



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 633**

51 Int. Cl.:
C07C 67/313 (2006.01)
C07C 69/757 (2006.01)
C07D 317/54 (2006.01)
C07C 45/29 (2006.01)
C07B 41/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04722950 .5**
96 Fecha de presentación : **24.03.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1609776**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Proceso para la producción de compuestos de carbonilo.**

30 Prioridad: **31.03.2003 JP 2003-93752**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2011

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es: **Takano, Naoyuki y**
Hagiya, Koji

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 359 633 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de compuestos de carbonilo

Campo técnico

5

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de compuestos de carbonilo.

Técnica antecedente

10 Los compuestos de carbonilo representados por aldehídos son compuestos importantes como diversos compuestos químicos y los intermedios sintéticos para los mismos. Como un proceso para la producción de compuestos de carbonilo, se conoce un método de oxidación de vic.-dioles para escindir oxidativamente un enlace carbono-carbono al que está unido un grupo hidroxilo de los vic.-dioles mencionados anteriormente. Por ejemplo, se conocen un método de oxidación usando ácido crómico (por ejemplo, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 1252), y un método de oxidación usando tetraacetato de plomo (por ejemplo, Chem. Ber., 1931, 64, 260), un método de oxidación usando ácido peryódico o una sal del ácido peryódico (por ejemplo, Bull. Soc. Chim. Fr., 1928, 43, 683), un método de oxidación usando un agente de bismuto orgánico pentavalente (por ejemplo, Tetrahedron, 1981, 37, 73), y un método de oxidación usando N-bromosuccinimida (NBS) trifenílbismuto (por ejemplo, Tetrahedron, 1986, 42, 5627). Sin embargo, en el método de oxidación usando ácido crómico, es problemático manipular el residuo de metales pesados, y es difícil obtener aldehídos debido a la reacción de oxidación que transcurre para dar ácidos carboxílicos. En el método de oxidación usando tetraacetato de plomo hay un problema de estabilidad durante el almacenamiento del tetraacetato de plomo. En el método de oxidación usando ácido peryódico o sal de ácido peryódico y el método de oxidación usando un agente de bismuto orgánico pentavalente, hay un problema de que se requiere un agente caro. Cualquiera de ellos no ha sido suficientemente satisfactorio industrialmente.

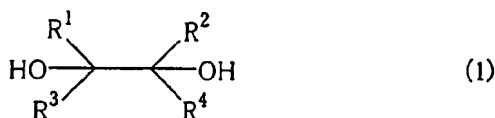
25

Descripción de la invención

De acuerdo con la presente invención, los compuestos de carbonilo, tales como aldehídos, se producen más ventajosamente de forma industrial a partir de vic.-dioles.

30

Es decir, la presente invención proporciona un proceso para la producción de compuestos de carbonilo, caracterizado por hacer reaccionar un diol representado por la fórmula (1);



35 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes y representan, independientemente, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo acilo sustituido o no sustituido, un grupo alcoxicarbonilo sustituido o no sustituido, un grupo ariloxicarbonilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquiloxicarbonilo sustituido o no sustituido, un grupo carboxilo o un átomo de hidrógeno, o R^1 y R^2 o R^3 y R^4 se unen juntos con los átomos de carbono de a los están unidos para formar un anillo, con la condición de que todos los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no sean átomos de hidrógeno simultáneamente; con bromo, cloruro de bromo, o tribromuro de fósforo en presencia de un compuesto de bismuto trivalente y una base para formar compuestos de carbonilo representados por la fórmula (2);

40



en la que R^1 y R^3 son como se han definido anteriormente; y la fórmula (3);



45 en la que R^2 y R^4 son como se han definido anteriormente, donde el proceso se caracteriza adicionalmente como se define en la reivindicación 1.

Mejor modo para realizar la invención

La presente invención se ilustrará en detalle a continuación.

- 5 Se hará una descripción de R¹, R², R³ y R⁴ en el diol representado por la fórmula (1) (en lo sucesivo en ese documento denominado simplemente como diol (1) a continuación.

10 Los ejemplos del grupo alquilo no sustituyen e incluyen, por ejemplo, el grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono tal como un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-icocilo, ciclopropilo, 2,2-dimetilciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo y un grupo mentilo.

