



ESPAÑA

19 ES	11	Nº	485927	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	13.11.79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos presentados en la presente solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

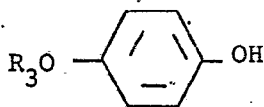
50 PRIORIDADES:		52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO			
140284/1978		14.11.78	Japón
19099/1979		22.2.79	Japón.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	C07C39/08; C07D213/99/A01N 9/22, 9/26		
54 TITULO DE LA INVENCION			
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN DERIVADO DE FENOXIAL QUENO.			
51 SOLICITANTE (S)			
IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
4-26, Ikenohata 1-chome, Taitoh-ku - Tokyo JAPON.-			
52 INVENTOR (ES)			
Wataro Koike; Tadashi Sasuga y Chihiro Yazawa, todos de nacionalidad japonesa.			
53 TITULAR (ES)			
El mismo solicitante.			
54 REPRESENTANTE			
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.			

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

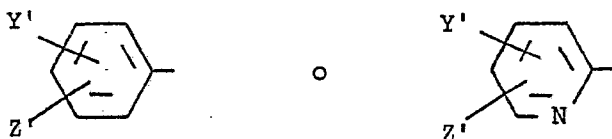
Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de derivados de fenoxialqueno útiles como productos químicos agrícolas.

Descripción de la técnica anterior

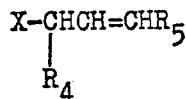
Se sabe que los derivados de fenoxialqueno pueden ser producidos por reacción de un fenol de fórmula



donde R_3 representa un átomo de hidrógeno o



donde Y' y Z' son iguales o diferentes y representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo trifluormetilo, un átomo de halógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo nitro o un grupo ciano; con un compuesto monohalogenado de fórmula



donde R_4 representa un grupo alquilo inferior; R_5 representa un grupo carboxilo, hidroximetilo, aliloxicarbonilo, alcoxicarbonilo inferior, haloalcoxicarbonilo inferior, S-(alquil inferior)tiocarboxilo, carbamoilo, N-(alquil inferior)carbamoilo o N-fenilcarbamoilo, en un disolvente como cetonas, v.g. acetona, butanona y metil etil cetona; éteres como tetrahidrofurano, éter dietílico, éter metilbutílico y éter dimetílico de etilenglicol; dimetilformamida, dimetilacetamida, di-

1 metilsulfóxido, benceno, tolueno y hexano, etc, en presencia
de un agente deshidrohalogenante tal como un compuesto de un
metal alcalino, v.g. un compuesto de sodio o potasio o un com
5 puesto de un metal alcalino-térreo, v.g. un compuesto de cal-
cio o magnesio.

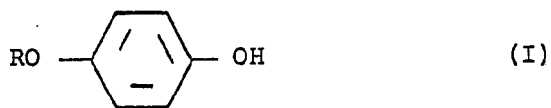
No obstante, este proceso produce la deshidrohalogena-
ción del compuesto monohalogenado. Por lo tanto, debe utili-
zarse una gran cantidad del compuesto monohalogenado y se for-
ma una gran cantidad de subproductos que reducen el rendimien-
10 to del compuesto deseado.

Los inventores han tratado de obtener un derivado de fe-
noxialqueno de gran pureza con alto rendimiento. Así, se ha
hallado el mecanismo especial de reacción de combinar la eteri-
ficación con la formación de un doble enlace insaturado en
15 una sola etapa.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Un objeto de esta invención es producir un derivado de
fenoxialqueno de gran pureza con alto rendimiento, mediante
un mecanismo de reacción especial.

20 Este y otros objetos de esta invención han sido alcanza-
dos por reacción de un compuesto fenólico de fórmula



25 donde R representa un átomo de hidrógeno,

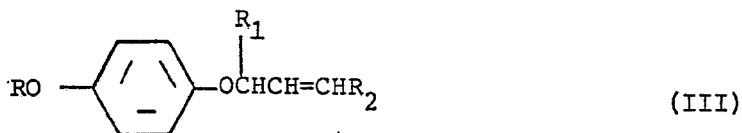


30 donde Y y Z son iguales o diferentes y representan respectiva-
mente un átomo de hidrógeno, un grupo trifluormetilo, un áto-

1 mo de halógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo nitro o un grupo ciano; con un compuesto dihalogenado de fórmula



5 donde R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior; R₂ representa un grupo carboxilo, hidróximetilo, aliloxicarbonilo, alcoxicarbonilo, alcoxicarbonilo inferior, haloalcoxicarbonilo inferior, S-(alquil inferior)tiocarboxilo carbamoilo, N-(alquil inferior)carbamoilo o N-fenilcarbamoilo
10 X₁ representa un átomo de halógeno; X₂ y X₃ son diferentes y representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno; en un disolvente y en presencia de un agente deshidrohalogenante tal como un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalino-térreo; para obtener un derivado de fenoxialqueno de fórmula
15



20 donde R, R₁ y R₂ son los definidos anteriormente.

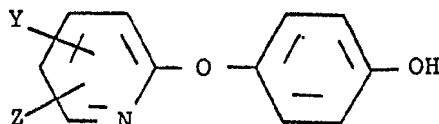
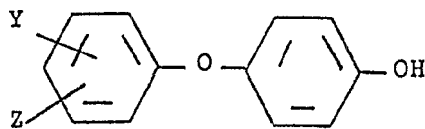
Es preferible agregar una sal de amonio cuaternario, tal como una sal de benciltrialquilamonio o una sal de tetraalquilamonio o una sal de fosfonio cuaternario tal como una sal de benciltrialquilsosfonio o una sal de tetraalquilsosfonio, en un disolvente no polar.

25 También es preferible llevar a cabo la reacción en un disolvente polar sin la sal cuaternaria.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

30 El mecanismo de reacción de esta invención es un mecanismo nuevo de combinación de una eterificación con una formación de un doble enlace insaturado.

