(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 438 968**

(51) Int. CI.:

C07C 45/49 (2006.01)
C07C 47/55 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2004 E 04106385 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 1544189**

(54) Título: **Procedimiento de producción de aldehídos aromáticos sustituidos con halógeno**

(30) Prioridad:

15.12.2003 JP 2003416630
15.12.2003 JP 2003416631

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.01.2014

(73) Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (100.0%)
No. 5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo, JP

(72) Inventor/es:

KATO, KINJI;
NISHIUCHI, JUNYA y
KITAMURA, MITSUHARU

(74) Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

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

Procedimiento de producción de aldehídos aromáticos sustituidos con halógeno

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un aldehído aromático sustituido con halógeno, particularmente p-fluorobenzaldehído y un aldehído aromático sustituido con halógeno que tiene simultáneamente un átomo de halógeno y un grupo hidrocarburo que se unen cada uno directamente al anillo aromático, que es útil como material de partida para tintes, perfumes, medicinas, productos químicos agrícolas, y aditivos para resinas.

2. Descripción de la técnica anterior

[0002] El procedimiento de producción de aldehídos aromáticos mediante la formilación de hidrocarburos aromáticos con monóxido de carbono en presencia de un catalizador tal como cloruro de hidrógeno-cloruro de aluminio es bien conocido como la reacción de Gattermann Koch. Esta reacción, sin embargo, transcurre en condiciones suaves solamente cuando el hidrocarburo aromático está sustituido con un grupo donador de electrones tal como un grupo alquilo, pero transcurre lentamente cuando el hidrocarburo aromático está sustituido con un grupo atractor de electrones, lo que hace difícil el uso industrial de la misma.

[0003] Por ejemplo, la Patente US 6.300.525 B1 (documento de Patente WO 02/20447 A) divulga que se produce p-fluorobenzaldehído por reacción de fluorobenceno con monóxido de carbono en presencia de un sistema catalizador que comprende cloruro de aluminio y una cantidad muy pequeña de cloruro de hidrógeno. Sin embargo, incluso después de 18 h de reacción, el rendimiento de p-fluorobenzaldehído es tan extremadamente bajo como aproximadamente un 24,1 % sobre la base del catalizador de cloruro de aluminio usado, y tan extremadamente bajo como un 3,4 % sobre la base del fluorobenceno de partida (Ejemplo 4). El documento enseña que la reacción se puede estimular con 4-metilanisol. Sin embargo, incluso después de 89 h de reacción en presencia de 4-metilanisol, el rendimiento publicado es de un 64,3 % sobre la base de la cantidad molar de cloruro de aluminio después de restar la cantidad molar de 4-metilanisol añadido (probablemente debido a que el 4-metilanisol y el cloruro de aluminio forman un complejo 1:1), un 29,7 % sobre la base de la cantidad molar de cloruro de aluminio cuando no se resta la cantidad molar de 4-metilanisol, y un 9,4 % sobre la base del fluorobenceno de partida. Dado que la Patente US 6.300.525 B1 no dice nada acerca de los productos secundarios en las descripciones de los ejemplos, se desconocen los tipos y las cantidades de los productos secundarios producidos.

[0004] La Patente US 6.455.739 B1 (documento de Patente WO 03/022788 A) divulga que se produce p-fluorobenzaldehído por reacción de fluorobenceno con monóxido de carbono de 45 a 100 °C en presencia de un sistema catalizador de cloruro de aluminio-cloruro de hidrógeno. Aunque el documento no proporciona el rendimiento numérico de p-fluorobenzaldehído, se puede leer en la Figura 5 que el rendimiento es de aproximadamente un 74 % sobre la base de cloruro de aluminio, y aproximadamente un 58 % de conversión, aproximadamente un 91,1 % de selectividad y aproximadamente un 53 % de rendimiento sobre la base de fluorobenceno en el caso de una carga inicial 50:50 de cloruro de aluminio y fluorobenceno, que se enseña que es preferente. La Patente US 6.455.739 B1 enseña que se producen de forma secundaria o-fluorobenzaldehído, m-fluorobenzaldehído, clorobis (fluorofenil) metano y oligómeros y la relación de producción de los tres isómeros del fluorobenzaldehído es isómero o-:isómero m-:isómero p- = 1,8:0,2:98,3.