15 Los ejemplos del grupo alquilo sustituido incluyen grupos alquilo que son los grupos alquilo sustituidos mencionados anteriormente, a) un grupo alcoxi (por ejemplo, un grupo alcoxi C1-4, tal como un grupo metoxi, etoxi, n-propoxi, terc-butoxi); b) un grupo ariloxi, tal como un grupo fenoxi y naftiloxi; c) un grupo aralquilo, tal como un grupo benciloxi y naftilmetoxi; d) un grupo alcóxicarbonilo, tal como un grupo metóxicarbonilo y etóxicarbonilo; e) un grupo arilóxicarbonilo, tal como un grupo fenóxicarbonilo; f) un grupo aralquilo, tal como un grupo bencilóxicarbonilo; g) un átomo de halógeno, tal como un átomo de flúor, cloro y bromo; h) por ejemplo, un grupo hidroxycarbonilo; i) por ejemplo, un grupo alquilo sustituido con un grupo diol protegido por isopropilidación. Los ejemplos específicos del grupo alquilo sustituido con estos sustituyentes incluyen, por ejemplo, un grupo metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, metóxicarbonilmetilo, 1-etóxicarbonil-2-2-dimetil-3-ciclopropilo, 7-carboxiheptilo, fenoximetilo, 4-clorofenoximetilo y benciloximetilo.

25 Los ejemplos del grupo arilo no sustituido incluyen, por ejemplo, un grupo de fenilo y naftilo. Los ejemplos del grupo arilo sustituidos incluyen grupos arilos sustituidos con a) el grupo alquilo, sustituido o no sustituido, mencionado anteriormente, b) un grupo arilo, tal como un grupo fenilo y naftilo, c) el grupo alcóxico mencionado anteriormente, d) un grupo aralquilo, tal como un grupo bencilo y naftilo, e) el grupo ariloxi mencionado anteriormente, f) el grupo aralquilo mencionado anteriormente, g) un grupo arilo que incluye un grupo fenilo sustituido con un sustituyente, tal como el átomo de halógeno mencionado anteriormente o h) un grupo metilendioxi. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen, por ejemplo, un grupo 2-metilfenilo, 4-clorofenilo, 4-metilfenilo, 4-metoxifenilo, 3,4-metilendioxfenilo y 3-fenoxifenilo.

35 Como el grupo aralquilo sustituido o no sustituido, se ejemplifica un grupo alquilo sustituido con el grupo arilo, sustituido o no sustituido, mencionado anteriormente (por ejemplo, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, como en el caso anterior, preferiblemente un grupo metilo o etilo). Los ejemplos específicos del mismo incluyen, por ejemplo, un grupo bencilo, 4-clorobencilo, 4-metilbencilo, 4-metoxibencilo, 3-fenoxibencilo, 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo y 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo.

40 Los ejemplos del grupo acilo sustituido o no sustituido incluyen aquellos que están compuestos por grupos carbonilo y los grupos alquilo, arilo o aralquilo, sustituidos o no sustituidos, mencionados anteriormente, tales como el grupo acetilo, etilcarbonilo, benzoilo y bencilcarbonilo.

45 Los ejemplos del grupo alcóxicarboxi, arilóxicarbonilo y aralquilo, tal como un grupo bencilóxicarbonilo, sustituido o no sustituido, incluyen aquellos que están compuestos por el grupo -O-(CO) y los grupos alquilo, arilo, o aralquilo, sustituidos o no sustituidos, mencionados anteriormente, tales como un grupo metóxicarbonilo, etóxicarbonilo, fenóxicarbonilo, y bencilóxicarbonilo.

50 Los ejemplos del anillo formado enlazando R¹ y R² o R³ y R⁴ junto con los átomos de carbono a los que están unidos incluyen, por ejemplo, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalqueno que tiene de 5 a 6 átomos de carbono, que puede estar ramificado, y un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo cicloalqueno que tiene de 5 a 6 átomos de carbono, que puede estar ramificado, y está sustituido por un sustituyente ejemplificado como el sustituyente del grupo alquilo sustituido mencionado anteriormente, tal como una anillo de ciclopropano, un anillo de dimetilciclopropano, un anillo de ciclobutano, un anillo de ciclopentano, un anillo de ciclohexano, un anillo de ciclopenteno, y un anillo de ciclohexeno).