1 Los fenoles de fórmula (I) son compuestos de fórmula



10 donde Y y Z son iguales o diferentes y respectivamente representan un átomo de hidrógeno, un grupo trifluormetilo, un átomo de halógeno como cloro, bromo, flúor o yodo; un grupo alquilo inferior, v.g. metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo; un grupo nitro o un grupo ciano.

15 Los compuestos dihalogenados utilizados en esta invención incluyen los compuestos de fórmula (II) donde R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo; R₂ representa un grupo carboxilo, hidroximetilo, aliloxicarbonilo, alcoxycarbonilo inferior como metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, isopropoxycarbonilo y sec-butoxycarbonilo; un grupo haloalcoxycarbonilo inferior como β-cloroetoxycarbonilo, β-bromoetoxycarbonilo, α,β-dibromopropiloxycarbonilo y β,β'-dibromoisopropiloxycarbonilo; un grupo S-(alquil inferior)tiocarboxilo tal como S-metiltiocarboxilo, S-etiltiocarboxilo y S-butiltiocarboxilo; un grupo carbamoilo; o un grupo N-(alquil inferior)carbamoilo tal como N-metilcarbamoilo, N-etilcarbamoilo, N-isopropilcarbamoilo y N-isobutilcarbamoilo o un grupo N-fenilcarbamoilo; X₁ representa un átomo de halógeno y X₂ y X₃ son diferentes y representan respectivamente un átomo de hidróge-

20

25

30

1 no o un átomo de halógeno.

5 Cuando la reacción de esta invención se lleva a cabo en un disolvente polar, éste puede ser un alcohol inferior tal como metanol y etanol; cetonas como acetona, butanona, metil etil cetona; éteres como tetrahidrofurano, éter dietílico, éter metilbutílico, éter dimetílico de etilenglicol, dimetilformamida, dimetilacetamida, y dimetilsulfóxido.

10 Algunas veces, es preferible agregar una sal de amonio cuaternario o una sal de fosfonio cuaternario tal como sales de benciltrialquilamonio, sales de benciltrialquilsosfonio, sales de tetraalquiamonio y sales de tetraalquilsosfonio, por ejemplo bromuro de benciltrietilamonio, cloruro de benciltributilamonio, cloruro de benciltriamilamonio, cloruro de benciltrioctilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio, bromuro de isobutiltributilamonio, bromuro de hexadeciltributilsosfonio, bromuro de tetrapropilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetraamilamonio, cloruro de tetraamilamonio, bromuro de tetrahexilamonio, cloruro de tetrabutilsosfonio, cloruro de benciltributilsosfonio, cloruro de benciltrifenilsosfonio, bromuro de metiltrifenilsosfonio y cloruro de tetrafenilsosfonio.

25 Es preferible seleccionar la sal de amonio cuaternario o de fosfonio cuaternario entre sales de bencil-tri(alquil- C_1-C_{16})amonio, sales de tetra(alquil C_1-C_{16})amonio, sales de trifenil(alquil C_1-C_{16})amonio, sales de bencil-tri(alquil C_1-C_{16})fosfonio, sales de tetra(alquil C_1-C_{16})fosfonio y sales de trifenil(alquil C_1-C_{16})fosfonio.

30 Los compuestos de metales alcalinos o los compuestos de metales alcalino-térreos utilizados en la reacción pueden ser hidróxido potásico, hidróxido sódico, carbonato potásico, car

1 bonato sódico y bicarbonato sódico.

Es preferible utilizar un disolvente para que la reacción transcurra suavemente, y especialmente un disolvente estable en los reactivos, incluido el compuesto de metal alcalino y el compuesto de metal alcalino-térreo.

5 En la reacción de esta invención, el compuesto dihalogenado (II) se utiliza a una relación molar de 1,0 a 1,5, preferiblemente de 1,05 a 1,1, calculada sobre el compuesto fenólico (I).

10 El compuesto de metal alcalino o el compuesto de metal alcalino-térreo en forma de base se utiliza a una relación molar de 1 a 3 calculada sobre el compuesto fenólico (I). El compuesto de metal alcalino o de metal alcalino-térreo puede ser utilizado en forma de solución acuosa.

15 La sal de amonio cuaternario o la sal de fosfenio cuaternario se utiliza a una relación molar de 0,005 a 0,05, preferiblemente de 0,008 a 0,015 calculada sobre el compuesto fenólico (I).

20 En la reacción del compuesto fenólico (I) con el compuesto dihalogenado (II), la temperatura de reacción puede ser de 30 a 150°C, preferiblemente de 60 a 120°C en un disolvente polar y de 50 a 90°C, preferiblemente de 60 a 80°C, en un disolvente no polar en presencia de una sal cuaternaria.

25 El tiempo de reacción puede oscilar entre 4 y 8 horas. Cuando se emplea la sal cuaternaria, después de la reacción, se separa la fase acuosa y la fase orgánica se lava con un ácido y después con agua y, a continuación, los disolventes se separan por destilación a presión reducida para obtener el derivado de fenoxialqueno (III) deseado.

30 Cuando no se utiliza la sal cuaternaria y se emplea un

1 disolvente polar, después de la reacción el disolvente se se
para por destilación y el producto resultante se disuelve en
un disolvente no polar como benceno, tolueno o clorobenceno
y la solución se lava con agua. Se separa la fase acuosa y
5 la fase orgánica resultante se lava con un ácido y después
con agua y a continuación el disolvente se separa por desti-
lación a presión reducida para obtener el derivado de fenoxi-
alqueno (III) deseado.

10 Cuando el compuesto dihalogenado (II) es un éster, des-
pués de la reacción se agrega con agitación ácido clorhídrico
concentrado hasta que la mezcla se vuelve ácida, se separa
la fase acuosa y después el disolvente se separa por destila-
ción para obtener el derivado de fenoxialqueno (III).

