

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 10712

⑤4 Procédé de préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 47/54.

⑫ Date de dépôt..... 13 mai 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 20-11-1981.

⑦1 Déposant : INSTITUT ORGANICHESKOI KHIMII AKADEMII NAUK UKRAINSKOI SSR, résidant
en URSS.

⑦2 Invention de : Jury Arkadievich Fialkov et Svetlana Vladimirovna Shelyazhenko.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention se rapporte aux procédés de préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques et est applicable pour les processus technologiques dans l'industrie chimique.

5 A l'heure actuelle, on utilise les dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques dans la synthèse organique afin d'obtenir des préparations physiologiquement actives. Pourtant, cette utilité des composés susmentionnés est loin d'être la seule. Les dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes
10 aromatiques peuvent également être utilisés pour la préparation de colorants, de pesticides etc. Cependant, le processus technologiquement complexe de la synthèse des composés susmentionnés ne permet pas une large utilisation de ceux-ci dans l'industrie chimique. C'est justement la raison pour laquelle
15 le problème de mise au point de procédés de préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques, qui soient technologiquement simples, reste toujours actuel.

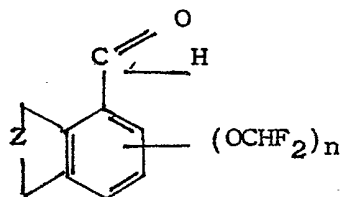
On connaît un procédé de préparation des dérivés de benzaldéhyde qui comprennent des groupes difluorométhoxy, difluorométhylthio ou difluorométhylsulfuryle (voir le certi-
20 ficat d'auteur de l'URSS N° 595281). Les composés susmentionnés sont obtenus en traitant l'anilide de l'acide benzoïque respectif par le phosphore pentachloré, en réduisant, ensuite, le chlorure d'imidoyle obtenu par l'étain dichloré dans l'é-
25 ther éthylique anhydre saturé en hydrogène chloré, le mélange réactionnel étant soumis à l'hydrolyse dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Le rendement en produit désiré est de 77 % en poids initial de l'anilide et de 26 - 46 % en poids de l'acide ben-
30 zoïque engagé.

Pourtant, la technologie décrite ci-dessus est très compliquée et pénible. En outre, le processus de synthèse demande une quantité importante de produits de départ : aniline, phosphore pentachloré, étain dichloré, éther éthylique saturé
35 en hydrogène chloré, acide chlorhydrique, tout cela rendant la réalisation du procédé très coûteuse.

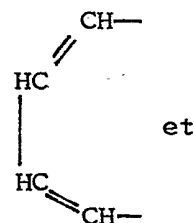
On s'est proposé de créer les conditions rendant possible, les processus secondaires de dismutation de type oxydo-réduction étant évités, de simplifier la technique de préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques et, en même temps, d'accroître le rendement en produit désiré.

A cet effet la présente invention a pour objet un procédé de préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques ayant la formule structurale suivante :



dans laquelle

Z représente deux atomes d'hydrogène ou le groupe



n est égal à 1 ou 2,

lequel procédé selon l'invention consiste à faire réagir les mono- ou dihydroxy dérivés d'aldéhydes aromatiques avec le mono-chloro-difluorométhane dans un milieu aqueux à base de dioxanne à 60-70 °C en présence d'hydroxyde de sodium utilisé à raison de 6 - 10 moles par mole d'hydroxyaldéhyde pris initialement.

La technique susmentionnée permet de rendre plus simple le processus de synthèse de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques et, en même temps, d'accroître le rendement en produit désiré. En effet, pendant le processus de difluorométhylation des hydroxyaldéhydes aromatiques dans la solution aqueuse de dioxanne en présence de l'excédent d'hydroxyde de sodium, les produits de difluorométhylation ne sont pratiquement pas sujets à la réaction de Cannizzaro, c'est-à-dire, on évite toute dismutation de type oxydo-réduction.

Lors du processus de difluorométhylation qui s'effectue dans le système eau-dioxanne on assiste en premier lieu à la réaction du monochlorodifluorométhane avec l'hydroxyde de sodium utilisé à raison de 6-10 moles par mole d'hydroxyaldéhyde initiale qui donne lieu à la formation d'une particule réactive, difluorocarbène.

