

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

6 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

ES

11	NUMERO	467646
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	8-3-78

A1

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77-06941	9-3-77	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS HALOGENURCS DE BENCILIDENO"		
71 SOLICITANTE (S)		(1784/E)
ROUSSEL-UCLAF		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
35 Bd des Invalides, 75323 Paris, Francia		
72 INVENTOR (ES)		
Julien WARNANT y Jean JOLLY		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		(P.- 68.257)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

lfg

POOR QUALITY

1 La invención tiene por objeto un procedimiento de --
preparación de nuevos halogenuros de bencilideno y su apli-
cación a la preparación de metafenoxibenzaldehido.

5 La preparación de metafenoxibenzaldehido era cono-
cida desde hace largo tiempo. Los procedimientos de pre-
paración de este aldehido podían clasificarse en dos cate-
gorías. Un primer tipo de procedimiento consistía en fi-
jar el grupo fenoxi sobre un derivado halogenado del tipo

10



15

(véase por ejemplo M. TOMITA J. Pharm. Soc. Jap 74 1062-5
(1954).

20

El rendimiento de este tipo de procedimiento era me-
diocre, y las condiciones de trabajo poco industriales --
(calentamiento a alrededor de 200°C en presencia de cobre
y acetato de cobre, un éster benzoico halogenado y fenato
de potasio).

25

En otro tipo de procedimiento, se oxidaba metafenoxi
tolueno con permanganato de potasio, por ejemplo, para ob-
tener ácido metafenoxibenzoico, y después se reduce este
compuesto a metafenoxibenzaldehido (véase G. LOCK Monatsh.
67 24-35 (1935). El rendimiento de este tipo de procedi-
miento era poco elevado ya que la reducción de la función
ácida a función aldehido se efectuaba con un rendimiento
que no llegaba al 20%.

30

Durante muchos años, el problema de la preparación -

1 industrial de metafenoxibenzaldehido no había tenido, --
pues, ninguna solución satisfactoria, a pesar de que este
aldehido había llegado a ser un producto de interés indus-
trial creciente, particularmente porque permitía preparar
5 alcoholes tales como el alcohol metafenoxibencílico o el
alcohol α -cianometafenoxibencílico, compuestos emplea-
dos en la preparación de ésteres de ácidos ciclopropano--
carboxílicos dotados de una alta actividad insecticida.

10 Una de las vías teóricamente posibles que era previ-
sible para preparar metafenoxibenzaldehido consistía en --
efectuar la dihalogenación selectiva de la cadena lateral
del metafenoxitolueno, para obtener un dihalogenuro de me-
tafenoxibencilideno, que, por hidrólisis, conducía al al-
dehido deseado.

15 Esta vía era poco tentadora para el experto en la --
técnica, porque es sabido que las dihalogenaciones selec-
tivas de cadena lateral de un compuesto que contiene núcleos
aromáticos son conocidas por lo delicadas, a causa, por --
un lado, de la formación de derivados halogenados sobre --
20 los núcleos aromáticos, y, por otro lado, a la posibilidad
de formar derivados mono, di o trihalogenados sobre la --
cadena lateral.

25 Sabiendo, a pesar de la dificultad de esta halogena-
ción de la cadena lateral de un compuesto tal como el me-
tafenoxitolueno, que la adición de un activador de radica-
les podía favorecer la fijación selectiva del halógeno so-
bre la cadena lateral, algunos investigadores han llegado,
en el curso de estudios de temas parecidos, a tratar de --
obtener el metafenoxibenzaldehido a partir de metafenoxi-
30 tolueno pasando a través de un derivado dihalogenado de --

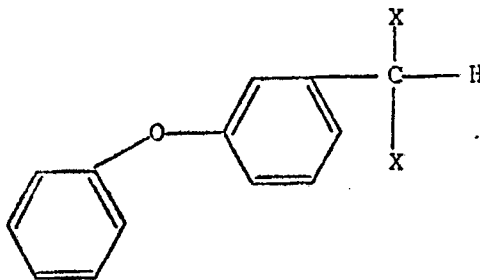
1 la cadena lateral (véase patente francesa 2214676).