15 De acuerdo con el procedimiento de esta invención, se
utilizan un compuesto fenólico (I) y un compuesto dihalogena-
do con una cadena hidrocarbonada saturada (II) que reaccionan
según un nuevo mecanismo de reacción que evita la reacción
secundaria y produce una eterificación y una formación de un
doble enlace insaturado, con lo que el derivado de fenoxial-
queno deseado de gran pureza puede ser obtenido con un alto
20 rendimiento.

25 Esta invención será ilustrada además mediante ciertos
ejemplos de referencia que se dan con fines ilustrativos so-
lamente y no se pretende que limiten la invención.

EJEMPLO 1:

30 En un reactor se introducen 15 g de clorobenceno y 15 g
de agua y se agregan 12,7 g (0,05 moles) de 4-(4-trifluorme-
tilfenoxi)fenol, 15,8 g (0,055 moles) de 3,4-dibromopentanoa-
to de etilo y 8,7 g (0,063 moles) de carbonato potásico y 0,3
g (0,001 moles) de bromuro de tributiletilamonio. Se calienta

1 a reflujo durante 6 horas para que reaccione. Se separa la fa
se acuosa, la fase orgánica se lava con ácido clorhídrico al
5 % y agua y después el clorobenceno, el 3,5-dibromopentanoa
to de etilo y los subproductos de bajo punto de ebullición
5 se separan por destilación a 100°C bajo presión reducida
(0,02-0,05 mm Hg) para obtener 18,1 g de 4-[4-(4-trifluorme-
tilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo (n_D^{20} 1,5175). El ren
dimiento es del 95,1 %.

10 Se repite el mismo procedimiento para obtener el mismo
compuesto a excepción de que se utilizan 10,9 g (0,055 moles)
de 3,4-dicloropentanoato de etilo en lugar de 15,8 g (0,055
moles) de 3,4-dibromopentanoato de etilo. El rendimiento es
del 83,1 %.

EJEMPLO 2

15 En un reactor se introducen 15 g de tolueno y 15 g de
agua y después se agregan 12,7 g (0,05 moles) de 4-(4-trifluor
metilfenoxi)fenol, 14,3 g (0,055 moles) de ácido 3,4-dibromo
pentanoico, 16,6 g (0,12 moles) de carbonato potásico y 0,23
g (0,001 moles) de cloruro de trietilbencilamonio. Se calien
20 ta a reflujo durante 6 horas hasta que reaccionen, después se
agrega ácido clorhídrico concentrado a la mezcla de reacción
agitada para hacerla ácida, se separa la fase acuosa, la fase
orgánica se lava con agua y después el tolueno y los subpro-
ductos de bajo punto de ebullición se separan por destilación
25 a 100°C bajo presión reducida (0,02-0,05 mm Hg) para obtener
14,8 g de 4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoico
(n_D^{20} 1,5284). El rendimiento es del 84,2 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

30 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 pero empleando
bromuro de tributiletilamonio, los reactivos se calientan a

1 reflujo durante 6 horas para que reaccionen y después la mez
cla de reacción se enfría a la temperatura ambiente, se agre
gan 2 g (0,05 moles) de hidróxido sódico y la mezcla se con
tínúa agitando durante 30 minutos. Se trata la mezcla como
5 en el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener 6,0 g de 4-[4-
(trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo. El rendi
miento es del 31,5 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 pero emplean
do bromuro de tributiletilamonio y sustituyendo el 3,4-dibro
mopentanoato de etilo por 11,4 g (0,055 moles) de 4-bromo-2-
pentenoato de etilo, los reactivos se calientan a reflujo du
rante 6 horas más para que reaccionen, se enfría la mezcla de
reacción a la temperatura ambiente, se agregan 2 g (0,05 mo
15 les) de hidróxido sódico y después la mezcla se continúa agi
tando durante 30 minutos. La mezcla se trata como en el pro
cedimiento del Ejemplo 1 para obtener 5,9 g de 4-[4-(4-tri
fluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo. El rendimien
to es del 31,0 %.

20

EJEMPLO 3

En un reactor se introducen 30 g de etanol y se agregan
12,7 g (0,05 moles) de 4-(4-trifluormetilfenoxi)fenol, 15,8 g
(0,055 moles) de 3,4-dibromopentanoato de etilo y 8,7 g
(0,063 moles) de carbonato potásico. Se calienta a reflujo
25 durante 6 horas para que reaccione. Después de la reacción,
el etanol se separa por destilación de la mezcla de reacción,
se agregan 50 ml de tolueno a la mezcla resultante, la solu
ción resultante se lava con agua y después la fase orgánica
se lava con ácido clorhídrico al 5 % y agua y a continuación
30 el 3,5-dibromopentanoato de etilo y los subproductos de bajo

1 punto de ebullición se separan por destilación a 100°C bajo
presión reducida (0,02-0,05 mm Hg) para obtener 15,6 g de 4-
[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo (n_D^{20}
1,5175). El rendimiento es del 82,0 %. Se repite el mismo pro-
5 cedimiento para obtener el mismo compuesto pero empleando
10,9 g (0,055 moles) de 3,4-dicloropentanoato de etilo en lu-
gar de 15,8 g (0,055 moles) de 3,4-dibromopentanoato de etilo.
El rendimiento es del 73,6 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3 pero emplean-
do 30 g de clorobenceno en lugar de 30 g de etanol, los reac-
tivos se calientan a reflujo durante 6 horas para que reaccio-
nen, se enfría la mezcla a la temperatura ambiente, se agre-
gan 2 g (0,05 moles) de hidróxido sódico y después la mezcla
15 se continúa agitando durante 30 minutos. La mezcla se trata
como en el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener 6,0 g de
4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo.
El rendimiento es del 31,5 %.