La réaction susmentionnée donne naissance à des quantités importantes de sels minéraux (fluorure de sodium, en général) ce qui a pour résultat un relargage du dioxanne à partir de la solution aqueuse. Ainsi, au début du processus de difluorométhylation, déjà, le mélange réactionnel se partage en deux couches : une couche inférieure dite "couche aqueuse" comprenant l'anion de l'hydroxyaldéhyde initial et les composés non organiques qui sont l'hydroxyde de sodium et les sels, et une couche supérieure dite "couche de dioxanne" qui admet le produit désiré à mesure de sa formation. Le fait que les dérivés difluorométhoxylés des aldéhydes aromatiques s'accumulent au sein de la couche de dioxanne contribue à diminuer le contact entre le produit désiré et l'hydroxyde de sodium lequel contact peut provoquer la dismutation de type oxydo-réduction.

En outre, le procédé susmentionné permet de réduire la consommation de matériaux de départ nécessaires pour la préparation d'une unité de produit désiré.

Il est avantageux de faire interagir les hydroxydérivés d'aldéhydes aromatiques avec le monochlorodifluorométhane en présence du dihydrate d'hydrosulfite de sodium utilisé à raison de 0,3 - 0,4 mole par mole d'hydroxyaldéhyde pris initialement.

La forme susmentionnée de réalisation du procédé permet d'inhiber les processus secondaires d'oxydation des produits initiaux et du produit désiré par le difluorocarbène.

Le procédé de préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques s'effectue dans un ballon à quatre tubulures de 0,21 - 1,01 l de capacité muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un

barboteur servant à amener du gaz qui est, en l'occurrence le monochlorodifluorométhane (fréon-22). Afin de contrôler le déroulement de la réaction on prévoit avant le barboteur, c'est-à-dire l'entrée du ballon, et après le réfrigérant à reflux, c'est-à-dire à la sortie du ballon, des flacons de Drexel ou de Tischenko remplis d'eau.

Avant de procéder à la réaction on introduit, dans le ballon, du mono- ou dihydroxydérivé respectif d'aldéhyde aromatique qui peut être, par exemple, le salicylaldéhyde, le p-hydroxybenzaldéhyde, le 2,4-dihydroxybenzaldéhyde ou le 2-hydroxynaphtaldéhyde, du dioxanne, de l'eau et de l'hydroxyde de sodium, tous les composants étant pris en des quantités prédéterminées pour former le mélange réactionnel.

La synthèse peut également être effectuée en présence du dihydrate d'hydrosulfite de sodium. Le ballon contenant le mélange réactionnel susmentionné est chauffé au bain d'eau, pour porter le mélange réactionnel à température de 60-70 °C. Du fréon-22 est amené dans le ballon à une vitesse telle que dans le flacon de Drexel ou de Tischenko qui est installé à la sortie de l'appareil, après le réfrigérant à reflux, on n'observe à peu près plus de bulles de gaz. On considère le processus de synthèse terminé si dans le flacon de Drexel ou de Tischenko, installé à la sortie du ballon, on voit le gaz passer à la même vitesse qu'à l'entrée du ballon. Le processus étant terminé, le mélange réactionnel est refroidi à température de 15-20 °C et, ensuite, soumis à une filtration à l'aide d'un entonnoir de Büchner afin d'en séparer un dépôt de sels minéraux (fluorures et chlorures de sodium). Le dépôt ainsi séparé est ensuite, lavé à l'éther éthylique tandis que le filtrat aqueux de dioxanne est dilué par de l'eau.

On peut diluer le mélange réactionnel, par de l'eau, immédiatement après le refroidissement dudit mélange. Le filtrat aqueux de dioxanne dilué est soumis à une extraction par l'éther éthylique, l'extract obtenu étant additionné de l'extract éthéré, obtenu par lavage du dépôt de sels minéraux.

Tout l'extrait étheré ainsi obtenu est soumis au lavage par la solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium et, ensuite, par l'eau jusqu'à réaction neutre, après quoi on sèche à l'aide de sulfate de magnésium. Le sulfate de magnésium étant séparé, l'éther est extrait par distillation et le reste est distillé sous vide ou bien (cas des produits solides de la difluorométhylation) est cristallisé.

