbeeld III

10 Onder toepassing van de inrichting beschreven in voorbeeld I vult men een kolf met 71,3 g DHAD en 2,1 g 85%'s fosforzuur (2,9 gew.% ten opzichte van DHAD). Na 14 uren verhitten is slechts 2/3 van de theoretische hoeveelheid water afgedestilleerd en is het reactiemengsel nog steeds homogeen. Ook hieruit blijkt het belang
15 van de zuurhoeveelheid met betrekking tot de reactieduur.

Voorbeeld IV

Men vult een kolf van 250 ml, voorzien van een thermometer, druppeltrechter gevuld met 7 g fosforzuur (85%), magnetische roerder en een normale inrichting voor het afdestilleren van het ge-
20 vormde water, met 70 g DHAD. Bij het elektrisch verwarmen smelt DHAD en stijgt de temperatuur tot 160°C, waarna men het fosforzuur in het reactievat giet. De temperatuur in de reactor daalt onmiddellijk en gelijktijdig vormt zich water. Na 70 minuten is de reactie beëindigd. De opbrengst aan 2,5-dimethyl-2,4-hexadien bedraagt
25 66 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit ten opzichte van 2,5-dimethyl-2,4-hexadien 66 mol.%.

Voorbeeld V

Men vult een kolf van 1 liter, voorzien van een roerder met glazen schoepen, thermometer en druppeltrechter, met 340 g DHAD en
30 de trechter met 34 g 85%'s fosforzuur. Men plaatst de kolf in een bad waarvan de temperatuur met een thermostaat op 179-180°C wordt ingesteld.

Zodra de temperatuur van de gesmolten DHAD 155-160°C bereikt heeft laat men het 85%'s fosforzuur in de kolf lopen. Tijdens
35 de daaropvolgende dehydratiereactie bedraagt de temperatuur 155 tot 118°C, Na ongeveer 15 uren is de theoretische hoeveelheid water afgedestilleerd en bedraagt de opbrengst aan 2,5-dimethyl-2,4-hexa-

dieren 67 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit 67 mol.%.

Voorbeeld VI

Men vult een elektrisch verwarmde kolf van 500 ml, die van een roerder met glazen schoepen, thermometer en een Marcusson-kop met bolkoeler voorzien is, gelijktijdig met 136 g DHAD, 13,6 g 85%'s fosforzuur en 150 ml vaseline-olie. Men kookt het mengsel onder terugvloei-coeling en verzamelt binnen drie uren de theoretische hoeveelheid water. Men scheidt 2,5-dimethyl-2,4-hexadieen door destilleren van de vaseline-olie, waarbij de opbrengst 69 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit 69 mol.% bedraagt.

Voorbeeld VII

Men vult een elektrisch verhitte 250 ml bevattende kolf, voorzien van een mechanische roerder, thermometer en Marcusson-kop met bolkoeler, met 100 g DHAD en 10 g 99%'s fosforzuur en kookt het mengsel onder terugvloei-coeling. Binnen 400 minuten is ongeveer de theoretische hoeveelheid water afgedestilleerd. De opbrengst aan 2,5-dimethyl-2,4-hexadieen bedraagt 67 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit 67 mol.%.

Voorbeeld VIII

Men vult de inrichting beschreven in voorbeeld VII met 67,6 g DHAD en 6,8 g polyfosforzuur, kookt het reactiemengsel onder terugvloei-coeling en destilleert de theoretische hoeveelheid water in 170 minuten af. De opbrengst aan 2,5-dimethyl-2,4-hexadieen bedraagt 55 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit 55 mol.%.

Voorbeeld IX

Men vult een 5 liter bevattende kolf voorzien van een Marcusson-kop met bolkoeler met 2500 g DHAD, 250 g 85%'s fosforzuur en 5 g 2,5-ditert.butylhydrochinon. Men brengt het reactiemengsel aan de kook en na ongeveer 15 uren is vrijwel de theoretische hoeveelheid water verzameld. Het ruwe reactieproduct wordt op de gebruikelijke wijze behandeld. Men verkrijgt een opbrengst van 80 mol.% (omzetting 100 mol.%) 2,5-dimethyl-2,4-hexadieen. Men onderwerpt het ruwe product aan destillatie onder atmosferische druk. Met behulp van een kolom met 20 platen kan men 2,5-dimethyl-2,4-hexadieen met een zuiverheid van 99% (kookpunt 136-136,5°C) verkrijgen.