EJEMPLO 4

20 En un reactor se introducen 30 g de tetrahidrofurano y
se agregan 12,7 g (0,05 moles) de 4-(4-trifluormetilfenoxi)fe-
nol, 14,3g(0,055 moles) de ácido 3,4-dibromopentanoico y 16,6
g de carbonato potásico. Se calienta a reflujo durante 6 ho-
ras para que reaccione. Una vez terminada la reacción, el te-
25 trahidrofurano se separa por destilación de la mezcla de reac-
ción, después se agregan 50 ml de clorobenceno a la mezcla
resultante, a continuación se agrega ácido clorhídrico concen-
trado a la mezcla resultante agitada para acidularla, a con-
30 tinuación se separa la fase acuosa, la fase orgánica se lava
con agua y después el clorobenceno y los subproductos de bajo

1 punto de ebullición se separan por destilación a 100°C a presión reducida (0,02-0,05 mm Hg) para obtener 13,2 g de ácido 4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoico (n_D^{20} 1,5284). El rendimiento es del 75 %.

5

EJEMPLOS 5 a 78

Siguiendo el procedimiento de los Ejemplos 1 o 3 pero variando el tipo de compuesto fenólico y de compuesto dihalogenado, se obtienen los correspondientes derivados. Los resultados se encuentran en la Tabla I donde el procedimiento correspondiente al Ejemplo 1 utilizando bromuro de tributiletiamonio es designado Reacción 1 y el procedimiento correspondiente al Ejemplo 3 utilizando un disolvente polar de etanol es designado como Reacción 2.

15

20

25

30

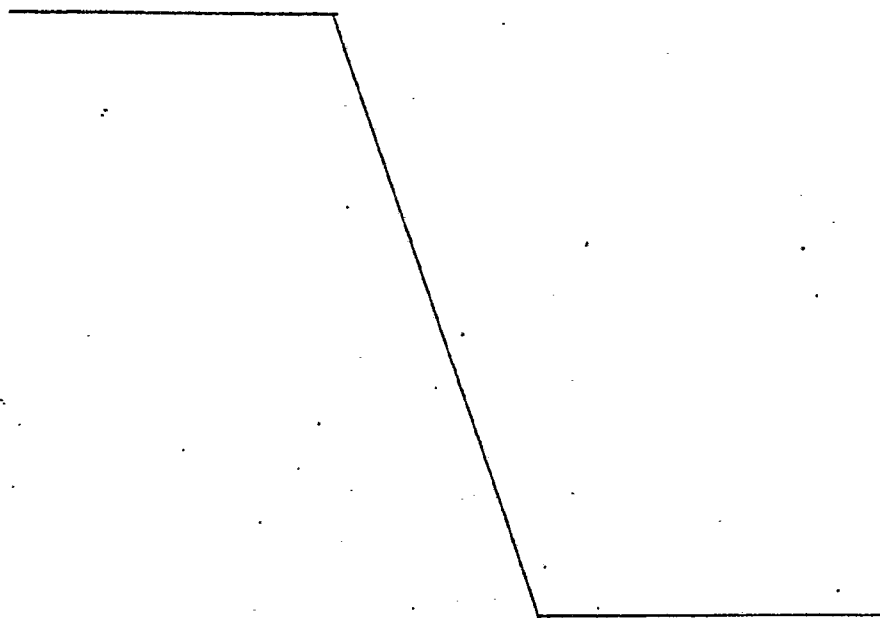


TABLA I

Sustancias de partida

Ejemplo	Reacción		Compuesto fenólico	Compuesto dihalogenado
	1	2		
1	5	42	4-(4-clorofenoxi)fenol	2,4-dibromopentanoato de n-butilo
5	6	43	4-(2,4-diclorofenoxi)fenol	ácido 3,4-dibromopentanoico
	7	44	4-(4-bromo-2-clorofenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de isopropilo
	8	45	4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de etilo
10	9	46	4-(2-trifluormetilfenoxi)fenol	3,4-dibromohexanoato de etilo
	10	47	4-(4-trifluormetilfenoxi)fenol	2,4-dicloropentanoato de alilo
	11	48	"	3,4-dicloropentanoato de n-butilo
	12	49	"	3,4-dibromopentanoato de etilo
	13	50	"	3,4-dibromopentanoato de etilo
	14	51	"	3,4-dibromopentanoato de n-octilo
15	15	52	"	2,4-dicloropentanoato de sec-butilo
	16	53	4-(4-yodofenoxi)fenol	4-bromo-3-cloropentanoato de etilo
	17	54	4-(4-bromofenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de etilo
	18	55	4-(4-trifluormetilfenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de n-butilo
20	19	56	4-(2-bromofenoxi)fenol	N-isopropilamida 3,4-diyodopentanoica
	20	57	4-(4-clorofenoxi)fenol	2,4-dibromopentanoato de etilo
	21	58	4-(3-trifluormetilfenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de etilo
	22	59	4-(4-nitrofenoxi)fenol	2,4-diyodopentanoato de etilo
	23	60	4-(4-yodofenoxi)fenol	2,4-dibromopentanoato de isopropilo
	24	61	4-(2-cianofenoxi)fenol	3-bromo-4-cloropentanoato de etilo
25	25	62	4-(4-metilfenoxi)fenol	3,4-dibromohexanoato de etilo
	26	63	4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de etilo
	27	64	"	3,4-dibromopentanoato de β-bromoetilo
	28	65	"	2,4-dicloro-5-metilhexanoato de alilo
30	29	66	4-(4-trifluormetil-2-nitrofenoxi)fenol	2,4-dibromopentanoato de etilo

TABLA I
Sustancias de partida

	<u>Ejemplo</u>		<u>Compuesto fenólico</u>
	<u>Reacción 1</u>	<u>Reacción 2</u>	
1			
5	5	42	4-(4-clorofenoxi)fenol
	6	43	4-(2,4-diclorofenoxi)fenol
	7	44	4-(4-bromo-2-clorofenoxi)fenol
	8	45	4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol
10	9	46	4-(2-trifluormetilfenoxi)fenol
	10	47	4-(4-trifluormetilfenoxi)fenol
	11	48	"
	12	49	"
	13	50	"
15	14	51	"
	15	52	"
	16	53	4-(4-yodofenoxi)fenol
	17	54	4-(4-bromofenoxi)fenol
	18	55	4-(4-trifluormetilfenoxi)fenol
20	19	56	4-(2-bromofenoxi)fenol
	20	57	4-(4-clorofenoxi)fenol
	21	58	4-(3-trifluormetilfenoxi)fenol
	22	59	4-(4-nitrofenoxi)fenol
	23	60	4-(4-yodofenoxi)fenol
25	24	61	4-(2-cianofenoxi)fenol
	25	62	4-(4-metilfenoxi)fenol
	26	63	4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenol
	27	64	"
	28	65	"
30	29	66	4-(4-trifluormetil-2-nitrofenoxi)fenol