5 A pesar de haber recurrido al empleo de activadores --
tales como el azobisisobutironitrilo o el tricloruro de --
fósforo, o bien a la iniciación por rayos ultravioletas --
10 (véase pag. 3, líneas 6 a 23 de la patente citada antes),
y trabajando a temperaturas muy elevadas, superiores a --
220°C, que debían impedir la fijación del halógeno sobre --
el núcleo, estos investigadores no han obtenido más que --
mezclas complejas, en las que el análisis permitía descu--
brir la existencia de una pequeña cantidad de halogenuro --
de metafenoxibencilideno.

Dicho de otro modo, hasta ahora no se había obtenido
ningún resultado interesante por halogenación en la cadena
lateral del metafenoxitolueno (véase líneas 9 a 11, pag. 3
15 de la patente francesa nº 2214676), y se podía considerar,
no sin razón, que la preparación selectiva de derivados ha
logenados de la cadena lateral del metafenoxitolueno era -
irrealizable.

20 Sin tener en cuenta este prejuicio, que se basaba en
datos químicos de tipo general bien establecidos, la Socie
dad solicitante ha puesto ahora a punto la dihalogenación
selectiva de metafenoxitolueno, que permite obtener los --
compuesto de fórmula general I:

25



I

30

1 donde X representa un átomo de bromo o de cloro.

La presente invención tiene, pues, por objeto, un --
procedimiento de preparación de estos compuestos de fórmu
la I, es decir de bromuro de metafenoxibencilideno y clo-
5 ro de metafenoxibencilideno, particularmente de compues
tos de fórmula I en estado puro y de compuestos de fórmu-
la I con una concentración de $75 \pm 10\%$ en peso de produc-
to puro.

El procedimiento de preparación de los compuestos de
10 fórmula I se caracteriza por hacer reaccionar metafenoxi-
tolueno, a una temperatura comprendida entre 30°C y 150°C ,
con alrededor de dos equivalentes de un agente de haloge-
nación seleccionado del grupo constituido por N-cloro y -
N-bromoacetamidas, N-cloro y N-bromosuccinimidas, cloro y
15 bromo, en el seno de un disolvente inerte frente a los --
agentes de halogenación, aislar y después purificar, si -
se desea, el compuesto dihalogenado resultante.

La temperatura a la que se efectúa la halogenación -
del metafenoxitolueno está comprendida preferiblemente en
20 tre 50°C y 120°C .

La halogenación del metafenoxitolueno, según la in--
vención, se efectúa preferiblemente con alrededor de 2 --
equivalentes de agente de halogenación. Si se emplea una
cantidad netamente inferior a 2 equivalentes, el rendimien-
25 to de la reacción baja, y si se emplea una cantidad neta-
mente superior a 2 equivalentes, aumenta el tanto por cien-
to de impurezas en el producto bruto resultante.

El agente de halogenación empleado para la prepara--
ción del halogenuro de metafenoxibencilideno está seleccio-
30 nado preferiblemente del grupo constituido por cloro, bro

1 -mo y N-bromosuccinimida.

5 El disolvente en cuyo seno se efectúa la halogenación del metafenoxitolueno se selecciona preferiblemente del grupo constituido por hidrocarburos alifáticos halogenados que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos monocíclicos y cicloalcanos, y más particularmente el grupo constituido por tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, tetracloroetano, benceno y ciclohexano.

10 Es especialmente ventajoso el empleo de tetracloruro de carbono como disolvente.

La halogenación selectiva de la cadena lateral del metafenoxitolueno se efectúa preferiblemente en presencia de un activador de radicales.

15 El activador de radicales se selecciona ventajosamente del grupo que consta de compuestos azóxicos lábiles y peróxidos.

20 El empleo de azobisisobutironitrilo o peróxido de benzóilo es particularmente ventajoso para efectuar la halogenación selectiva de la cadena lateral del metafenoxitolueno.

25 La invención tiene más especialmente por objeto un procedimiento de preparación de bromuro de metafenoxibencilideno, caracterizado por hacer reaccionar metafenoxitolueno con N-bromosuccinimida, en presencia de azobisisobutironitrilo, en el seno de tetracloruro de carbono, a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, aislar y después purificar por rectificación el compuesto dibromado resultante.