60 Los ejemplos del diol (1) incluyen, por ejemplo, pinacol, 2,3-butanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,2-ciclooctanodiol, 1-metil-1,2-ciclohexanodiol, ciclohexeno-1,2-diol, 1,2-indanodiol, 1,2-difenil-1,2-etanodiol, 1,2:5,6-di-O-isopropilidenedmanitol, decalin-9,10-diol, 1,2-(metilendioxi)-4-(propano-1,2-diol)benceno, 6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]heptano-2,3-diol, 3,7,7-trimetil-biciclo[4.1.0]heptano-3,4-diol, ácido 9,10-dihidroioctadecanoico, N,N,N,N-tetrametil-L-tartardiamida, y 1,1'-(2,3-dihidroxi-1,4-dioxo-1,4-butanodiol)bis-pirrolidina.

Como el diol (1), puede usarse un compuesto disponible en el mercado o un compuesto producido de acuerdo con los métodos conocidos, tal como un método para hacer reaccionar un compuesto de epoxi correspondiente con un álcali.

- 5 Cuando el diol (1) tiene un átomo de carbono asimétrico dentro de la molécula, el diol (1) tiene isómeros ópticos y cualquier isómero óptico del mismo o una mezcla de los mismos puede usarse en la presente invención.

10 Los ejemplos del compuesto de bismuto trivalente incluyen, por ejemplo, compuestos de triarilbismuto tales como trifenilbismuto, tri(2-metoxifenil)bismuto, tri(4-metoxifenil)bismuto, trimesitilbismuto, y tri(4-fluorfenil)bismuto, compuestos de diarilbismuto, tales como difenilmetilbismuto, compuestos de haluro de bismuto trivalente, tales como tricloruro de bismuto, preferiblemente un compuesto de triarilbismuto. La cantidad de compuesto de bismuto usada puede ser una cantidad catalítica por 1 mol de diol (1), y normalmente es de 0,001 a 1 mol, preferiblemente de 0,005 a 0,05 mol por 1 mol del diol (1).

15 Los ejemplos de la base incluyen, por ejemplo, carbonatos de metal alcalino, tales como carbonato sódico, carbonato potásico, y carbonato de cesio, e hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, e hidróxido de potasio, preferiblemente carbonato de metal alcalino, especialmente preferiblemente carbonato potásico. La cantidad de base usada normalmente es de 1 mol o más por 1 mol del diol (1), y no hay un límite superior específico, y normalmente es de 10 moles o menos por 1 mol del diol (1).

20 El compuesto de bromuro inorgánico de acuerdo con la presente invención es cloruro de bromo o tribromuro de fósforo. La cantidad de bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo usada es normalmente de 1 mol o más, por 1 mol del diol (1), y no hay un límite superior específico, y normalmente es de 3 moles o menos de 1 mol del diol (1). El bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo se usa tal cual, o en forma de una solución obtenida disolviendo con un disolvente descrito más adelante. Pueden añadirse simultáneamente dos o más clases de bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo, y la suma de la cantidad de cada bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo puede estar en un intervalo de la cantidad mencionada anteriormente.

25 La presente reacción puede realizarse sin usar un disolvente y preferiblemente la reacción se realiza en presencia de un disolvente. El disolvente no está particularmente limitado en tanto que es inactivo contra la reacción y el diol (1) puede disolverse en el mismo. Los ejemplos del disolvente incluyen, por ejemplo, agua; disolventes de alcohol tales como alcohol terc-butílico; disolventes de alquilnitrilo, tales como acetonitrilo y propionitrilo; disolventes de éter tales como éter dietílico, terc-butil metil éter y tetrahidrofurano; disolventes de éster, tales como acetato de etilo y disolventes de hidrocarburo halogenado, tales como diclorometano, dicloroetano, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y diclorobenceno. El disolvente puede usarse solo o en forma de una mezcla. La cantidad de disolvente usado no está particularmente limitada.