PABLA I

ias de partida

<u>uesto fenólico</u>	<u>Compuesto dihalogenado</u>
xi)fenol	2,4-dibromopentanoato de n-butilo
fenoxi)fenol	ácide 3,4-dibromopentanoico
lorofenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de isopropilo
piridil-2-oxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de etilo
etilfenoxi)fenol	3,4-dibromohexanoato de etilo
etilfenoxi)fenol	2,4-dicloropentanoato de alilo
"	3,4-dicloropentanoato de n-butilo
"	3,4-dibromopentanotioato de etilo
"	3,4-dibromopentanamida
"	3,4-dibromopentanoato de n-octilo
"	2,4-dicloropentanoato de sec-butilo
ci)fenol	4-bromo-3-cloropentanoato de etilo
oxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de etilo
netilfenoxi)fenol	3,4-dibromopentanotioato de n-butilo
oxi)fenol	N-isopropilamida 3,4-diyodopentanoica
oxi)fenol	2,4-dibromopentanilida
metilfenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de etilo
oxi)fenol	2,4-diyodopentanoato de etilo
xi)fenol	2,4-dibromopentanoato de isopropilo
oxi)fenol	3-bromo-4-cloropentanoato de etilo
oxi)fenol	3,4-dibromohexanoato de etilo
-trifluormetilfenoxi)	3,4-dibromopentanoato de etilo
"	3,4-dibromopentanoato de β -bromoetilo
"	2,4-dicloro-5-metilhexanoato de alilo
metil-2-nitrofenoxi)	2,4-dibromopentanoato de etilo

TABLA I (continuación)

Ejemplo	Reacción		Compuesto fenólico	Compuesto dihalogenado
	1	2		
1	30	67	4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de metilo
5	31	68	"	2,4-diyolohexanoato de sec-butilo
	32	69	"	2,4-dibromopentanoato de alilo
10	33	70	hidroquinona	3,4-dibromopentanoato de etilo
	34	71	"	2,4-dibromopentanoato de n-butilo
	35	72	"	3,4-dicloropentanoato de alilo
	36	73	4-(4-trifluorometilfenoxi)fenol	3,4-dibromopentanol
	37	74	4-(4-bromofenoxi)fenol	2,4-dicloropentanol
	38	75	4-(4-trifluorometilfenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de β-cloroetilo
15	39	76	4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol	ácido 3,4-dibromopentanoico
	40	77	4-(4-fenoxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de n-butilo
	41	78	4-(5-bromopiridil-2-oxi)fenol	"

TABLA I

Ejemplo	Reacción		Derivado de fenoxialqueno producido	Propiedad física	Rendimiento (%)	
	1	2			1	2
20	5	42	4-[4-(4-clorofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo	n _D ²⁰ 1,5547	95,2	84,5
	6	43	ácido 4-[4-(2,4-diclorofenoxi)fenoxi]-2-pentenoico	p.f. 79-81°C	86,6	78,0
	7	44	4-[4-(4-bromo-2-clorofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de isopropilo	n _D ²⁰ 1,5710	96,0	83,0
25	8	45	4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5697	95,5	86,0
	9	46	4-[4-(2-trifluorometilfenoxi)fenoxi]-2-hexenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5031	94,4	81,6
	10	47	4-[4-(trifluorometilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de alilo	n _D ²⁰ 1,5218	79,0	70,0
30	11	48	4-[4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo	n _D ²⁰ 1,5137	82,1	72,5

TABLA I (continuación)

Ejemplo			
Reacción 1	Reacción 2	Compuesto fenólico	
30	67	4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol	3,
31	68	"	2,
32	69	"	2,
33	70	hidroquinona	3,
34	71	"	2,
35	72	"	3,
36	73	4-(4-trifluormetilfenoxi)fenol	3,
37	74	4-(4-bromofenoxi)fenol	2,
38	75	4-(4-trifluormetilfenoxi)fenol	3,
39	76	4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenol	ác
40	77	4-(4-fenoxi)fenol	3,
41	78	4-(5-bromopiridil-2-oxi)fenol	

TABLA I

Ejemplo			
Reac ción 1	Reac ción 2	Derivado de fenoxialqueno producido	
5	42	4-[4-(4-clorofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo	
6	43	ácido 4-[4-(2,4-diclorofenoxi)fenoxi]-2-pentenoico	
7	44	4-[4-(4-bromo-2-clorofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de isopropilo	
8	45	4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo	
9	46	4-[4-(2-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-hexenoato de etilo	
10	47	4-[4-(trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de alilo	
11	48	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo	

(continuación)

<u>nólico</u>	<u>Compuesto dihalogenado</u>
-2-oxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de metilo 2,4-dibromohexanoato de sec-butilo 2,4-dibromopentanoato de alilo 3,4-dibromopentanoato de etilo 2,4-dibromopentanoato de n-butilo 3,4-dicloropentanoato de alilo
oxi)fenol	3,4-dibromopentanol
l	2,4-dicloropentanol
oxi)fenol	3,4-dibromopentanoato de β-cloroetilo
-2-oxi)fenol	ácido 3,4-dibromopentanoico 3,4-dibromopentanoato de n-butilo

xi)fenol

"