[0005] Alternativamente a la reacción de Gattermann Koch, la Patente US 5.068.450 divulga la producción de p-fluorobenzaldehído por reacción de fluorobenceno con formiato de metilo en presencia de un catalizador de fluoruro de hidrógeno/trifluoruro de boro. Sin embargo, dado que se espera la producción secundaria de metanol en el procedimiento propuesto, existe el problema de la difícil separación del metanol producido de forma secundaria del fluoruro de hidrógeno y del trifluoruro de boro.

[0006] La Patente US 4.588.844 divulga que se produce p-fluorobenzaldehído por reacción de urotropina con fluorobenceno en presencia de fluoruro de hidrógeno. En la redacción propuesta, sin embargo, se produce de forma secundaria una cantidad considerable de o-fluorobenzaldehído y el rendimiento total de o- y p-fluorobenzaldehído es tan extremadamente bajo como aproximadamente un 30 %.

[0007] La Patente US 6.300.525 B1 que se ha mencionado anteriormente divulga además que se convierten 2-fluorotolueno, 3-fluorotolueno, etc. en los correspondientes aldehídos por reacción con monóxido de carbono en presencia de un sistema catalizador que comprende cloruro de aluminio y una cantidad muy pequeña de cloruro de hidrógeno. El documento enseña en el ejemplo de trabajo que el 2-fluorotolueno se convierte en 4-fluoro-3-metilbenceno por reacción con monóxido de carbono a 60 °C durante 20 h con un rendimiento de aproximadamente un 67,4 % sobre la base de cloruro de aluminio usado. El rendimiento calculado sobre la base del 2-fluorobenceno

de partida es solamente de aproximadamente un 11 %.

[0008] Por lo tanto, en los procedimientos conocidos, se producen aldehídos aromáticos sustituidos con halógeno únicamente con bajos rendimientos a pesar de los largos tiempos de reacción, dando como resultado una baja efectividad de producción y un aumento de los costes de producción. En la reacción que usa el sistema catalizador de cloruro de hidrógeno-cloruro de aluminio, la mezcla del producto de reacción se trata habitualmente con agua después de la formilación para separar los productos y el catalizador, haciendo esto la regeneración del catalizador extremadamente difícil. Dado que se producen una gran cantidad de materiales de desecho por hidrólisis, la eliminación de los mismos es bastante costosa.

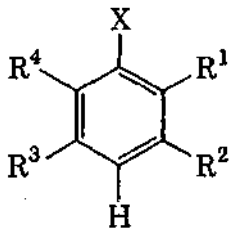
Descripción resumida de la invención

[0009] Como se ha descrito anteriormente, los procedimientos conocidos hasta la fecha no son adecuados para la producción industrial de aldehído aromático sustituido con halógeno mediante la introducción directa de un grupo aldehído en el compuesto aromático sustituido con halógeno debido a varios problemas: el rendimiento es bajo incluso después de una reacción a largo plazo, y el catalizador no se puede reutilizar debido a que la separación del catalizador a partir de los productos es difícil, aumentando de ese modo los costes de producción.

[0010] Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de producción industrialmente ventajoso de un aldehído aromático sustituido con halógeno mediante la introducción directa de un grupo aldehído en un compuesto aromático sustituido con halógeno.