30 La invención tiene también por objeto un procedimien-

1 to de preparación de bromuro de metafenoxibencilideno, ca
racterizado por hacer reaccionar metafenoxitolueno con --
bromo, en presencia de azobisisobutironitrilo, en el seno
de tetracloruro de carbono, a la temperatura de ebulli---
5 ción de la mezcla de reacción, aislar y después purificar
por rectificación el compuesto dibromado resultante.

La invención se refiere también a un procedimiento --
de preparación de cloruro de metafenoxibencilideno, carac
terizado por hacer reaccionar metafenoxitolueno con cloro,
10 en presencia de azobisisobutironitrilo y en el seno de te
tracloruro de carbono, a la temperatura de ebullición de
la mezcla de reacción, aislar y después purificar por rec
tificación el compuesto diclorado resultante.

El procedimiento de preparación de los compuestos I
15 descrito anteriormente es sencillo y fácil de industrial
zar.

Según las condiciones de trabajo empleadas, y parti
cularmente según la naturaleza del agente de halogenación,
la temperatura y la naturaleza del disolvente, el produc
20 to bruto de la reacción contiene en general de 65 a 85% --
de derivado dihalogenado.

Si se desea, se puede emplear este compuesto dihalo
genado en estado bruto para las síntesis en las que sirve
de materia prima. También se puede purificar el producto
de reacción bruto, particularmente por rectificación a --
25 presión reducida o por cromatografía, para obtener el --
bromuro de metafenoxibencilideno puro o el cloruro de me
tafenoxibencilideno puro, cuyas características físicas --
se dan más adelante, en la parte experimental. Como se --
30 ha indicado anteriormente, los halogenuros de metafenoxi-

1 - bencilideno de una pureza de $75\% \pm 10\%$, así como el bromu
ro y el cloruro de metafenoxibencilideno en estado puro,
que tienen las características descritas en los ejemplos
1 y 4 de la parte experimental, son particularmente los -
5 productos obtenidos por el procedimiento objeto de la pre
sente invención, y son productos industriales nuevos.

En efecto, los halogenuros de metafenoxibencilideno
no se han citado en la patente francesa 2214676, más que
en estado de mezcla con una pequeña cantidad de estos pro
10 ductos; se han identificado por métodos analíticos, pero
nunca se han aislado de estas mezclas.

La obtención, en un estado de pureza suficientemente
alto del cloruro o del bromuro de metafenoxibencilideno -
es indispensable para permitir emplear este producto en -
15 las síntesis químicas en las que puede servir de materia
prima.

La invención tiene precisamente por objeto la aplica
ción de un compuesto de fórmula general I, tal como se ha
definido antes, y particularmente de uno de estos compues
20 tos en estado puro o en un grado de pureza de $75\% \pm 10\%$,
caracterizada por hidrolizar un compuesto de fórmula gene
ral I, en medio acuoso, para obtener metafenoxibenzaldehi
do.

La hidrólisis del cloruro o del bromuro de metafenoxi
25 bencilideno puede efectuarse en presencia de un agente bá
sico.

Esta hidrólisis puede efectuarse particularmente en
medio básico en el seno de una mezcla de agua e isopropa
nol en presencia de un carbonato alcalino.

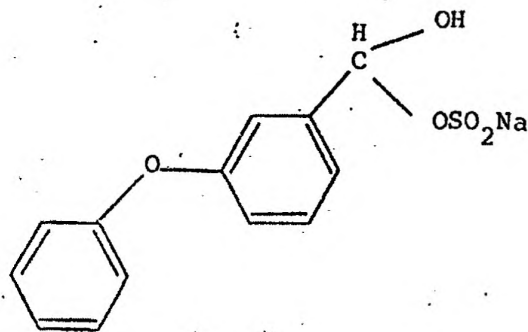
30 La hidrólisis del halogenuro de metafenoxibencilide-

1 - no puede efectuarse también en presencia de un agente bá-
sico.

5 Esta hidrólisis en medio ácido puede efectuarse par-
ticularmente en el seno de una mezcla de agua y dimetil-
formamida, en presencia de ácido bromhídrico.

Es cómodo aislar el metafenoxibenzaldehido preparado
según la aplicación de la invención, en forma de combina-
ción bisulfítica:

10



15

20 La combinación bisulfítica, que es estable y que pue-
de purificarse cómodamente, especialmente por cristaliza-
ción en acetato de etilo, puede emplearse después tal cual
o hidrolizarse a metafenoxibenzaldehido, que se obtiene -
entonces con un grado de pureza elevado.

