

369474

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 610-Sp.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
Clase	Subclase
C 07	A 01
C	N



## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de ciclopent-2-enil-  
-fenoles.

-----

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

La presente invención se refiere a un proce-  
dimiento original para la obtención de ciclopent-2-  
enil-fenoles ya conocidos, que se utilizan como pro-  
ductos intermedios en la síntesis de insecticidas.

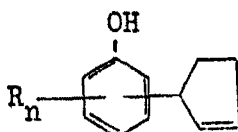
5. Ya es conocido que los ciclopent-2-enil-fenoles



5. se pueden obtener por reacción de fenoles con ciclo-  
pentadieno en presencia de tierras blanqueadoras tra-  
tadas con ácido (véase publicación de solicitud de pa-  
tente alemana 1.092.010). Este procedimiento muestra,  
sin embargo, una serie de inconvenientes. En la rea-  
lización industrial se presentan problemas de corro-  
sión ya que las tierras de blanqueo activadas son muy  
ácidas. También es sabido que al reaccionar los feno-  
les con diolefinas, que contienen un doble enlace con-  
jugado, en presencia de fenolatos de metal se forman  
éteres cíclicos pero no alquilfenoles (véase la publi-  
cación de solicitud de patente alemana 1.164.425). Así  
se forman a partir de fenol y butadieno, en presencia  
de fenolatos de metal, cumaranos, y a partir de fenol  
e isopreno, cromanos, en cada caso con buenos rendi-  
mientos.

20. Finalmente, se conoce que a partir del 2-ciclo-  
pentenilfenol, por calentamiento en medio ácido, se  
forma el correspondiente éter cíclico (véase J. Am.  
Soc. 75 (1953), pag 6969).

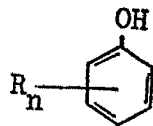
Se ha descubierto que los conocidos ciclopent-  
2-enil-fenoles de fórmula



(I)



5. en la que el resto ciclopentenil está en la posición o o p con relación al grupo hidroxilo, R significa halógeno, alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 hasta 5 átomos de carbono y n representa 0, 1, 2, 3 o 4, se obtienen en buenos rendimientos por reacción de fenoles con ciclopentadieno, en presencia de un catalizador y, en caso dado, en presencia de un disolvente, solamente cuando los fenoles de fórmula general



(II)

10. en la que R y n tienen el significado arriba indicado y como mínimo una de las posiciones o o p con relación al grupo hidroxilo está sin sustituir, se hace reaccionar con ciclopentadieno, en presencia de fenolato de aluminio a temperaturas entre 40 y 120°C.

15. Es sorprendente, que en el procedimiento de la presente invención se forman fenoles en alto rendimiento que contengan en la posición o o p un resto ciclopentenilo ya que, según el actual estado de la técnica, era de esperar que, al reaccionar los fenoles con ciclopentadieno en presencia de fenolato de aluminio, se formasen éteres cíclicos.

20.

En comparación con los procedimientos hasta ahora conocidos para la obtención de ciclopentenilfenoles, el procedimiento según la presente invención

14 JUL.

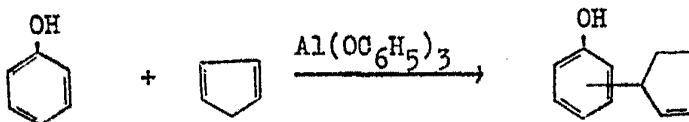


-4-

muestra distintas ventajas. Así, por ejemplo, no se presentan problemas de corrosión ya que no se emplean materiales fuertemente ácidos.

5. La eliminación del catalizador es más fácil de realizar. Terminada la reacción se descompone el fenolato de aluminio mediante adición de una solución acuosa de hidróxido sódico. El aluminato que se forma se queda en la mezcla de reacción y produce un medio alcalino que es ventajoso para la destilación, libre de descomposición, de los ciclopentenilfenoles. Además se logran mejores rendimientos.
- 10.