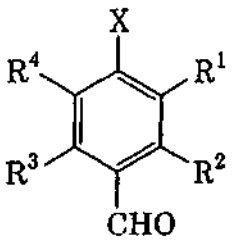
[0011] Los inventores han realizado investigaciones exhaustivas para la producción de un aldehído aromático sustituido con halógeno mediante la introducción directa de un grupo aldehído en un compuesto aromático sustituido con halógeno. Como resultado, se ha encontrado que el compuesto aromático sustituido con halógeno se convierte en el aldehído aromático sustituido con halógeno correspondiente en un corto periodo de tiempo con una elevada conversión, una selectividad extremadamente alta, un elevado rendimiento y una alta pureza incluso a temperaturas menores que la temperatura ambiente, cuando el compuesto aromático sustituido con halógeno se hace reaccionar con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro. Se ha encontrado además que el fluoruro de hidrógeno y el fluoruro de boro usados como catalizador se pueden recuperar fácilmente y reutilizar para hacer el procedimiento muy ventajoso desde el punto de vista industrial. La invención se ha consumado sobre la base de estos descubrimientos.

[0012] Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento de producción de un aldehído aromático sustituido con halógeno que comprende una etapa de convertir un compuesto aromático sustituido con halógeno representado por la siguiente fórmula 1:



(1)

en el cual R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, X es un átomo de flúor cuando R^1, R^2, R^3 y R^4 son todos un átomo de hidrógeno, y X es un átomo de halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo cuando al menos uno de R^1, R^2, R^3 y R^4 es un grupo hidrocarburo alifático,
en el siguiente aldehído aromático sustituido con halógeno representado por la siguiente fórmula 2:



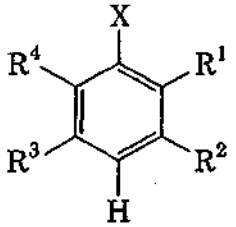
(2)

en el cual X, R^1, R^2, R^3 y R^4 son los mismos que se han definido en la fórmula 1, por reacción con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro.

[0013] Según el procedimiento de la invención, se produce de forma barata un aldehído aromático sustituido con halógeno altamente puro a partir de un compuesto aromático sustituido con halógeno con una alta selectividad y un elevado rendimiento mediante una etapa de reacción única.

Descripción detallada de la invención

[0014] El compuesto aromático sustituido con halógeno de partida representado por la fórmula 1:



(1)

tiene un átomo de flúor o tiene un grupo hidrocarburo alifático además de un átomo de halógeno en el anillo de benceno, y tiene un átomo de hidrógeno en la posición para respecto al átomo de halógeno.

[0015] R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. El grupo hidrocarburo alifático se selecciona entre un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo y sus grupos isómeros, siendo particularmente preferente el grupo metilo.

[0016] X es un átomo de flúor cuando R^1, R^2, R^3 y R^4 son todos átomos de hidrógeno. Cuando al menos uno de R^1, R^2, R^3 y R^4 es un grupo hidrocarburo alifático, X es un átomo de halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo, siendo preferentes el átomo de flúor y el átomo de cloro.

[0017] Ejemplos del compuesto aromático sustituido con halógeno de fórmula 1 incluyen compuestos aromáticos sustituidos con flúor tales como monofluorobenceno, 2-fluorotolueno, 3-fluorotolueno, 2-fluoroetilbenceno, 3-fluoro-o-xileno, 2-fluoro-m-xileno, 5-fluoro-m-xileno y 2-fluoro-p-xileno; compuestos aromáticos sustituidos con cloro de tales como 2-clorotolueno, 3-clorotolueno, 3-cloro-o-xileno y 2-cloro-p-xileno; compuestos aromáticos sustituidos con bromo tales como 2-bromotolueno y 2-bromo-p-xileno; y compuestos aromáticos sustituidos con yodo tales como 2-yodotolueno.

[0018] En la formilación de estos compuestos aromáticos sustituidos con halógeno en presencia del catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro, el monóxido de carbono ataca la oposición para con respecto al átomo de halógeno en lugar de la posición para con respecto al grupo hidrocarburo alifático para formar el aldehído. Por lo tanto, la posición para con respecto al átomo de halógeno debería ser un átomo de hidrógeno.