25

La aplicación de los compuestos I a la preparación -
de metafenoxibenzaldehido o de la combinación bisulfítica
tiene la ventaja de ser sencilla, de dar un rendimiento -
elevado, y, eventualmente, gracias al paso por la combina-
ción bisulfítica, de permitir un aislamiento y una purifi-
cación cómodas del aldehido. Así se puede, en dos o tres
30 etapas de reacción, obtener el metafenoxibenzaldehido con

1 un rendimiento alto, y en condiciones que se prestan fá-
cilmente a una industrialización.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin li-
mitarla.

5 Ejemplo 1: Bromuro de metafenoxibencilideno

En 34 litros de tetracloruro de carbono se introducen
3 kg de metafenoxitolueno, se llevan a ebullición, se eli-
mina por destilación 4 litros de disolvente para obtener
un medio anhidro, se enfría, se introducen 6,06 kg de N-
10 -bromosuccinimida y después 210 g de azobisisobutironitri-
lo, se lleva a reflujo, se mantiene el reflujo durante 23
horas, se enfría a 20°C, se agita 30 minutos a esta tempe-
ratura, se elimina por filtración la succinimida formada,
se concentra el filtrado hasta sequedad por destilación a
15 presión reducida, y se obtienen 5,845 kg de bromuro de me-
tafenoxibencilideno bruto (contenido de bromo 42,5%, para
uno teórico de 46,7%), lo que corresponde a un rendimien-
to de 85% con respecto al metafenoxitolueno de partida).

Por rectificación a presión reducida se obtiene bro-
muro de metafenoxibencilideno en estado puro, p. de eb. -
20 152-153°C, a 0,4 torr; punto de solidificación +27,5°C.

Análisis: $C_{13}H_{10}Br_2O$ (342,05):

Calculado: C 45,65; H 2,95; Br 46,74%

Encontrado: 45,8 3,0 46,4%

25 Espectro ultravioleta (etanol con 5% de agua)

El espectro presenta una cola de banda hacia las cor-
tas longitudes de onda (más allá de 250nm) así como peque-
ños máximos en la región de 270 a 280 nm, que corresponden
a una estructura aromática no conjugada del tipo $\psi-x-$
30 (siendo x diferente de C y de H).

1 Espectro infrarrojo (Sobre producto fundido)

Absorciones a 1590, 1490 cm^{-1} características de los núcleos aromáticos; absorciones a 1220, 1260 cm^{-1} características del encadenamiento ψ -O- ψ ; absorción en la región de 700 cm^{-1} característica del bromo.

5

Espectro de R.M.N. (deuterocloroformo)

Pico a 6,56 ppm, característico del hidrógeno del $-\text{CHBr}_2$; picos ca 6,84 a 7,60 ppm, característicos de los protones aromáticos.

10

Ejemplo 2: Bromuro de metafenoxibencilideno

Se prepara una disolución de bromo disolviendo 2 g de azobisisobutironitrilo en 240 cm^3 de tetracloruro de carbono, agitando, añadiendo 214,4 g de bromo; se obtienen 310 cm^3 de disolución de bromo.

15

En 360 cm^3 de tetracloruro de carbono se introducen 24 g de metafenoxitolueno, 1,8 g de azobisisobutironitrilo, se lleva a reflujo, y sin esperar se introducen simultáneamente y proporcionalmente en alrededor de 2 horas, en función de la absorción del bromo controlada por la ausencia de coloración del medio, 96 g de metafenoxitolueno y 240 cm^3 de la disolución de bromo preparada antes, se enfría ligeramente, se añaden 1,7 g de azobisisobutironitrilo, se lleva el medio de reacción a reflujo, se introducen en 3 a 4 horas, en función de la absorción del bromo, 70 cm^3 de la disolución de bromo obtenida antes, introduciendo al cabo de 2 horas 1,7 g de azobisisobutironitrilo, se agita a reflujo durante 1 hora una vez acabada la introducción del bromo, se enfría, se concentra la disolución por destilación a presión reducida (alrededor de 10 torrs), y se obtienen 230 g de bromuro de metafenoxi--

20

25

30

1 -bencilideno bruto (que contiene 75% de bromuro de metafe-
xibencilideno, lo que corresponde a un rendimiento de 77%
con respecto al metafenoxitolueno empleado).