30 La reacción de la presente invención se realiza preferiblemente en presencia de un compuesto de amida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, o un compuesto de imida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno (en lo sucesivo en este documento denominado simplemente compuesto de amida o compuesto de imida). El compuesto de carbonilo puede obtenerse con un mejor rendimiento realizando la reacción de acuerdo con esta realización. Los ejemplos del compuesto de amida o del compuesto de imida incluyen, por ejemplo, un compuesto de amida, tal como acetamida, N-metilacetamida, etanamida, propanamida, benzamida y N-metilbenzamida; y un compuesto de imida, tal como succinimida, ftalimida, y 1,2-ciclohexanodicarboxiimida. La cantidad del compuesto de amida o el compuesto de imida puede ser una cantidad catalítica por 1 mol del diol (1), y normalmente es de 0,01 moles o más, preferiblemente, de 0,05 moles o más. No hay un límite superior específico y normalmente es de 1 mol o menos por 1 mol del diol (1).

35 La temperatura de reacción normalmente es de aproximadamente -10 a 100°C.

40 La presente reacción transcurre mezclando el compuesto de bismuto, la base, el diol (1), bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo y, si fuera necesario, el compuesto de amida o el compuesto de imida. Desde el punto de vista de la obtención de un compuesto de carbonilo deseado con un mejor rendimiento, una parte del diol (1), el compuesto de bismuto, la base, y si fuera necesario el compuesto de amida o el compuesto de imida, se mezclan previamente y el diol restante (1), y el bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo se añaden a la mezcla resultante simultáneamente.

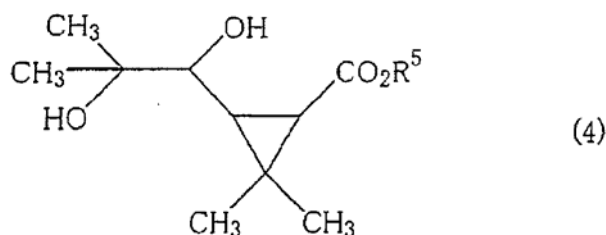
45 El compuesto de carbonilo representado por la fórmula (2) (en lo sucesivo en este documento denominado simplemente como el compuesto de carbonilo (2)) y el compuesto de carbonilo representado por la fórmula (3) (en lo sucesivo en este documento denominado simplemente como el compuesto de carbonilo (3)) se producen haciendo reaccionar el diol (1) con bromo, cloruro de bromo, o tribromuro de fósforo en presencia del compuesto de bismuto y la base. Por ejemplo, el compuesto de carbonilo (2) y el compuesto de carbonilo (3) pueden aislarse concentrando la mezcla de reacción obtenida tal cual o después de filtrar los insolubles, si fuera necesario. Como alternativa, el compuesto de carbonilo (2) y el compuesto de carbonilo (3) pueden aislarse también, si fuera necesario, agua y/o un

disolvente insoluble en agua a la mezcla de reacción, extrayendo después y concentrando posteriormente la capa orgánica obtenida. El compuesto de carbonilo (2) y el compuesto de carbonilo (3) aislados pueden separarse o purificarse mediante destilación y/o cromatografía en columna. Es preferible neutralizar la mezcla de reacción antes de la concentración para evitar que el compuesto de carbonilo (2) y el compuesto de carbonilo (3) se descompongan o condensen mientras se concentran.

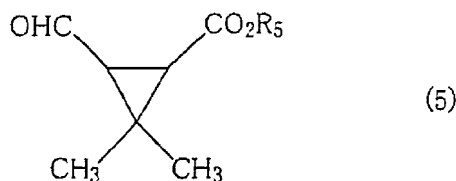
Los ejemplos del compuesto de carbonilo (2) y el compuesto de carbonilo (3) obtenidos incluyen, por ejemplo, acetona, acetaldehído, glutaraldehído, adipoaldehído, 5-acetil-1-pentanal, benzaldehído, 2,3-O-isopropilidengliceraldehído, 1,6-ciclododecanodiona, heliotropina, 3-formil-2,2-dimetil-ciclobutanacetaldehído, 2,2-dimetil-(3-oxopropil) ciclopropano carbaldehído, nonilaldehído, ácido 9-oxononanoico, N,N-dimentilglioxilamida y N-glioxilpirrolidina.