Pour déterminer la qualité des dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques, produits de la synthèse, et la présence dans ceux-là de groupes de formyle, on obtient à partir desdits dérivés de manière connue les 2,4-dinitrophénylhydrazones respectives cristallisées. Pour le cas des dérivés difluorométhoxylés liquides on détermine, à l'aide d'un réfractomètre normalisé, l'indice de réfraction n_D^t , c'est-à-dire l'indice de réfraction à température "t", déterminé sur la double ligne spectrale "D" de sodium.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent ci-après.

EXEMPLE 1

On applique le procédé de l'invention pour la préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques de la manière suivante.

Dans un ballon à quatre tubulures d'un litre de capacité muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un barboteur sont introduits 30,5 g (0,25 mole) d'aldéhyde salicylique, 175 ml de dioxanne, 175 ml d'eau et 60 g (1,5 mole) d'hydroxyde de sodium pour former le mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est soumis à un chauffage sous agitation au bain d'eau pour être porté à une température de 60 °C et à cette température, pendant 4 heures, on fait passer par le barboteur le monochlorodifluorométhane (fréon-22). Le processus de difluorométhylation étant terminé, le mélange réactionnel susmentionné est refroidi jusqu'à une température de 15 °C. Un dépôt de sels minéraux (fluorures et chlorures de sodium) est séparé à l'aide d'un entonnoir de Büchner et exprimé soigneusement. Le dépôt ainsi

séparé et lavé à trois reprises par des portions de 40 ml d'éther éthylique tandis que le filtrat aqueux de dioxanne est versé dans 800 ml d'eau. Le mélange d'eau et du filtrat aqueux de dioxanne est soumis, à trois reprises, à une extraction par des portions de 150 ml d'éther éthylique en l'agitant dans l'entonnoir de Büchner, les extraits étherés obtenus étant mélangés avec les extraits obtenus par lavage du dépôt de sels minéraux. Tout l'extrait étheré ainsi obtenu est traité, à deux reprises, par des portions de 100 ml de solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium, est lavé par de l'eau jusqu'à réaction neutre et, ensuite, séché sur du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium étant séparé, on procède à l'extraction de l'éther par distillation, le reste étant soumis à une distillation sous vide.

Le rendement en o-difluorométhoxybenzaldéhyde est de 38,7 g (90 %). La température de l'ébullition de l'o-difluorométhoxybenzaldéhyde obtenu est de 89 °C sous une pression de 5 mm de Hg, l'indice de réfraction étant de 1,4940.

Obtenue de manière connue, la 2,4-dinitrophénylhydrazone de α-difluorométhoxybenzaldéhyde se caractérise par une température de fusion égale à 198-199 °C (recristallisation dans l'acide acétique glacial).

Analyse Trouvé % : C 47,56 ; H 2,76 ; F 10,66 ; N 15,98 ;

$C_{14}H_{10}F_2N_4O_5$,

Calculé %: C 47,72 ; H 2,84 ; F 10,79 ; N 15,90.

EXEMPLE 2

Le procédé de l'invention est réalisé de la manière suivante.

Dans un ballon à quatre tubulures d'un litre de capacité muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un barboteur sont introduits 30,5 g (0,25 mole) de p-hydroxybenzaldéhyde, 175 ml de dioxanne, 175 ml d'eau et 60 g (1,5 mole) d'hydroxyde de sodium, pour former le mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est soumis à un chauffage sous agitation du bain d'eau pour

être porté à une température de 65 °C et à cette température, pendant 5 heures, on fait passer par le barboteur le monochlorodifluorométhane (fréon-22). Le processus de difluorométhylation étant terminé, le mélange réactionnel susmentionné est
5 refroidi à une température de 15 °C. Un dépôt de sels minéraux (fluorures et chlorures de sodium) est séparé à l'aide d'un entonnoir de Büchner et exprimé soigneusement. Le dépôt ainsi séparé est lavé à trois reprises par des portions de 40 ml d'éther éthylique tandis que le filtrat aqueux de dioxanne est versé dans 800 ml d'eau. Le mélange d'eau et de
10 filtrat aqueux de dioxanne est soumis, à trois reprises, à une extraction par des portions de 150 ml d'éther éthylique en l'agitant dans l'entonnoir de Büchner, les extraits étherés obtenus étant mélangés avec les extraits obtenus par lavage
15 du dépôt de sels minéraux. Tout l'extrait étheré ainsi obtenu est traité à deux reprises par des portions de 100 ml de solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium, est soumis au lavage par de l'eau jusqu'à réaction neutre et, ensuite, est séché sur du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de ma-
20 gnésium étant séparé, on procède à l'extraction de l'éther par distillation, le reste étant soumis à une distillation sous vide.