BLA I

<u>producido</u>	<u>Propiedad física</u>	<u>Rendimiento (%)</u>	
		<u>Reac ción 1</u>	<u>Reac ción 2</u>
entenoato de n-	n_D^{20} 1,5547	95,2	84,5
enoxi]-2-pente-	p.f. 79-81°C	86,6	78,0
oxi]-2-pentenoa	n_D^{20} 1,5710	96,0	83,0
fenoxi]-2-pente	n_D^{20} 1,5697	95,5	86,0
oxi]-2-hexenoa-	n_D^{20} 1,5031	94,4	81,6
i]-2-pentenoato	n_D^{20} 1,5218	79,0	70,0
oxi]-2-pentenoa	n_D^{20} 1,5137	82,1	72,5

TABLA I (continuación)

Reac ción 1	Reac ción 2	Derivado de fenoxialqueno producido	Propiedad física	Rendimiento (%) Reac- ción 1	Reac- ción 2
12	49	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-penteno- tato de etilo	n _D ²⁰ 1,5365	93,3	83,1
13	50	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentena- mida	p.f, 140-142°C	81,6	71,0
14	51	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-penteno- to de n-octilo	n _D ²⁰ 1,5045	91,1	80,8
15	52	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-penteno- to de sec-butilo	n _D ²⁰ 1,5112	80,8	74,0
16	53	4-[4-(4-yodofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5877	95,3	86,3
17	54	4-[4-(4-bromofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5708	95,5	84,5
18	55	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-penteno- tato de n-butilo	n _D ²⁰ 1,5156	91,6	85,8
19	56	N-isopropilamida 4-[4-(2-bromofenoxi)fenoxi]- 2-pentenoica	p.f. 127-128°C	80,3	74,3
20	57	4-[4-(4-clorofenoxi)fenoxi]-2-pentenanilida	p.f. 117°C	76,1	68,1
21	58	4-[4-(3-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-penteno- to de etilo	n _D ²⁰ 1,5155	95,5	84,5
22	59	4-[4-(4-nitrofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5788	78,2	69,8
23	60	4-[4-(4-yodofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de iso propilo	n _D ²⁰ 1,5753	94,6	83,9
24	61	4-[4-(2-cianofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5625	85,5	75,5
25	62	4-[4-(4-metilfenoxi)fenoxi]-2-hexenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5492	94,4	86,2
26	63	4-[4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2- pentenoato de etilo	n _D ²⁰ 1,5283	95,1	85,1
27	64	4-[4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2- pentenoato de β-bromoetilo	n _D ²⁰ 1,5436	95,1	85,8
28	65	4-[4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-5- metil-2-hexenoato de alilo	n _D ²⁰ 1,5125	77,6	70,0

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I (continuación)

1	Reac	Reac	Derivado de fenoxialqueno producido
	ción	ción	
	1	2	
5	12	49	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo
	13	50	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenamida
	14	51	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-octilo
10	15	52	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de sec-butilo
	16	53	4-[4-(4-yodofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo
	17	54	4-[4-(4-bromofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo
	18	55	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo
15	19	56	N-isopropilamida 4-[4-(2-bromofenoxi)fenoxi]-2-pentenoica
	20	57	4-[4-(4-clorofenoxi)fenoxi]-2-pentenilida
	21	58	4-[4-(3-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo
20	22	59	4-[4-(4-nitrofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo
	23	60	4-[4-(4-yodofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de isopropilo
	24	61	4-[4-(2-cianofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo
	25	62	4-[4-(4-metilfenoxi)fenoxi]-2-hexenoato de etilo
25	26	63	4-[4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo
	27	64	4-[4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de β-bromoetilo
	28	65	4-[4-(2-cloro-4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-5-metil-2-hexenoato de alilo
30			

I (continuación)

Producido	Propiedad física	Rendimiento (%)	
		Reac- ción 1	Reac- ción 2
xi]-2-penteno-	n_D^{20} 1,5365	93,3	83,1
xi]-2-pentena-	p, f, 140-142°C	81,6	71,0
xi]-2-pentenoa	n_D^{20} 1,5045	91,1	80,8
xi]-2-pentenoa	n_D^{20} 1,5112	80,8	74,0
tenoato de	n_D^{20} 1,5877	95,3	86,3
ntenoato de	n_D^{20} 1,5708	95,5	84,5
xi]-2-penteno-	n_D^{20} 1,5156	91,6	85,8
noxi)fenoxi]-	p. f. 127-128°C	80,3	74,3
ntenanilida	p. f. 117°C	76,1	68,1
xi]-2-pentenoa	n_D^{20} 1,5155	95,5	84,5
ntenoato de	n_D^{20} 1,5788	78,2	69,8
ntenoato de iso	n_D^{20} 1,5753	94,6	83,9
ntenoato de	n_D^{20} 1,5625	85,5	75,5
exenoato de	n_D^{20} 1,5492	94,4	86,2
noxi)fenoxi]-2-	n_D^{20} 1,5283	95,1	85,1
noxi)fenoxi]-2-	n_D^{20} 1,5436	95,1	85,8
noxi)fenoxi]-5-	n_D^{20} 1,5125	77,6	70,0

TABLA I (continuación)

Ejemplo	Reac- ción		Derivado de fenoxialqueno producido	Propiedad física	Rendimiento (%)	
	1	2			1	2
29	66		4-[4-(4-trifluorometil-2-nitrofenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo	n_D^{20} 1,5343	92,2	82,5
30	67		4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de metilo	n_D^{20} 1,6072	93,6	82,6
31	68		4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-hexenoato de sec-butilo	n_D^{20} 1,5014	71,2	65,1
32	69		4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de alilo	n_D^{20} 1,5706	91,6	82,8
33	70		4-(4-hidroxifenoxi)-2-pentenoato de etilo	n_D^{20} 1,5333	63,2	54,8
34	71		4-(4-hidroxifenoxi)-2-pentenoato de n-butilo	n_D^{20} 1,5471	61,1	54,2
35	72		4-(4-hidroxifenoxi)-2-pentenoato de alilo	n_D^{20} 1,5683	55,2	49,4
36	73		4-[4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi]-2-pentanol	n_D^{20} 1,5330	61,0	53,9
37	74		4-[4-(4-bromofenoxi)fenoxi]-2-pentanol	n_D^{20} 1,5871	44,6	38,5
38	75		4-[4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de β -cloroetilo	p.f. 129-132°C	90,3	82,9
39	76		ácido 4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoico	p.f. 157-159°C	84,1	76,7
40	77		4-[4-(4-fenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo	n_D^{20} 1,5511	90,1	82,5
41	78		4-[4-(5-bromopiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo	n_D^{20} 1,5591	89,1	81,5