[0019] En la presente invención, es importante llevar a cabo la reacción del compuesto aromático sustituido con halógeno con monóxido de carbono (formilación) en presencia de un catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro. Mediante el uso de tal catalizador, se puede conseguir una efectividad de producción extremadamente alta debido a que el aldehído aromático sustituido con halógeno correspondiente se produce con rendimientos extremadamente elevados incluso con tiempos de reacción cortos a una temperatura de reacción menor que la temperatura ambiente. Cuando el compuesto aromático sustituido con halógeno es monofluorobenceno, la selectividad de p-fluorobenzaldehído es extremadamente alta, y se minimiza la producción del isómero o-fluorobenzaldehído y se evita completamente la producción del isómero m-fluorobenzaldehído. Dado que el fluoruro de hidrógeno y el trifluoruro de boro son extremadamente volátiles, el catalizador usado se puede recuperar fácilmente para su reutilización. Por lo tanto, se evita la eliminación del catalizador usado lo que hace el procedimiento económico y reduce la carga sobre el medio ambiente.

[0020] La cantidad de fluoruro de hidrógeno que se usa es preferentemente de 5,0 mol o más, más preferentemente de 7,0 mol o más por un mol del compuesto aromático sustituido con halógeno de partida. La conversión del compuesto aromático sustituido con halógeno de partida se hace mayor a medida que la cantidad de fluoruro de hidrógeno aumenta. Sin embargo, dado que el uso de una cantidad excesivamente grande reduce la efectividad de volumen del aparato de producción y aumenta la cantidad de fluoruro de hidrógeno que se tienen que recuperar, el límite superior de la cantidad que se usa es preferentemente de 30,0 mol por un mol de compuesto aromático sustituido con halógeno de partida.

[0021] La cantidad de trifluoruro de boro que se usa es preferentemente de 1,1 a 5,0 mol, más preferentemente de 1,2 a 3,5 mol por un mol de compuesto aromático sustituido con halógeno de partida. Si es menor de 1,1 mol, la velocidad de formilación disminuye extremadamente lo que hace el procedimiento desventajoso desde el punto de vista industrial. La cantidad de trifluoruro de boro que se usa puede exceder de 5,0 mol. Sin embargo, dado que la presión del sistema de reacción alcanza un alto nivel incluso antes del suministro del monóxido de carbono y aumenta adicionalmente al suministrar el monóxido de carbono, se requiere desfavorablemente un reactor que sea resistente a una presión considerablemente alta. Cuando el compuesto aromático sustituido con halógeno es monofluorobenceno, la cantidad de trifluoruro de boro que se usa es preferentemente de 1,3 a 5,0 mol, más preferentemente de 1,5 a 3,5 mol por un mol del fluorobenceno de partida.

[0022] La temperatura de reacción es un factor importante del procedimiento para evitar las reacciones secundarias desfavorables, y el procedimiento de la invención se lleva a cabo a 0 °C o inferior, preferentemente a -10 °C o inferior. Mediante el uso del catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro, la formilación del compuesto aromático sustituido con halógeno transcurre rápidamente incluso a temperaturas tan bajas. El aldehído producido puede reaccionar con el compuesto aromático sustituido con halógeno de partida que no ha reaccionado para formar productos secundarios. Por lo tanto, el procedimiento de

[0023] la invención en el que se lleva a cabo la formilación a temperaturas menores que la temperatura ambiente también es ventajoso para minimizar los productos secundarios. Una temperatura excesivamente baja no es necesaria y la formilación se lleva a cabo habitualmente a aproximadamente a -40 °C o superior.

[0024] La presión parcial de monóxido de carbono en la formilación es preferentemente de 0,5 MPa o superior, más preferentemente de 0,7 MPa o superior desde el punto de vista del rendimiento. Una presión mayor de 3 MPa es económicamente indeseable y no es necesaria.