Le rendement en p-difluorométhoxybenzaldéhyde est de 28 g (65 %). La température de l'ébullition du p-difluorométhoxybenzaldéhyde obtenu est de 97-98 °C sous pression de
25 5 mm de Hg, le n_D^{20} étant de 1,5020.

Obtenu de manière connue, la 2,4-dinitrophénylhydrazone de p-difluorométhoxybenzaldéhyde se caractérise par une température de fusion égale à 232-234 °C (recristal-
30 lisation dans l'acide acétique glacial).

Analyse Trouvé % : C 47,62 ; H 2,78 ; F 10,76 ; N 15,83.

$C_{14}H_{10}F_2N_4O_5$ Calculé % C 47,72 ; H 2,84 ; F 10,79 ; N 15,90.

EXEMPLE 3

Le procédé de l'invention est appliqué pour la prépa-
35 ration de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques de la manière suivante.

Dans un ballon à quatre tubulures de 0,25 l de capacité muni d'un agitateur d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un barboteur sont introduits 4,42 g (0,032 mole) de 2,4-dioxybenzaldéhyde, 35 ml de dioxanne, 35 ml d'eau et
 5 19,8 g (0,32 mole) d'hydroxyde de sodium et 2 g (0,01 mole) de dihydrate d'hydrosulfite de sodium, pour former le mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est soumis à un chauffage au bain d'eau, sous agitation, pour être porté à une température de 70 °C et à cette température, pendant 4 heures,
 10 on fait passer par le barboteur du monochlorodifluorométhane (fréon-22). Le processus de difluorométhylation étant terminé, le mélange réactionnel susmentionné est soumis à un refroidissement jusqu'à une température de 15 °C et versé dans 200 g d'eau glacée. Le mélange d'eau et de filtrat aqueux de dioxanne
 15 ne est soumis, à trois reprises, à une extraction par des portions de 40 ml d'éther éthylique, en agitant le mélange susmentionné dans un entonnoir de Büchner. Les extraits ainsi obtenus sont mélangés et traités à deux reprises par des portions de 20 ml de solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium, ensuite, le mélange d'extraits est lavé par de l'eau jusqu'à
 20 réaction neutre et séché sur du sulfate de magnésium enhydre. Le sulfate de magnésium est séparé, on procède à l'extraction de l'éther par distillation, le 2,4-bis (difluorométhoxy)benzaldéhyde, difficile à épurer, étant soumis à une séparation
 25 et à une identification sous forme de 2,4-dinitrophénylhydrazone obtenu de manière connue. Le rendement en 2,4-dinitrophényldrazone de 2,4-bis(difluorométhoxy)benzaldéhyde est de 8,41 g, ce qui, calculé en 2,4-bis(difluorométhoxy)benzaldéhyde, constitue 63 %. La température de fusion de la 2,4-
 30 dinitrophénylhydrazone de 2,4-bis (difluorométhoxy)benzaldéhyde est de 188-189 °C (recristallisation dans l'acide acétique glacial).

Analyse, Trouvé % : C 42,96 ; H 2,18 ; F 18,46 ; N 13,33 ;

C₁₅H₁₀F₄N₄O₆ Calculé %

C 43,06 ; H 2,39 ; F 18,18 ; N 13,39.

EXEMPLE 4

Le procédé de l'invention est appliqué pour la préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques de la manière suivante.