Voorbeeld X

Men vult een 1 liter bevattende kolf, voorzien van een glazen roerder, thermometer, Marcusson-kop met bolkoeler en druppeltrechter voorzien van een mantel, met 15 g 85%'s fosforzuur en 1,5 g 2,5-ditert.butylhydrochinon en de druppeltrechter met 292 g (2 mol) DHAD en 1,5 g 2,5-ditert.butylhydrochinon. Terwijl DHAD in de druppeltrechter met mantel smelt verhit men een oliebad op 175-179°C, dompelt de kolf onder in het oliebad, en voegt DHAD binnen 60 minuten toe. Tijdens de toevoeging houdt men de temperatuur op ongeveer 115°C constant en als alle DHAD toegevoegd is verhit men het mengsel nog 10 minuten, waarbij de temperatuur in de kolf stijgt tot 118°C. Men koelt het reactiemengsel af en behandelt, op de gebruikelijke wijze. De opbrengst aan 2,5-dimethyl-2,4-hexadien bedraagt 70 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit 70 mol.% (hoeveelheid tijdens de reactie gedestilleerd water = 65 ml).

Voorbeeld XI

In de inrichting van voorbeeld X vult men de kolf met 17,3 g 75%'s fosforzuur en 1,5 g 2,5-ditert.butylhydrochinon en de druppeltrechter met 292 g (2 mol) en 1,5 g 2,5-ditert.butylhydrochinon. Terwijl DHAD in de van een mantel voorziene trechter smelt verhit men een oliebad op 175-179°C, dompelt de kolf in het oliebad en voegt DHAD binnen 85 minuten toe. Tijdens de toevoeging houdt men de temperatuur op ongeveer 110-117°C constant en als alle DHAD toegevoegd is verhit men het mengsel nog eens 20 minuten, waarbij de temperatuur in de kolf tot 118°C stijgt. Men koelt het reactiemengsel af en behandelt op bekende wijze. De opbrengst aan 2,5-dimethyl-2,4-hexadien bedraagt 65 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit 65 mol.% (hoeveelheid tijdens de reactie over gedestilleerd water: 63 ml).

Voorbeeld XII

Men vult de kolf in de inrichting beschreven in voorbeeld X met 15,3 g 85%'s fosforzuur en 0,3 g hydrochinon en de trechter met 292 g (2 mol) DHAD. Terwijl DHAD in de van een mantel voorziene trechter smelt verhit men een oliebad op, 180°C, dompelt de kolf in het oliebad en voegt DHAD binnen 113 minuten toe. Tijdens de toevoeging houdt men de temperatuur op ongeveer 118-122°C constant. Men

verhit het reactiemengsel nog 10 minuten en behandelt op de bekende wijze. De opbrengst aan 2,5-dimethyl-2,4-hexadien bedraagt 66 mol.%, de omzetting 100 mol.% en de selectiviteit 66 mol.%.

Voorbeeld XIII (Vergelijkend Voorbeeld)

- 5 Men vult een 1 liter bevattende kolf voorzien van een bolkoeler, thermometer en magnetische roerder, met 320 g DHAD en 32 g 85%'s fosforzuur. Men begint het koken onder terugvloei-koeling, waarbij in deze inrichting het eventueel door dehydrateren van DHAD gevormde water niet verwijderd wordt maar in de reactiezone
- 10 blijft. Na 11 uren koelt men het mengsel af, scheidt de organische fase van het water, droogt boven waterdamp vrij natriumcarbonaat en analyseert. Het mengsel bestaat in hoofdzaak uit tetramethyltetrahydrofuran (ongeveer 70 gew.%), 7% 2,5-dimethyl-2,4-hexadien en 10% van een onverzadigde alcohol met een molecuulgewicht van 128
- 15 die uit DHAD door verlies van één molecuul water is ontstaan.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van 2,5-dimethyl-2,4-hexadien met het kenmerk, dat men 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol in vloeibare fase in aanraking brengt met een zuur (of een derivaat daarvan of een verbinding die een vrij zuur levert) of met een
5 waterige oplossing daarvan, het aldus verkregen mengsel verhit, het gevormde water afdestilleert, de organische fase recirculeert en tenslotte het verkregen produkt van het reactiemengsel scheidt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de reactietemperatuur 80-160°C, bij voorkeur 100-140°C be-
10 draagt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 en 2, met het kenmerk, dat de druk 1 tot 10 bar bedraagt.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het zuur uit fosforzuur, fosforpentoxyde, zwavelzuur, boorzuur,
15 broomwaterstofzuur, kaliumbisulfaat, oxaalzuur of tolueensulfonzuur bestaat.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het zuur bij voorkeur uit 85%'s fosforzuur, 99%'s fosforzuur, polyfosforzuur of 75%'s fosforzuur bestaat.
- 20 6. Werkwijze volgens conclusie 1 tot en met 5, met het kenmerk, dat men, berekend op 2,5-dimethyl-2,5-hexaandiol, 1 tot 50 gew.%, bij voorkeur 3 tot 30 gew.% zuur gebruikt.