[0025] En las condiciones que se han descrito anteriormente, la formilación se lleva a cabo generalmente durante 1 a 50 h.

[0026] Después de completar la formilación, se obtiene una solución que contiene un complejo de aldehído aromático sustituido con halógeno-fluoruro de hidrógeno-trifluoruro de boro. Mediante la descomposición térmica del complejo, por ejemplo, en presencia de un adyuvante de descomposición apropiado, la solución de complejo se separa en una solución de adyuvante de descomposición que contiene el aldehído aromático sustituido con halógeno y el compuesto aromático sustituido con halógeno que no ha reaccionado, y el catalizador que comprende fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro. El fluoruro de hidrógeno y el trifluoruro de boro separados se reutilizan como catalizador para el siguiente proceso de reacción sin eliminación. Dado que la solución de adyuvante de descomposición apenas contiene productos secundarios además del compuesto aromático sustituido con halógeno que no ha reaccionado, se obtiene el aldehído aromático sustituido con halógeno purificado mediante un procedimiento de purificación sencillo tal como destilación. El compuesto aromático sustituido con halógeno que no ha reaccionado se recupera y se reutiliza en el siguiente proceso de reacción.

[0027] La invención se describirá con mayor detalle por referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

[0028] Se usó como reactor de formilación un autoclave de 500 ml equipado con un agitador, tres puertos de entrada superior, un puerto de salida inferior y una camisa de refrigeración para controlar la temperatura interior.

[0029] Después de enfriar el autoclave a -20 °C o inferior mediante el paso de un medio de refrigeración a través de la camisa, se cargaron 150 g (7,5 mol) de fluoruro de hidrógeno y 72,1 g (0,75 mol) de fluorobenceno. A continuación, se añadieron 101,7 g (1,5 mol) de trifluoruro de boro con agitación mientras se controlaba la temperatura de modo que no excediera de -20 °C.

[0030] Después de la adición de trifluoruro de boro, la temperatura interior del autoclave se disminuyó a -25 °C y se introdujo monóxido de carbono hasta que la presión interior alcanzó 2 MPa mientras se mantenía la temperatura a -25 °C. Después de agitar durante una hora mientras se mantenía la temperatura a -25 °C y la presión a 2 MPa, la mezcla líquida de reacción se vertió en agua helada. Después de añadir tolueno y agitar a conciencia, se separó una fase de aceite. La fase de aceite se lavó con agua y se analizó por cromatografía de gases. La conversión de fluorobenceno fue de un 37,1 % en moles, y la selectividad de p-fluorobenzaldehído fue de un 99,8 % en moles. La relación de producción de p-fluorobenzaldehído y o-fluorobenzaldehído fue de 99,96:0,04 y no se detectó m-fluorobenzaldehído.

Ejemplo 2

[0031] La reacción y el tratamiento de la mezcla líquida de reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el cambio de la carga inicial a 100 g (5,0 mol) para el fluoruro de hidrógeno, 96,1 g (1,0

mol) para el fluorobenceno y 135,6 g (2,0 mol) para el trifluoruro de boro. Los resultados de cromatografía de gases de la fase de aceite mostraron que la conversión de fluorobenceno fue de un 20,3 % en moles y la selectividad de p-fluorobenzaldehído fue de un 99,8 % en moles. La relación de producción de p-fluorobenzaldehído y o-fluorobenzaldehído fue de 99,96:0,04 y no se detectó m-fluorobenzaldehído.

Ejemplo 3

[0032] La reacción y el tratamiento de la mezcla líquida de reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el cambio de la carga inicial de trifluoruro de boro a 152,6 g (2,25 mol), de la temperatura de reacción a -30 °C y del tiempo de reacción a 3 h. La cromatografía de gases de la fase de aceite mostró que la conversión de fluorobenceno fue de un 71,6 % en moles y la selectividad de p-fluorobenzaldehído fue de un 99,9 % en moles. La relación de producción de p-fluorobenzaldehído y o-fluorobenzaldehído fue de 99,97:0,03 y no se detectó m-fluorobenzaldehído.