5 Dans un ballon à quatre tubulures de 0,25 g de capacité muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un barboteur sont introduits 6,9 g (0,04 mole) de 2-hydroxyhaphtaldéhyde, 30 ml de dioxanne, 30 ml d'eau, 12,8 g (0,32 mole) d'hydroxyde de sodium et 3 g (0,015 mole) de dihydrate d'hydrosulfite de sodium, pour former le
10 mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est soumis, sous agitation, à un chauffage pour être porté à une température de 70 °C et à cette température, pendant 4 heures, on fait passer par le barboteur du monochlorodifluorométhane
15 (fréon-22). Le processus de difluorométhylation étant terminé, le mélange réactionnel susmentionné est refroidi jusqu'à 15°C et versé dans 200 ml d'eau glacée. Le mélange obtenu d'eau et de filtrat aqueux de dioxanne est soumis, à trois reprises, à une extraction par des portions de 40 ml d'éther éthylique,
20 en agitant ledit mélange dans un entonnoir de Büchner. Tous les extraits ainsi obtenus sont mélangés et traités à deux reprises par des portions de 10 ml de solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium, le mélange d'extraits étant, ensuite, lavé par de l'eau jusqu'à réaction neutre et séché sur
25 du sulfate de magnésium enhydre. Le sulfate de magnésium étant séparé, on extrait l'éther par distillation et soumet le reste à la cristallisation dans un mélange de benzène et d'hexane. Le rendement en 2-difluorométhoxynaphtaldéhyde est de 6,52 g (73,2 %). La température de fusion du 2-difluorométhoxynaphtaldéhyde est de 112 - 114 °C.

Obtenu de manière connue, la 2,4-dinitrophénylhydrazone de 2-difluorométhoxynaphtaldéhyde se caractérise par une température de fusion égale à 224-227 °C (recristallisation dans l'acide acétique glacial).

35 Analyse Trouvé % : C 53,63 ; H 2,81 ; F 9,36 ; N 13,92
C₁₈H₁₂F₂N₂O₅. Calculé %: C 53,73 ; H 2,98 ; F 9,45 ; N 13,93.

EXEMPLE 5 (Comparatif)

Dans un ballon à quatre tubulures de 1 l de capacité muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un barboteur sont introduits 30,5 g (0,25 mole) d'aldéhyde salicylique, 175 ml de dioxanne, 175 ml d'eau et 30 g (0,75 mole) d'hydroxyde de sodium, pour former un mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est soumis à un chauffage, sous agitation, pour être porté à une température de 60 °C et à cette température, pendant 4 heures, on fait passer par le barboteur du monochlorodifluorométhane (fréon-22). Le processus de difluorométhylation étant terminé, le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à une température de 15 °C. Un dépôt de sels minéraux (fluorures et chlorures de sodium) que l'on voit se former est séparé à l'aide d'un entonnoir de Büchner et exprimé soigneusement. Le dépôt de sels est lavé, à trois reprises, par des portions de 40 ml d'éther éthylique tandis que le filtrat aqueux de dioxanne est versé dans 800ml d'eau. Le mélange obtenu d'eau et de filtrat aqueux de dioxanne est soumis, à trois reprises, à une extraction par des portions de 150 ml d'éther éthylique, en agitant ledit mélange dans un entonnoir de Büchner. Les extraits étherés dernièrement obtenus sont mélangés avec les extraits obtenus par lavage des sels minéraux. Le mélange d'extraits est traité à deux reprises par des portions de 100 ml de solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium et, ensuite, lavé par l'eau jusqu'à réaction neutre et séché sur du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium étant séparé, on extrait l'éther par distillation et soumet le reste à une distillation sous vide.

Le rendement en produit désiré, l'o-difluorométhoxybenzaldéhyde, est de 19,2 g, c'est-à-dire constitue 45 % du rendement théorique.

Ainsi, la baisse de la quantité engagée d'hydroxyde de sodium au-dessous de la limite inférieure proposée a pour résultat une réduction du rendement en produit désiré de 50%

en d'autres termes, le rendement en produit désiré est deux fois plus faible.