1

5

10

15

20

25

30

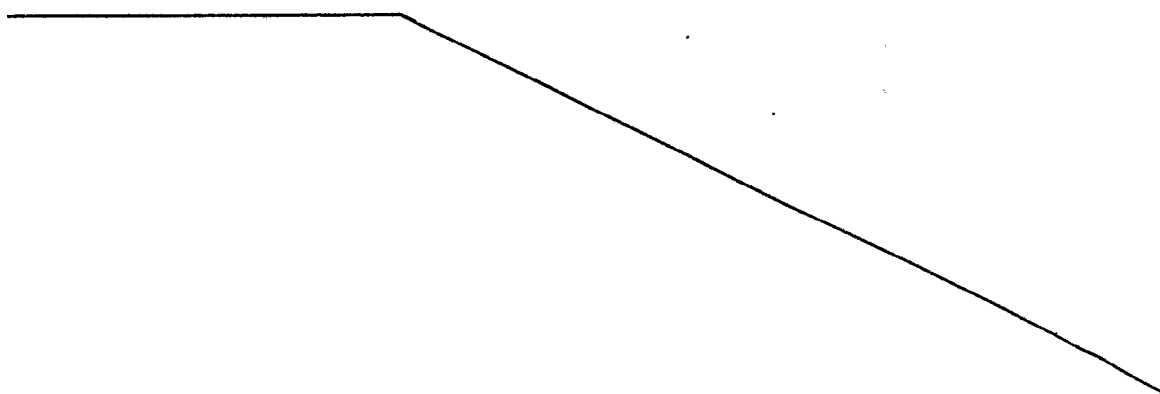
TABLA I (continuación)

1

Ejemplo		Derivado de fenoxialqueno producido	
Reac ción 1	Reac ción 2		
5	29		66
	30	67	4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de metilo
	31	68	4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-hexenoato de sec-butilo
10	32	69	4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de alilo
	33	70	4-(4-hidroxifenoxi)-2-pentenoato de etilo
	34	71	4-(4-hidroxifenoxi)-2-pentenoato de n-butilo
	35	72	4-(4-hidroxifenoxi)-2-pentenoato de alilo
	36	73	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentanol
15	37	74	4-[4-(4-bromofenoxi)fenoxi]-2-pentanol
	38	75	4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de β-cloroetilo
	39	76	ácido 4-[4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoico
	40	77	4-[4-(4-fenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo
20	41	78	4-[4-(5-bromopiridil-2-oxi)fenoxi]-2-pentenoato de n-butilo

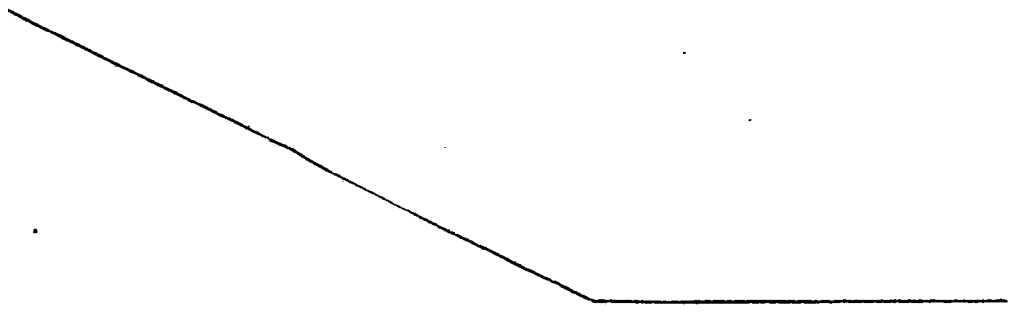
25

30



(continuación)

Producido	Propiedad física	Rendimiento (%)	
		Reacción 1	Reacción 2
fenoxi]-2-pen	n_D^{20} 1,5343	92,2	82,5
xi]-2-penteno-	n_D^{20} 1,6072	93,6	82,6
xi]-2-hexenoa-	n_D^{20} 1,5014	71,2	65,1
xi]-2-pentenoa	n_D^{20} 1,5706	91,6	82,8
etilo	n_D^{20} 1,5333	63,2	54,8
n-butilo	n_D^{20} 1,5471	61,1	54,2
alilo	n_D^{20} 1,5683	55,2	49,4
-2-pentenol	n_D^{20} 1,5330	61,0	53,9
anol	n_D^{20} 1,5871	44,6	38,5
-2-pentenoato	p.f. 129-132°C	90,3	82,9
xi)fenoxi]-2-	p.f. 157-159°C	84,1	76,7
de n-butilo	n_D^{20} 1,5511	90,1	82,5
-2-pentenoato	n_D^{20} 1,5591	89,1	81,5



EJEMPLOS 79 a 89

1 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 pero sustituyendo
do el bromuro de tributiletilamonio por diversas sales cuaternarias
5 narias indicadas en la Tabla II, se obtiene 4-[4-(4-trifluor-
metilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo, Los rendimientos
de las reacciones se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Sal cuaternaria</u>	<u>Rendimiento (%)</u>
79	Cloruro de benciltrimetilamonio	92,1
80	Bromuro de benciltrietilamonio	94,0
81	Cloruro de benciltrioctilamonio	92,9
82	Cloruro de benciltrifenilfosfonio	93,5
83	Bromuro de tetraetilamonio	93,5
84	Bromuro de tetrabutilamonio	93,3
85	Bromuro de tetrahexilamonio	92,0
86	Cloruro de trioctilmetilamonio	93,0
87	Bromuro de tetrabutilfosfonio	93,9
88	Bromuro de metiltrifenilfosfonio	93,5
89	Bromuro de butiltrifenilfosfonio	93,1

EJEMPLOS 90 a 97

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 pero sustituyendo
do el clorobenceno por diversos disolventes no polares indi-
cados en la Tabla III, se obtiene 4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)
25 fenoxi]-2-pentenoato de etilo. Los rendimientos de las reac-
ciones se encuentran en la Tabla III.