Ejemplo 4

[0033] La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el cambio de la carga inicial a 200 g (10,0 mol) para el fluoruro de hidrógeno, 48,1 g (0,5 mol) para el fluorobenceno y 101,7 g (1,5 mol) para el trifluoruro de boro, de la temperatura de reacción a -30 °C y del tiempo de reacción a 5 h. La mezcla líquida de reacción se trató, y la fase de aceite se analizó por cromatografía de gases, de la misma manera que en el Ejemplo 1. La conversión de fluorobenceno fue de un 90,6 % en moles y la selectividad de p-fluorobenzaldehído fue de un 99,9 % en moles. La relación de producción de p-fluorobenzaldehído y o-fluorobenzaldehído fue de 99,97:0,03 y no se detectó m-fluorobenzaldehído.

Ejemplo 5 (Comparación)

[0034] La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el cambio de la carga inicial a 200 g (10,0 mol) para el fluoruro de hidrógeno, 48,1 g (0,5 mol) para el fluorobenceno y 67,8 g (1,0 mol) para el trifluoruro de boro, de la temperatura de reacción a 20 °C y del tiempo de reacción a 3 h. La mezcla líquida de reacción se trató, y la fase de aceite se analizó por cromatografía de gases, de la misma manera que en el Ejemplo 1. La conversión de fluorobenceno fue de un 30 % en moles y la selectividad de p-fluorobenzaldehído fue de un 97,0 % en moles. Se confirmó la formación de productos de alto punto de fusión atribuible a la reacción entre p-fluorobenzaldehído y fluorobenceno de partida.

Ejemplo 6

[0035] Se usó como reactor de formilación un autoclave de 500 ml equipado con un agitador, tres puertos de entrada superior, un puerto de salida inferior y una camisa de refrigeración para controlar la temperatura interior.

[0036] Después de enfriar el autoclave a -20 °C mediante el paso de un medio de refrigeración a través de la camisa, se cargaron 150,0 g (7,5 mol) de fluoruro de hidrógeno y 82,6 g (0,75 mol) de 2-fluorotolueno. A continuación, se añadieron 75,9 g (1,12 mol) de trifluoruro de boro con agitación mientras se controlaba la temperatura de modo que no excediera de -20 °C

[0037] Después de la adición de trifluoruro de boro, se introdujo monóxido de carbono en el autoclave hasta que la presión interior alcanzó 2 MPa mientras se mantenía la temperatura interior a -20 °C. Después de agitar durante una hora mientras se mantenía la temperatura a -20 °C y la presión a 2 MPa, la mezcla líquida de reacción se vertió en agua helada. Después de añadir hexano y agitar a conciencia, se separó una fase de aceite. La fase de aceite se lavó con agua y se analizó por cromatografía de gases. La conversión de 2-fluorotolueno fue de un 73,5 % en moles, la selectividad de 4-fluoro-3-metilbenzaldehído fue de un 99,3 % en moles, la selectividad de 3-fluoro-4-metilbenzaldehído fue de un 0,5 % en moles, y la selectividad total de los dos isómeros fue de un 99,8 % en moles.

Ejemplo 7

[0038] La reacción y el tratamiento de la mezcla líquida de reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6 excepto por el cambio de la carga inicial de trifluoruro de boro a 101,7 g (1,5 mol). Los resultados de cromatografía de gases de la fase de aceite mostraron que la conversión de 2-fluorotolueno fue de un 84,2 % en moles, la selectividad de 4-fluoro-3-metilbenzaldehído fue de un 99,4 % en moles, la selectividad de 3-fluoro-4-metilbenzaldehído fue de un 0,5 % en moles, y la selectividad total de los dos isómeros fue de un 99,9 % en moles.