5 Por rectificación a presión reducida se obtiene bromu-
ro de metafenoxibencilideno puro de igual calidad que el -
producto obtenido en el ejemplo 1.

Ejemplo 3: Bromuro de metafenoxibencilideno

10 Trabajando de modo similar al del ejemplo 2, pero --
sustituyendo azobisisobutironitrilo por peróxido de ben--
zofilo, se obtiene el mismo rendimiento y la misma calidad
de bromuro de metafenoxibencilideno.

Ejemplo 4: Cloruro de metafenoxibencilideno

15 En 500 cm³ de tetracloruro de carbono se introducen -
50 g de metafenoxitolueno, se lleva el medio de reacción a
70°C, se introducen 3 g de azobisisobutironitrilo, se lle-
va la mezcla de reacción a reflujo, se hace burbujear clo-
ro de modo que se fijen 35 g de cloro en alrededor de 1 ho-
ra y 30 minutos, se agita 30 minutos a reflujo, se enfría,
se concentra hasta sequedad por destilación a presión redu-
cida (unos 10 torrs), y se obtienen 71 g de cloruro de me-
20 tafenoxibencilideno bruto, con un contenido de 66% de deri-
vado puro (lo que representa un rendimiento de 68% con res-
pecto al metafenoxitolueno empleado), se rectifica el pro-
ducto bruto a presión reducida, y se obtiene el cloruro de
metafenoxibencilideno.

Análisis: C₁₃H₁₀OCl₂ (253,14).

25 Calculado: C 61,66; H 3,98; Cl 28,0%

Encontrado: 61,6 3,9 28,0%

Espectro ultravioleta (etanol con 5% de agua)

30 El espectro presenta una cola de banda hacia las cor-
tas longitudes de onda, así como pequeños máximos a 270 nm
y 279 nm, correspondientes a una estructura aromática no -

1 -conjugada del tipo ψ -x (siendo x diferente de C y de H).

Espectro infrarrojo (en producto tal cual)

5 Absorciones a 1580 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} características de la núcleos aromáticos; absorciones a 1260 cm^{-1} y 1220 cm^{-1} características del encadenamiento ψ -O- ψ .

Espectro de R.M.N. (deuterocloroformo)

Pico a 6,7 ppm (singulete) característico del hidrógeno del CHCl_2 ; picos a 6,8 a 7,7 ppm característicos de los protones aromáticos.

10 Ejemplo 5: Metafenoxibenzaldehido

15 En una disolución de 38,8 g de carbonato de potasio en 800 cm^3 de agua se introduce una disolución de 80 g de bromuro de metafenoxibencilideno (compuesto bruto obtenido en el ejemplo 2) en 800 cm^3 de isopropanol, se lleva - la mezcla a reflujo, se mantiene el reflujo durante 5 horas, se enfría, se elimina el isopropanol por destilación a presión reducida, se extrae con dicloroetano, se lavan las disoluciones orgánicas con agua, se seca, se concentra hasta sequedad por destilación a presión reducida, y se obtienen 44,62 g de metafenoxibenzaldehido bruto que -
20 contienen 75% de aldehido, lo que corresponde a un rendimiento de 77,6% con respecto al metafenoxitolueno empleado.

Ejemplo 6: Metafenoxibenzaldehido

25 En una mezcla de 200 cm^3 de agua y 200 cm^3 de dime-- tilformamida se introducen 200 g de bromuro de metafenoxi bencilideno bruto (compuesto bruto obtenido en el ejemplo 2), se añaden 30 g de disolución de ácido bromhídrico al 48%, se lleva la mezcla de reacción a $100-105^\circ\text{C}$ durante 5
30 horas, se enfría, se vierte la mezcla de reacción en 2 li

1 -tros de agua, se extrae con cloruro de metileno, se seca,
se concentra hasta sequedad, y se obtienen 96,3 de metafe-
noxibenzaldehido bruto que contienen 71% de aldehido, lo
que corresponde a un rendimiento de 74,2% con respecto al
5 metafenoxitolueno empleado.

