



10	ES	11 21	448384	10	A1
22	FECHA DE PRESENTACION 31-5-76				

P.- 62.976

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
23770/75	2-6-75	Gran Bretaña
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN 3-FENOXIBENZALDEHIDO".		
71 SOLICITANTE (S)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.		
72 INVENTOR (ES)		
Roger Arthur SHELDON, Johannes Wilhelmus VAN DER MEER y Albertus Johan MULDER.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

Esta invención se refiere a un procedi-  
5 miento para la preparación de un 3-fenoxibenzaldehido op-  
cionalmente sustituido, o un acetal del mismo.

Los métodos conocidos para la preparación  
de 3-fenoxibenzaldehido son complicados y usualmente dan  
rendimientos bajos del aldehido; véase, por ejemplo, Mo-  
10 natshefte für Chemie, Wien, 67 (1935), 598-609.

Se ha encontrado ahora que pueden obtenerse  
fácilmente 3-fenoxibenzaldehido y ciertos derivados del  
mismo con alto rendimiento a partir de materias primas fá-  
cilmente asequibles.

15 De acuerdo con ello, la presente invención  
proporciona un procedimiento para la preparación de un 3-  
-fenoxibenzaldehido opcionalmente sustituido, o un acetal  
del mismo, procedimiento que comprende hacer reaccionar  
un 3-promobenzaldehido opcionalmente sustituido, o un ace-  
20 tal del mismo, con un fenol opcionalmente sustituido, o  
una sal de metal alcalino del mismo, en presencia de un di-  
solvente orgánico aprótico y cobre metálico y/o un compues-  
to de cobre.

La sal de metal alcalino del fenol es pre-  
25 feriblemente la sal de sodio o de potasio, siendo particu-

larmente preferida la sal de sodio a causa de que la misma proporciona una selectividad mayor para el 3-fenoxibenzaldehido. La sal es preferiblemente anhidra, dado que la presencia de agua reduce el rendimiento del 3-fenoxibenzal-  
5 dehido. La sal anhidra puede prepararse por la reacción del fenol con un hidróxido de metal alcalino seguida por la eliminación del agua formada en forma de azeótropo con tolueno o xileno. Alternativamente, el fenol puede hacerse reaccionar con un alcóxido de metal alcalino, y el alcohol  
10 formado puede separarse por destilación.

El disolvente orgánico apróptido puede ser un hidrocarburo aromático tal como tolueno o los tres xilenos; un compuesto nitrogenado aromático heterocíclico tal como piridina, 2,4,6-trimetilpiridina, quinoleína ó  
15 piridina-N-óxido; una dialcoholamida tal como dimetilformamida o dimetilacetamida; un sulfóxido tal como sulfóxido de dimetilo o tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido. Pueden utilizarse también mezclas de estos disolventes.

El compuesto de cobre puede ser un compuesto de cobre(II) tal como fluoruro cúprico, cloruro cúprico, óxido cúprico ó p-clorobenzoato cúprico, o un compuesto de cobre(I) tal como cloruro cuproso, bromuro cuproso, yoduro cuproso u óxido cuproso.

El 3-bromobenzaldehido y el fenol o sal  
25 del mismo pueden utilizarse en cualquier proporción mo-

lar; preferiblemente, la proporción molar de benzaldehido:  
(fenol o sal) es de 0,5:1 a 2:1, particularmente de 0,9:1  
a 1,1:1. La proporción molar de compuesto de cobre al 3-  
-bromobenzaldehido está comprendida preferiblemente entre  
5 1:100 y 10:100. La temperatura de reacción puede ser, por  
ejemplo, de 50° a 200°C, preferiblemente de 100 a 150°C,  
y el tiempo de reacción puede ser de 1 a 5 horas.

Ejemplos de sustituyentes que pueden estar  
presentes en el 3-bromobenzaldehido o en el fenol o sal de  
10 metal alcalino del mismo, son grupos metoxi y átomos de clo  
ro. El acetal se deriva preferiblemente de un alcohol di-  
valente tal como etilenglicol.

El 3-fenoxibenzaldehido puede hacerse reac-  
cionar con cianuro de hidrógeno para producir alcohol álfa-  
15 -ciano-3-fenoxibencílico o hidrogenarse para producir alco-  
hol 3-fenoxibencílico, dos precursores de ésteres que son  
insecticidas del tipo de la piretrina.

La invención se ilustra adicionalmente en  
los Ejemplos que siguen:

20

#### EJEMPLO I

Se preparó fenolato potásico seco (0,02  
moles) a partir de fenol (0,02 moles) e hidróxido potásico  
25 (0,02 moles), seguido por la eliminación del agua formada

como azeótropo con tolueno. El fenolato, 3-bromobenzaldehido (0,02 moles), cloruro cuproso (0,0005 moles) y piridina (5 ml) se calentaron a reflujo durante dos horas. La mezcla se tomó en 50 ml de éter dietílico, y la solución etérea se lavó con agua (3 x 50 ml) y se sacó sobre sulfato sódico anhidro. El análisis por cromatografía gas-líquido reveló que el 97% del 3-bromobenzaldehido se había convertido, con una selectividad en 3-fenoxibenzaldehido del 85%. La evaporación de la solución etérea y la destilación del residuo permitieron obtener 3-fenoxibenzaldehido puro, que hervía a 125°C a 0,8 mm de Hg, con un rendimiento de 74%. El 3-fenoxibenzaldehido podía purificarse también por la vía del complejo de bisulfuro.