Ejemplo 8

[0039] La reacción y el tratamiento de la mezcla líquida de reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6 excepto por el cambio de la carga inicial de trifluoruro de boro a 101,7 g (1,5 mol) y de la temperatura de reacción a 0 °C. Los resultados de cromatografía de gases de la fase de aceite mostraron que la conversión de 2-

fluorotolueno fue de un 80,5 % en moles, la selectividad de 4-fluoro-3-metilbenzaldehído fue de un 99,1 % en moles, la selectividad de 3-fluoro-4-metilbenzaldehído fue de un 0,6 % en moles, y la selectividad total de los dos isómeros fue de un 99,7 % en moles.

Ejemplo 9

[0040] La reacción y el tratamiento de la mezcla líquida de reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6 excepto por el cambio de la carga inicial a 100,0 g (5,0 mol) para el fluoruro de hidrógeno y 110,1 g (1,0 mol) para el 2-fluorotolueno. Los resultados de cromatografía de gases de la fase de aceite mostraron que la conversión de 2-fluorotolueno fue de un 57,8 % en moles, la selectividad de 4-fluoro-3-metilbenzaldehído fue de un 99,3 % en moles, la selectividad de 3-fluoro-4-metilbenzaldehído fue de un 0,5 % en moles, y la selectividad total de los dos isómeros fue de un 99,8 % en moles.

Ejemplo 10

[0041] Después de enfriar un autoclave del mismo tipo que la que se ha usado en el Ejemplo 6 a -20 °C mediante el paso de un medio de refrigeración a través de la camisa, se cargaron 150,0 g (7,5 mol) de fluoruro de hidrógeno y 82,6 g (0,75 mol) de 3-fluorotolueno. A continuación, se añadieron 101,7 g (1,5 mol) de trifluoruro de boro con agitación mientras se controlaba la temperatura de modo que no excediera de -20 °C.

[0042] Después de la adición de trifluoruro de boro, la temperatura interior del autoclave se disminuyó a -25 °C y se introdujo monóxido de carbono en el autoclave hasta que la presión interior alcanzó 2 MPa mientras se mantenía la temperatura interior a -25 °C. Después de agitar durante una hora mientras se mantenía la temperatura a -25 °C y la presión a 2 MPa, la mezcla líquida de reacción se vertió en agua helada. Después de añadir hexano y agitar a conciencia, se separó una fase de aceite. La fase de aceite se lavó con agua y se analizó por cromatografía de gases. La conversión de 3-fluorotolueno fue de un 90,8 % en moles, la selectividad de 4-fluoro-2-metilbenzaldehído fue de un 96,7 % en moles, la selectividad de 2-fluoro-4-metilbenzaldehído fue de un 3,2 % en moles, y la selectividad total de los dos isómeros fue de un 99,9 % en moles.

Ejemplo 11

[0043] Después de enfriar un autoclave del mismo tipo que la que se ha usado en el Ejemplo 6 a -20 °C mediante el paso de un medio de refrigeración a través de la camisa, se cargaron 120,0 g (6,0 mol) de fluoruro de hidrógeno y 76,0 g (0,6 mol) de 2-clorotolueno. A continuación, se añadieron 81,4 g (1,2 mol) de trifluoruro de boro con agitación mientras se controlaba la temperatura de modo que no excediera de -20 °C.

[0044] Después de la adición de trifluoruro de boro, la temperatura interior del autoclave se disminuyó a -30 °C y se introdujo monóxido de carbono en el autoclave hasta que la presión interior alcanzó 2 MPa mientras se mantenía la temperatura interior a -30 °C. Después de agitar durante una hora mientras se mantenía la temperatura a -30 °C y la presión a 2 MPa, la mezcla líquida de reacción se vertió en agua helada. Después de añadir hexano y agitar a conciencia, se separó una fase de aceite. La fase de aceite se lavó con agua y se analizó por cromatografía de gases. La conversión de 2-clorotolueno fue de un 18,0 % en moles, la selectividad de 4-cloro-3-metilbenzaldehído fue de un 90,8 % en moles, la selectividad de 3-cloro-4-metilbenzaldehído fue de un 8,8 % en moles, y la selectividad total de los dos isómeros fue de un 99,6 % en moles.