Ejemplo 7: Metafenoxibenzaldehido

A los 71 g de cloruro de metafenoxibencilideno bruto
obtenidos en el ejemplo 4, se les añaden 71 cm³ de agua,
71 cm³ de dimetilformamida y 7 cm³ de disolución de ácido
10 bromhídrico al 48%, se lleva a reflujo durante 8 horas, -
se trata como en el ejemplo 6, y se obtienen 59,4 g de --
producto bruto que contienen 50,5% de aldehido (o sea un
rendimiento de 50% con respecto al metafenoxitolueno em--
pleado).

15 Ejemplo 8: Metafenoxibenzaldehido por mediación de la com-
binación bisulfítica

A los 230 g de bromuro de metafenoxibencilideno bru-
to obtenidos en el ejemplo 2 se les añaden 228 cm³ de di-
metilformamida, 228 cm³ de agua y 2,4 cm³ de ácido bromhí-
20 drico al 48%, se lleva la mezcla de reacción a reflujo --
(100-102°C), se mantiene el reflujo 8 horas, se enfría a
50°C, se añade progresivamente lejía de sosa de 36° Bé --
hasta obtener un pH de 6,7 (o sea alrededor de 122 cm³),
se añaden después progresivamente 228 g de metabisulfito
25 de sodio, se agita 1 hora a 60°C, se añaden 240 cm³ de --
acetato de etilo, se lleva a reflujo durante 1 hora, se -
enfria a 20°C, se agita durante 1 hora, se aísla por fil-
tración con succión el precipitado formado, se lava con -
agua salada y después con acetato de etilo, se seca y se
30 obtienen 154 g de combinación bisulfítica del metafenoxi-

1 - benzaldehído que contienen 95% de producto puro, lo que -
corresponde a un rendimiento de 74,3% con respecto al me-
tafenoxitolueno empleado.

5 Se introducen los 154 g de combinación bisulfítica -
en una mezcla de 3080 cm³ de agua, 231 cm³ de dicloroeta-
no y 35 g de carbonato de potasio, se lleva la temperatu-
ra de la mezcla de reacción a 50°C en atmósfera de nitró-
geno, se añaden 16,95 g de carbonato de potasio, se agita
10 2 horas a 50°C, se enfría, se separa por decantación la -
fase orgánica, se extrae la fase acuosa con dicloroetano,
se lavan las fases orgánicas reunidas con agua, se secan,
se concentran hasta sequedad a presión reducida y se obtie-
nen 98,4 g de metafenoxibenzaldehído.

15 Ejemplo 9: Combinación bisulfítica de metafenoxibenzaldehi-
do

Se emplea un modo de trabajo similar al del ejemplo
8 (hidrólisis en medio ácido en una mezcla de agua y dime-
tilformamida, neutralización, purificación con acetato de
etilo) y se obtienen, a partir de 71 g de cloruro de meta-
20 fenoxibencilideno bruto (obtenidos en el ejemplo 4) 29,2
g de combinación bisulfítica del metafenoxibenzaldehído,
con una concentración de 94% (lo que corresponde a un ren-
dimiento de 35,6% con respecto al metafenoxitolueno emplea-
do).

25 Trabajando de modo análogo al del ejemplo 8, se hidro-
liza la combinación bisulfítica obtenida anteriormente y
se obtienen 18,7 g de metafenoxibenzaldehído.

30

28D28

1

REIVINDICACIONES

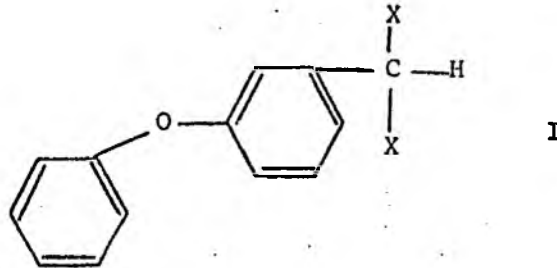
5

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de preparación de nuevos halogenuros de bencilideno de fórmula general I

15



20

25

en que X representa un átomo de bromo o de cloro, caracterizado por hacer reaccionar metafenoxitolueno, a una temperatura comprendida entre 30°C y 150°C, con alrededor de dos equivalentes de un agente de halogenación seleccionado del grupo que comprende N-cloro- y N-bromo-acetamidas, N-cloro- y N-bromo-succinimidas, cloro y bromo, en el seno de un disolvente inerte frente a los agentes de halogenación, aislar y después purificar, si se desea, el

30

28028

1 - compuesto dihalogenado resultante.