#### 15 Experimento Comparativo A

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I utilizando 3-clorobenzaldehido. Se obtuvo una mezcla compleja de productos que contenía sólo aproximadamente 10% de 3-fenoxibenzaldehido.

#### EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I utilizando 3-bromobenzaldehido etilenglicol-acetal y un

tiempo de reacción de 5 horas. El análisis por cromatografía gas-líquido indicó una conversión del 90% de la materia prima, con una selectividad de 92% en 3-fenoxibenzaldehído etilenglicol-acetal.

5

#### Experimento Comparativo B

Se repitió el Ejemplo II utilizando 3-clorobenzaldehído-etilenglicol-acetal. Se obtuvo menos de 5% de conversión, al cabo de 6 horas.

10

#### EJEMPLO III a V

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I utilizando otros tres disolventes en lugar de piridina. La Tabla I indica los disolventes utilizados, las conversiones y las selectividades en 3-fenoxibenzaldehído.

15

20

25

TABLA I

5	Ejemplo	Disolvente	Selectividad en 3-fenoxiben zaldehido, %	Conversión del 3-bromo benzaldehido, %
10	III	N,N-dimetilformamida	75	> 99
	IV	Sulfóxido de dimetilo	68	> 99
	V	Una mezcla de xilenos*	86	82

15

\*Se utilizaron 40 ml, y el tiempo de reflujo fue 3,5 horas.

EJEMPLO VI

20

0,05 moles de hidróxido sódico y 0,05 moles de fenol se mezclaron en 75 ml de una mezcla comercial de o-, m- y p-xileno. El agua así formada se separó por destilación azeotrópica utilizando un aparato Dean & Stark. La suspensión de fenolato sódico así preparada se mezcló con

25

25 ml de piridina, 0,05 moles de 3-bromobenzaldehido re-

cientemente destilado y 0,0025 moles de cloruro cuproso. La mezcla se calentó luego a reflujo durante 30 minutos. El análisis por cromatografía gas-líquido demostró luego que se había convertido el 97% del 3-bromobenzaldehído, con una selectividad en 3-fenoxibenzaldehído de 97%.

#### EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I utilizando 3-bromobenzaldehído y 4-metoxifenolato potásico. El producto fue 3-(4-metoxifenoxi)benzalaldehído, punto de ebullición 150°C a 0,1 mm Hg; rendimiento, 40%.

15

2

20

25

4.5.76

- REIVINDICACIONES -

5

10                    1ª.- Un procedimiento para la preparación de  
un 3-fenoxibenzaldehído opcionalmente sustituido, o un ace-  
tal del mismo, que comprende hacer reaccionar un 3-bromoben-  
zaldehído opcionalmente sustituido, o un acetal del mismo,  
15 con un fenol, o una sal de metal alcalino del mismo, en pre-  
sencia de un disolvente orgánico aprótico y cobre y/o un  
compuesto de cobre.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1ª, en el que la sal de metal alcalino es una  
sal de sodio o de potasio.

20                    3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1ª ó 2ª, en el que el disolvente es piridina.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cual-  
quiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el com-  
puesto de cobre es un compuesto de cobre(I).

25                    5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cual-

quiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que se emplea una proporción molar de 3-bromobenzaldehído a fenol o sal de metal alcalino del mismo comprendida en el intervalo que va de 0,5 a 2.

5

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la temperatura es de 50º a 200ºC.

7ª.- Un procedimiento para la preparación de un 3-fenoxibenzaldehído.

10

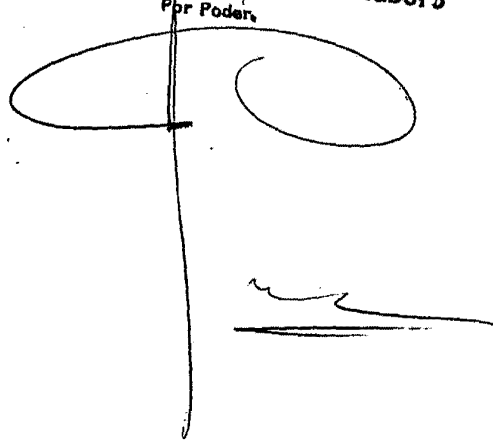
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 11 JUN 1976

15

P. A. Fernando de Elizaburu  
Pbr Poder

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of a vertical stem and two large, rounded loops at the top.

20

25

4.5.76/CMA.