1

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Rendimiento (%)</u>
90	benceno	93,9
91	tolueno	94,0
5 92	xileno	93,5
93	diclorobenceno	93,1
94	cloroformo	92,7
95	tetracloruro de carbono	92,5
96	n-hexano	92,6
10 97	ciclohexano	92,5

EJEMPLOS 98 a 104

15

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3 pero sustituyendo el etanol por diversos disolventes polares indicados en la Tabla IV, se obtiene 4-[4-(4-trifluormetilfenoxi)fenoxi]-2-pentenoato de etilo. Los rendimientos de las reacciones se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

<u>Ejemplo</u>	<u>Disolvente polar</u>	<u>Rendimiento (%)</u>
98	metanol	80,1
20 99	acetona	82,1
100	metil etil cetona	81,5
101	éter dietílico	79,7
102	éter dimetílico de etilenglicol	82,0
25 103	dimetilformamida	84,7
104	dimetilsulfóxido	85,0

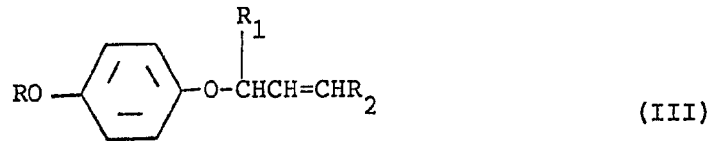
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

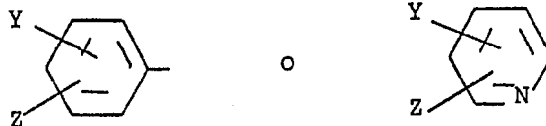
30

1. Un procedimiento para la producción de un derivado de

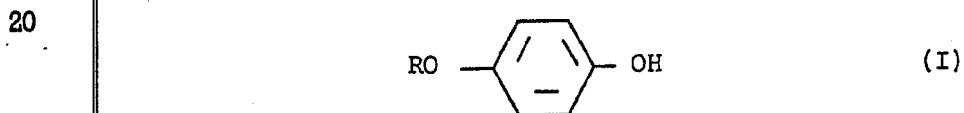
1 fenoxialqueno de fórmula



5 donde R representa un átomo de hidrógeno,



10 e Y y Z son iguales o diferentes y representan respectivamente un átomo de hidrógeno, un grupo trifluormetilo, un átomo de halógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo nitro o un grupo ciano; R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior y R₂ representa un grupo carboxilo, hidroximetilo, aliloxicarbonilo, alcoxicarbonilo inferior, haloalcoxycarbonilo inferior, S-(alquil inferior)tiocarboxilo, carbamoilo, N-(alquil inferior)carbamoilo o N-fenilcarbamoilo; cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto fenólico de fórmula



con un compuesto dihalogenado de fórmula



25 donde R, R₁ y R₂ son los definidos anteriormente y X₁ representa un átomo de halógeno y X₂ y X₃ son diferentes y representan respectivamente un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, mediante una reacción simultánea de eterificación

30

1 y formación de un doble enlace insaturado, en presencia de un agente deshidrohalogenante y un disolvente polar o de una combinación de un disolvente no polar y una sal de amonio cuaternario o una sal de fosfonio cuaternario.

5 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo en presencia de una sal de amonio cuaternario o de una sal de fosfonio cuaternario en una relación molar de 0,005 a 0,05 calculada sobre el compuesto fenólico (I).

10 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo en un disolvente polar y después el disolvente polar se separa por destilación y el producto se purifica.

15 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se emplea un compuesto dihalogenado (II) en una relación molar de 10 a 15 calculada sobre el compuesto fenólico (I).

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se emplea un agente deshidrohalogenante en una relación molar de 1 a 3 calculada sobre el compuesto fenólico (I).

20 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el compuesto dihalogenado (II) es el compuesto de fórmula (II) donde R_1 representa un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo inferior como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo; R_2 representa un grupo carboxilo, hidroximetilo, aliloxycarbonilo; alcóxicarbonilo inferior como metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, isopropoxycarbonilo y sec-butoxycarbonilo; haloalcoxycarbonilo inferior como β -cloroetóxicarbonilo, β -bromoetoxycarbonilo, α, β -dibromopropiloxycarbonilo, α, β -dibromopropiloxycarbonilo y α, β' -dibromoisopropiloxycarbonilo; un grupo S-(alquil inferior)tiocarboxilo tal como S-metiltiocarboxi-

25

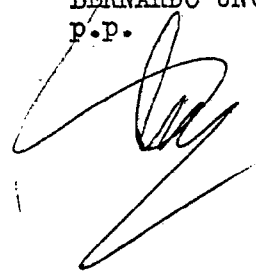
30

1 lo, S-etiltiocarboxilo y S-butiltiocarboxilo; un grupo carba-
moílo; un grupo N-(alquil inferior)carbamoílo tal como N-metil-
carbamoílo, N-etilcarbamoílo, N-isopropilcarbamoílo y N-isobu-
5 tilcarbamoílo; y un grupo N-fenilcarbamoílo y X₁, X₂ y X₃ pue-
den ser cualquier átomo de halógeno tal como cloro, bromo y
yodo.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN DERIVADO DE FENOXIALQUE-
10 NO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas
mecanografiadas.

15 Madrid, 13 Noviembre 1.979
BERNARDO UNGRIA
P.P.



20

25

30