2ª.- Un procedimiento de preparación según la reivindicación 1ª, caracterizado por efectuar la reacción a una temperatura comprendida entre 50°C y 120°C.

5 3ª.- Un procedimiento de preparación según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el agente de halogenación está seleccionado del grupo que comprende cloro, bromo y N-bromosuccinimida.

10 4ª.- Un procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el disolvente en cuyo seno se efectúa la reacción está seleccionado del grupo que comprende hidrocarburos alifáticos halogenados, que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos monocíclicos y cicloalcanos.

15 5ª.- Un procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el disolvente en cuyo seno se efectúa la reacción está seleccionado del grupo que comprende tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, tetracloroetano, benceno y ciclohexano.

20 6ª.- Un procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el disolvente en cuyo seno se efectúa la reacción es tetracloruro de carbono.

25 7ª.- Un procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por efectuar la reacción en presencia de un activador de radicales.

30 8ª.- Un procedimiento de preparación según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el activador de radicales está seleccionado del grupo que consta de los compuestos -

1 azóicos débiles y los peróxidos.

5 9ª.- Un procedimiento de preparación según las reivindicaciones 7ª y 8ª, caracterizado porque el activador de radicales es azobisisobutironitrilo o peróxido de benzoílo.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, aplicado a la preparación de bromuro de metafenoxibencilideno, caracterizado por hacer reaccionar metafenoxitolueno con N-bromosuccinimida, en presencia de azobisisobutironitrilo y en el seno de tetracloruro de carbono, a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, aislar y después purificar por rectificación el compuesto dibromado resultante.

15 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, aplicado a la preparación de bromuro de metafenoxibencilideno, caracterizado por hacer reaccionar metafenoxitolueno con bromo, en presencia de azobisisobutironitrilo y en el seno de tetracloruro de carbono, a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, aislar y después purificar por rectificación el compuesto dibromado resultante.

20 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, aplicado a la preparación de cloruro de metafenoxibencilideno, caracterizado por hacer reaccionar metafenoxitolueno con cloro, en presencia de azobisisobutironitrilo, en el seno de tetracloruro de carbono, a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, aislar y después purificar por rectificación el compuesto diclorado resultante.

25 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado por preparar los compuestos de fórmula general I en estado puro.

30
06038
jga.

14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin

1 -dicaciones 1ª a 12ª, caracterizado por preparar los com-
puestos de fórmula general I con una concentración de pro-
ducto puro de $75 \pm 10\%$ en peso.

5 15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 11ª, caracterizado por preparar bromu-
ro de metafenoxibencilideno.

16ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 9ª ó 12ª, caracterizado por preparar -
cloruro de metafenoxibencilideno.

10 17ª.- Un procedimiento de aplicación de los compues-
tos de fórmula general I, según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado por hidrolizar un compuesto de fórmula general
I en medio acuoso para obtener metafenoxibenzaldehido.

15 18ª.- Un procedimiento de aplicación según la reivin-
dicación 17ª, caracterizado por efectuar la hidrólisis en
presencia de un agente básico.

20 19ª.- Un procedimiento de aplicación según las rei-
vindicações 17ª ó 18ª, caracterizado por efectuar la hi-
drólisis en el seno de una mezcla de agua e isopropanol,
en presencia de un carbonato alcalino.

20ª.- Un procedimiento de aplicación según la reivin-
dicación 17ª, caracterizado por efectuar la hidrólisis en
presencia de un agente ácido.

25 21ª.- Un procedimiento de aplicación según las rei-
vindicações 17ª y 20ª, caracterizado por efectuar la hi-
drólisis en el seno de una mezcla de agua y dimetilforma-
mida, en presencia de ácido bromhídrico.

22ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS HALO-
GENUROS DE BENCILIDENO".

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

1 -y para los fines que se han especificado.

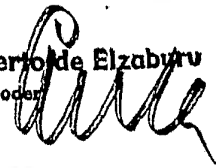
Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 08.MAR.1978

5

P.A.

Alberto de Elizaburu
For Poder



10

15

20

25

30

ARS/
28028