A continuación, se ilustrará una aplicación de la presente invención mediante un ejemplo específico.

15 Cuando un compuesto representado por la fórmula (4)



en la que R^5 representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo aralquilo sustituido o no sustituido (en lo sucesivo este documento, denominado simplemente como el diol (4)), se usa como el diol (1) en la presente reacción, un aldehído representado por la fórmula (5)



20 en la que R^5 son como se han definido anteriormente (en lo sucesivo en este documento denominado simplemente como aldehído (5)) puede obtenerse como el compuesto de carbonilo.

25 El grupo alquilo sustituido o no sustituido, el grupo arilo sustituido o no sustituido, y el grupo aralquilo sustituido o no sustituido incluyen los mismos grupos descritos anteriormente.

30 R^5 representa, preferiblemente, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como en el caso anterior, o un grupo aralquilo que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre a) un átomo de halógeno, b) un grupo alquilo, tal como un grupo metilo y etilo, c) un grupo alcoxi, tal como un grupo metoxi, d) un grupo alcoxilquilo, tal como un grupo metoximetilo y e) un grupo ariloxi, tal como un grupo fenoxi (por ejemplo, un grupo bencilo).

35 Los ejemplos del diol (4) incluyen, por ejemplo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de terc-butilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de ciclohexilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de mentilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de bencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de 4-clorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo, 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo, y 3,3-dimetil-2-(2-metil-1,2-dihidroxiopropil)ciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibencilo.

45 De esta manera, el diol (4) tiene un isómero cis que tiene el grupo mostrado por $-CO_2R$ y el grupo 2-metil-1,2-dihidroxiopropilo en el mismo lado, con respecto al plano del anillo de ciclopropano, y un isómero trans, que tiene los grupos en lados opuestos, y uno cualquiera del isómero cis y el isómero trans, o una mezcla de los mismos, puede usarse en la presente invención. Cuando se usa la mezcla del isómero cis e isómero trans, la proporción de mezcla de los mismos no está particularmente limitada.

De esa manera, el diol (4) tiene isómeros ópticos debido a que tiene átomos de carbono asimétricos dentro de la molécula y uno cualquiera de los isómeros ópticos del mismo, o una mezcla de los mismos, puede usarse en la presente invención.

5 El diol (4) puede producirse de acuerdo con el método conocido, tal como un método en el que el éster del ácido crisantémico correspondiente se somete a un tratamiento de oxidación con peróxido de hidrógeno, en presencia de un catalizador de wolframio, y después se realiza el tratamiento de reducción (por ejemplo, EP-1188735).

10 Los ejemplos del aldehído (5) obtenido incluyen, por ejemplo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de etilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de isopropilo, 3,3-dimetil-1-2-formilciclopropanocarboxilato de terc-butilo, 3,3-dimetil-1-2-formilciclopropanocarboxilato de ciclohexilo, 3,3-dimetil-1-2-formilciclopropanocarboxilato de mentilo, 3,3-dimetil-1-2-formilciclopropanocarboxilato de bencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 4-clorobencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluorobencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoxibencilo, 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencilo, y 3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibencilo.

20 También, cuando se usa un isómero trans como el diol (4), se obtiene un isómero trans del aldehído (5), y cuando se usa un isómero cis como el diol (4), se obtiene un isómero cis del aldehído (5). Cuando se usa un diol (4) ópticamente activo, se obtiene el aldehído (5) ópticamente activo.

25 Como en el caso anterior, la presente reacción puede aplicarse al proceso industrial para la producción del aldehído (5), que es un compuesto importante como los intermedios sintéticos de agentes domésticos piretroides para prevención epidémica e insecticidas.

Ejemplo

30 La presente invención se ilustra a continuación con más detalle en los ejemplos, aunque no se limita a los mismos. El análisis se realizó con un método con patrón interno de cromatografía de gases.