Empleando fenol y ciclopentadieno como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas



(III)

15. Los fenoles a emplear están unívocamente caracterizados por la fórmula (II) arriba indicada. Aquí, R significa preferentemente cloro, fluor y bromo, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec.-butilo y
20. terc.-butilo y alcoxi con 1 o 2 átomos de carbono, es decir, metoxi y etoxi; n representa preferentemente 0,



1 y 2.

Los fenoles empleados como productos de partida son conocidos.

5. La reacción se puede realizar en presencia de diluyentes inertes. Para ello son especialmente adecuados los hidrocarburos alifáticos, tales como el hexano y heptano y los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

10. Como catalizador se emplea fenolato de aluminio. Este se prepara según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante disolución de aluminio metálico en fenoles o mediante reacción de fenoles con trialquilen-aluminio o alcoholatos de aluminio.

15. La reacción se efectúa a temperaturas entre 40 y 120°C, preferentemente entre 50 y 80°C.

20. Durante la reacción se puede variar la proporción molar entre fenol y ciclopentadieno en un amplio margen. Así, es posible emplear el fenol y el ciclopentadieno en una proporción aproximadamente equimolar. Por otra parte, se puede emplear, sin embargo, un exceso en fenol, ya que con ello se logran entonces rendimientos especialmente altos. El fenolato de aluminio se puede agregar a la mezcla de reacción o bien como tal o bien producirse a partir de los componentes en el recipiente de reacción.

25. El radical fenolato del fenolato metálico de efecto catalítico, puede ser idéntico al fenol a reaccionar con el ciclopentenilfenol, pero también se pueden emplear fenolatos metálicos con otros radicales fenolato. En éste caso, se forman, además de

30.



derivados de ciclopentenilo del fenol a reaccionar, también en escala subordinada derivados ciclopenténicos del fenol que se empleó como catalizador en forma del fenolato metálico.

5. Convenientemente, se emplean aproximadamente un 0,05 hasta 2,5% en peso de fenolato de aluminio referido al fenol a reaccionar, preferentemente un 0,1 hasta 1,0% en peso.

10. La reacción según la presente invención se realiza convenientemente calentando primeramente el fenol, en caso dado en presencia de un disolvente, con la cantidad de aluminio necesaria hasta que se haya formado el fenolato de aluminio, lo que se aprecia por la terminación del desarrollo de hidrógeno.

15. Después se gotea directamente el ciclopentadieno a una temperatura entre 40 hasta 120°C, preferentemente entre 50 y 80°C. La reacción se inicia inmediatamente. Si se realiza una reacción en la que el componente fenólico del fenolato metálico no es idéntico

20. al fenol a reaccionar, se recomienda entonces preparar primeramente en el recipiente de reacción el fenolato metálico con un exceso de fenol lo mas pequeño posible, después agregar el fenol a reaccionar y solo entonces, mediante adición de ciclopentadieno, iniciar la reacción.

25. La elaboración del producto de reacción se puede realizar descomponiendo el fenolato metálico con una solución diluida de hidróxido sódico, dejando el aluminato formado en el recipiente de reacción y someterle a una destilación fraccionada en vacío.
- 30.



5. El procedimiento se puede realizar también en forma continua, dejando actuar en un sistema de aparatos adecuados el ciclopentadieno sobre el fenol en presencia de fenolatos metálicos. Para éste procedimiento es conveniente preparar primero los fenolatos metálicos y hacerlos reaccionar junto con los dos componentes de la reacción en el recipiente de reacción.

10. Los ciclopent-2-enil-fenoles obtenidos según la presente invención son productos intermedios conocidos y son especialmente adecuados para la preparación de insecticidas, (véase patente británica 920.462).

Ejemplo 1 -

15. 1.410 g (15 moles) de fenol se disuelven en 1000 cc de xileno y se deshidrata azeotrópicamente durante 4 horas. En ésta solución, se introducen, a unos 130°C, 1,8 g de granulos de aluminio y se hierve bajo reflujo hasta que se haya formado una solución clara.