Ejemplo 12

[0045] La reacción y el tratamiento de la mezcla líquida de reacción se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 11 excepto por el cambio del compuesto de partida a 3-clorotolueno. Los resultados de cromatografía de gases de la fase de aceite mostraron que la conversión de 3-clorotolueno fue de un 57,1 % en moles, la selectividad de 4-cloro-2-metilbenzaldehído fue de un 75,8 % en moles, la selectividad de 2-cloro-4-metilbenzaldehído fue de un 23,9 % en moles, y la selectividad total de los dos isómeros fue de un 99,7 % en moles.

Ejemplo 13

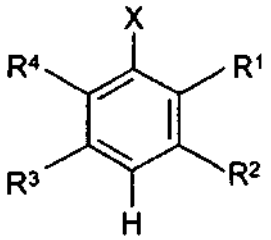
[0046] Después de enfriar un autoclave del mismo tipo que la que se ha usado en el Ejemplo 6 a -5 °C mediante el paso de un medio de refrigeración a través de la camisa, se cargaron 120,0 g (6,0 mol) de fluoruro de hidrógeno y 84,4 g (0,6 mol) de 2-cloro-p-xileno. A continuación, se añadieron 81,4 g (1,2 mol) de trifluoruro de boro con agitación mientras se controlaba la temperatura de modo que no excediera de -5 °C.

[0047] Después de la adición de trifluoruro de boro, se introdujo monóxido de carbono en el autoclave hasta que la presión interior alcanzó 2 MPa mientras se mantenía la temperatura interior a -5 °C. Después de agitar durante una hora mientras se mantenía la temperatura a -5 °C y la presión a 2 MPa, la mezcla líquida de reacción se vertió en agua helada. Después de añadir hexano y agitar a conciencia, se separó una fase de aceite. La fase de aceite se lavó con agua y se analizó por cromatografía de gases. La conversión de 2-cloro-p-xileno fue de un 78,5 % en moles

y la selectividad de 4-cloro-2, 5-dimetilbenzaldehído fue de un 99,2 % en moles.

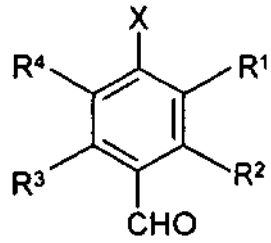
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de un aldehído aromático sustituido con halógeno que comprende una etapa de convertir un compuesto aromático sustituido con halógeno representado por la siguiente fórmula 1:



(1)

en la cual R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales o diferentes y representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, X es un átomo de flúor cuando R^1, R^2, R^3 y R^4 son todos átomos de hidrógeno, y X es un átomo de halógeno seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo cuando al menos uno de R^1, R^2, R^3 y R^4 es un grupo hidrocarburo alifático,
en el aldehído aromático sustituido con halógeno representado por la siguiente fórmula 2:



(2)

en la cual X, R^1, R^2, R^3 y R^4 son los mismos que se han definido en la fórmula 1, por reacción con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro,
en el cual la temperatura de reacción es de 0 °C o inferior.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el compuesto aromático sustituido con halógeno es fluorobenceno.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual se usan de 5,0 a 30,0 mol de fluoruro de hidrógeno y de 1,3 a 5,0 mol de trifluoruro de boro por un mol de fluorobenceno.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual al menos uno de R^1, R^2, R^3 y R^4 es el grupo hidrocarburo alifático.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual se usan de 5,0 a 30,0 mol de fluoruro de hidrógeno y de 1,1 a 5,0 mol de trifluoruro de boro por un mol del compuesto aromático sustituido con halógeno.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el cual la temperatura de reacción es de -10 °C o inferior.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el cual X es un átomo de cloro o un átomo de flúor.