Ejemplo 1

35 En un matraz de cuatro bocas, de 100 ml, equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se cargaron 0,2 g de trans-3,3-dimetil-2-(1,2-dihidroxi-2-metilpropil)ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 94,1% en peso), 30 ml de acetonitrilo, 0,1 g de trifenilbismuto y 13,1 g de carbonato potásico. Se añadieron 10 ml de la solución de acetonitrilo, en la que se habían disuelto 2 g de trans-3,3-dimetil-2-(1,2-dihidroxi-2-metilpropil)ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 94,1% en peso) y 10 ml de la solución de acetonitrilo en la que se habían disuelto 1,7 g de bromo, gota a gota, simultáneamente a la misma a 40C° durante 4 horas. La mezcla de reacción se agito durante 30 minutos para efectuar la reacción a la misma temperatura y después la materia insoluble se retiró de la mezcla de reacción por filtración, y la materia insoluble retirada se lavó con aproximadamente 25 ml de acetonitrilo y se obtuvieron 62,1 g de una fase orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo.

40 Contenido de trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo: 2,1% en peso. Rendimiento: 88%.

45 Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo)

50 En un matraz de cuatro bocas, de 100 ml, equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se cargaron 2,2 g de trans-3,3-dimetil-2-(1,2-dihidroxi-2-metilpropil)ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 94,1% en peso), 30 ml de acetonitrilo (contenido de agua: 3% en peso), 0,05 g de trifenilbismuto, 0,1 g de succinimida y 5,3 g de carbonato potásico. Se añadieron 20 ml de solución de acetonitrilo en la que se habían disuelto 1,9 g de bromo, gota a gota, en el mismo durante 3,8 h. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos para efectuar la reacción a la misma temperatura, y después la materia insoluble se retiró de la mezcla de reacción por filtración, y la materia insoluble retirada se lavó con aproximadamente 20 ml de acetonitrilo y se obtuvieron 60,6 g de fase orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo.

55 Contenido de trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarboxilato de metilo: 2,1% en peso. Rendimiento: 86%.

Ejemplo 3

60 En un matraz de cuatro bocas, de 100 ml, equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se cargaron 0,22 g de trans-3,3-dimetil-2-(1,2-dihidroxi-2-metilpropil)ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 94% en peso), 20 ml de acetonitrilo (contenido de agua 3% en peso) 0,1 g de succinimida, 0,05 g de trifenilbismuto y 5,3 g de carbonato potásico. Se añadieron 10 ml de acetonitrilo (contenido de agua 3% en peso) en solución en la que se habían disuelto 1,98 g de trans-3,3-dimetil-2-(1,2-dihidroxi-2-metilpropil)ciclopropanocarboxilato de metilo (contenido: 94%

5 en peso) y 20 ml de solución de acetonitrilo (contenido de agua 3% en peso) en la que se habían disuelto 1,9 g de bromo, gota a gota al mismo, en paralelo, a una temperatura interna de 40C° durante 3 h y 3,8 h, respectivamente. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos para efectuar la reacción a la misma temperatura, y después la materia insoluble se retiró de la mezcla de reacción por filtración, y la materia insoluble retirada se lavó con aproximadamente 25 ml de acetonitrilo y se obtuvieron 59,4 g de una fase orgánica que contenía trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarbonoxilato de metilo. Contenido de trans-3,3-dimetil-2-formilciclopropanocarbonoxilato de metilo: 2,4% en peso. Rendimiento 97%.

10 Ejemplo 4

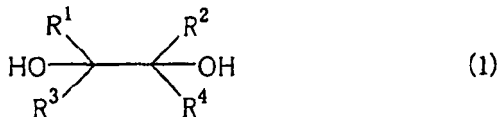
15 En un matraz de cuatro bocas, de 100 ml, equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se cargaron 0,10 g de 1,2-(metilendioxi)-4-(propano-1,2-diol)benceno (contenido: 91% en peso), 10 ml de acetonitrilo (contenido de agua 3% en peso), 0,5 g de succinimida, 0,05 g de trifenilbismuto y 2,7 g de carbonato potásico. Se añadieron 10 ml de acetonitrilo (contenido de agua 3% en peso) en solución en la que se habían disuelto 0,88 g de 1,2-(metilendioxi)-
20 4-(propano-1,2-diol)benceno (contenido: 91% en peso) y 10 ml de acetonitrilo (contenido de agua 3% en peso) en solución en la que se habían disuelto 0,94 g de bromo, gota a gota, al mismo, en paralelo, a una temperatura interna de 55C° durante 3h y 3,8 h, respectivamente. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos para efectuar la reacción a la misma temperatura, y después la materia insoluble se retiró de la mezcla de reacción por filtración, y la materia insoluble retirada se lavó con aproximadamente 15 ml de acetonitrilo y se obtuvieron 34,1 g de una fase orgánica que contenía heliotropina.
Contenido de heliotropina: 1,8% en peso.
Rendimiento: 91%.