20. A 65°C se introducen bajo agitación, en el plazo de 2 horas, 330 g (5 moles) de ciclopentadieno. Después de agitar durante 15 minutos se agrega una solución de 9 cc de una solución concentrada de hidróxido sódico en 50 cc de agua. Se sigue agitando en frío durante 3 horas.

25. En la ulterior destilación se obtienen, además de 1.030 g (= 11 moles) de fenol, 581 g de una mezcla de 2- y 4-ciclopentenil-fenol del p.e. 110-135°C.

30. Esto corresponde a un rendimiento del 90% referido al fenol.reaccionado. El residuo se compone de fenoles



5. dicitropenténicos. La mezcla de los fenoles ciclo-  
penténicos isómeros, que contiene un 85% de 2-ciclo-  
penténil-fenol, se puede separar con facilidad me-  
diante una columna de buena eficacia. El 2-ciclo-  
penténil-fenol hierve a 5 Torr/118°C y el 4-ciclo-  
penténil-fenol a 5 Torr/135°C.

Ejemplo 2 -

10. 385,5 g de 4-clorofenol se hacen reaccionar en  
la forma descrita en el ejemplo 1, después de agregar  
0,36 g de gránulos de aluminio, con 66 g de ciclo-  
pentadieno a 65°C. Además de 292 g de 4-clorofenol, se  
obtienen 108,5 g de 4-cloro-2-ciclopenténil-fenol puro  
de p.e. 150°C/1 Torr.

15. Esto corresponde a un rendimiento de 76,5%, re-  
ferido al 4-clorofenol reaccionado.

El residuo en el matraz de destilación se com-  
pone principalmente de 4-cloro-2,6-bis-ciclopenténil-  
fenol.

Ejemplo 3 -

20. 324 g de p-cresol se hacen reaccionar en la  
forma descrita en el ejemplo 1, después de agregar  
0,36 g de gránulos de aluminio, con 66 g de ciclo-  
pentadieno a 65°C. Además de 252 g de p-cresol, se ob-  
tienen 95 g de 4-metil-2-ciclopenténil-fenol de pun-  
to de ebullición 135°C/0,2 Torr.

25. Esto corresponde a un rendimiento del 82%, refe-  
rido al p-cresol reaccionado. El residuo en el matraz  
de destilación se compone principalmente de 4-metil-  
-2,6-bis-ciclopenténil-fenol.



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 17 68 930.4 de 15 de julio de 1.968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CICLOPENT-2-ENIL-FENOLES; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.

1ª - Procedimiento para la obtención de ciclopent 2-enil-fenoles, de fórmula general:



- 20.
- en la que el resto ciclopentenil está en la posición o o p con relación al grupo hidroxilo, R significa halógeno, alquilo con 1 hasta 5 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 hasta 5 átomos de carbono y n representa 0, 1, 2, 3 o 4, por reacción de fenoles con ciclo-



pentadieno, en presencia de un catalizador y, en caso dado, en presencia de un disolvente, caracterizado porque los fenoles de fórmula general:



5. en la que R y n tienen los significados arriba indicados y como mínimo una de las posiciones o o p con relación al grupo hidroxilo está sin sustituir, se hace reaccionar con ciclopentadieno, en presencia de fenolato de aluminio, a temperaturas comprendidas entre 40 y 120°C.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas comprendidas entre 50 y 80°C.
15. 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de disolventes del grupo de los hidrocarburos alifáticos o de los hidrocarburos aromáticos.
20. 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el fenolato de aluminio se emplea en una cantidad de 0,05 a 2,5% en peso, referido al fenol a reaccionar.
- 5ª - Procedimiento para la obtención de ciclopent-2-enil-fenoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

14 JUL 1969

-11-

Esta Memoria consta de once hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 JUL. 1969

FARBENFABRIKEN/BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A GOMEZ ACEBO Y MOYA  
Sr. Firmados F. Hernández Rely