25 Aplicabilidad industrial

De acuerdo con el método de la presente invención, los compuestos de carbonilo pueden producirse a partir de vic-dioles usando bromo que es barato y, por lo tanto, es ventajoso industrialmente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de compuestos de carbonilo, caracterizado por hacer reaccionar un diol representado por la fórmula (1);



5 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes, y representan independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo acilo sustituido o no sustituido, un grupo alcoxicarbonilo sustituido o no sustituido, un grupo ariloxicarbonilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilocarbonilo sustituido o no sustituido, un grupo carboxilo o un átomo de hidrógeno, o R^1 y R^2 o R^3 y R^4 se unen junto con los átomos de carbonos a los que están unidos para formar un anillo con la condición de que todos los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no sean átomos de hidrógeno simultáneamente; con bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo en presencia de un compuesto de bismuto trivalente y una base para formar compuestos de carbonilo representados por la fórmula (2);



15 en la que R^1 y R^3 son como se han definido anteriormente; y la fórmula (3);



20 en la que R^2 y R^4 son como se han definido anteriormente, mezclando previamente una parte del diol representado por la fórmula (1), el compuesto de bismuto y la base, y añadiendo el diol restante representado por la fórmula (1) y el bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo a la mezcla resultante simultáneamente.

2. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de bismuto trivalente es un compuesto de triarilbismuto.

3. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 1, que está **caracterizado por** realizar la reacción en presencia de un compuesto de amida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, o un compuesto de imida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, mezclando previamente una parte del diol representado por la fórmula (1), el compuesto de bismuto, la base y el compuesto de amida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno o el compuesto de imida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, y añadir el diol restante representado por la fórmula (1) y bromo, cloruro de bromo o tribromuro de fósforo a la mezcla resultante simultáneamente.

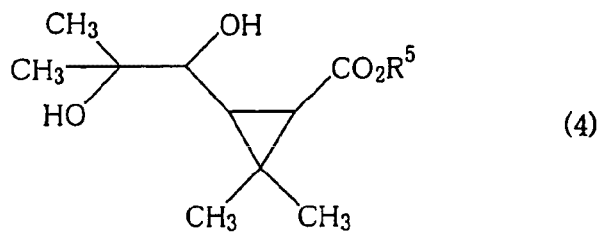
4. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el compuesto de triarilbismuto es trifenilbismuto, tri(2-metoxifenil) bismuto, tri(4-metoxifenil)bismuto, trimesitilbismuto o tri(4-fluorofenil)bismuto.

5. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto de amida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno o el compuesto de imida que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de nitrógeno es acetamida, N-metilacetamida, etanamida, propanamida, benzamida, N-metilbenzamida, succinimida, ftalimida o 1,2-ciclohexanodicarboxiimida.

6. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la base es un carbonato de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino.

7. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la base es carbonato potásico.

8. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diol representado en la fórmula (1) es un compuesto representado por la fórmula (4)



en la que R^5 representa un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo aralquilo sustituido o no sustituido.

- 5 9. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 8, en el que R^5 es i) un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o ii) un grupo de alquilo que puede estar sustituido con al menos un grupo seleccionado entre a) un átomo de halógeno, b) un grupo alquilo, c) un grupo alcoxi, d) un grupo alcoxialquilo y e) un grupo ariloxi.
- 10 10. Un proceso de producción de acuerdo con la reivindicación 8, en el que R^5 es i) un grupo metilo o ii) un grupo bencilo que puede estar sustituido con al menos un grupo seleccionado entre a) un átomo de halógeno, b) un grupo metilo, c) un grupo metoxi, d) un grupo metoximetilo y e) un grupo fenoxi.