EXEMPLE 6 (Comparatif)

Dans un ballon à quatre tubulures de 11 de capacité
5 muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un barboteur sont introduits 30,5 g (0,25 mole) d'aldéhyde salicylique, 175 ml de dioxanne, 175 ml d'eau et 60 g (1,5 mole) d'hydroxyde de sodium, pour former le mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est soumis à un
10 chauffage, sous agitation, au bain d'eau et à cette température, pendant 4 heures, on fait passer par le barboteur du monochlorodifluorométhane (fréon-22). Le processus de difluorométhylation étant terminé, le mélange réactionnel susmentionné est refroidi jusqu'à une température de 15 °C. On voit se for-
15 mer un dépôt de sels minéraux (fluorures et chlorures de sodium) que l'on sépare à l'aide d'un entonnoir de Büchner et exprime soigneusement. Le dépôt de sels est lavé à trois reprises par des portions de 40 ml d'éther éthylique, tandis que le filtrat aqueux de dioxanne est versé dans 800 ml d'eau.
20 Le mélange obtenu d'eau et de filtrat aqueux de dioxanne est soumis, à trois reprises, à une extraction par des portions de 150 ml d'éther éthylique, en agitant ledit mélange dans l'entonnoir de Büchner. Les extraits dernièrement obtenus et les extraits étherés obtenus par lavage des sels minéraux sont
25 mélangés et le mélange qui en résulte est traité à deux reprises par des portions de 100 ml de solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium et, ensuite, lavé par de l'eau jusqu'à réaction neutre et séché sur du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium étant séparé, on extrait l'éther par
30 distillation et soumet le reste à une distillation sous vide.

Le rendement en produit désiré, l'o-difluorométhoxybenzaldéhyde, est de 25,6 g ce qui constitue 60 % du rendement théorique.

Ainsi, la baisse de la température de la réaction
35 provoque une réduction du rendement en produit désiré.

EXEMPLE 7 (Comparatif)

Dans un ballon à quatre tubulures d'un litre de capacité muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un barboteur sont introduits 30,5 g (0,25 mole) d'aldéhyde salicylique, 175 ml de dioxanne, 175 ml d'eau et 60 g (1,5 mole) d'hydroxyde de sodium, pour former le mélange réactionnel. Ensuite, le mélange réactionnel est chauffé sous agitation à une température de 100 °C, l'opération étant effectuée au bain d'eau. Le processus de difluorométhylation étant terminé, le mélange réactionnel est refroidi à une température de 15 °C. Un dépôt de sels minéraux (fluorures et chlorures de sodium) que l'on voit se former est séparé à l'aide d'un entonnoir de Büchner et exprimé soigneusement. Le dépôt de sels est lavé à trois reprises par des portions de 40 ml d'éther éthylique, tandis que le filtrat aqueux de dioxanne est versé dans 800 ml d'eau. Le mélange obtenu d'eau et de filtrat aqueux de dioxanne est soumis, à trois reprises, à une extraction par des portions de 150 ml d'éther éthylique, en agitant ledit mélange dans un entonnoir de Büchner. Les extraits étherés dernièrement obtenus sont mélangés avec les extraits étherés, obtenus par lavage des sels minéraux. Le mélange d'extraits ainsi obtenu est deux fois traité par des portions de 100 ml de solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, et, ensuite, lavé par de l'eau jusqu'à réaction neutre et séché sur du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium étant séparé, on extrait l'éther par distillation et soumet le reste à une distillation sous vide.

Le rendement en produit désiré, l'o-difluorométhoxybenzaldéhyde, est de 23,6 g ce qui constitue 55 % du rendement théorique.

Ainsi, l'augmentation de la température de la réaction au dessus de la limite supérieure proposée provoque une réduction du rendement en produit désiré aussi bien qu'un affaiblissement de la qualité dudit produit.

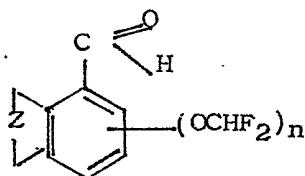
Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à ti-

tre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les éléments constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications 5 qui suivent.

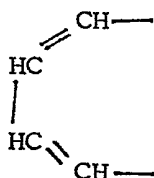
R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de préparation de dérivés difluorométhoxylés d'aldéhydes aromatiques de formule

5



dans laquelle Z représente deux atomes d'hydrogène
10 ou le groupe



15

et "n" est égal à 1 ou 2,
caractérisé en ce que l'on fait réagir les mono- ou dihydroxydérivés d'aldéhydes aromatiques avec le monochlorodifluorométhane dans un milieu aqueux à base de dioxanne à une température de 60-70 °C en présence d'hydroxyde de sodium utilisé
20 à raison de 6-10 moles par mole d'hydroxyaldéhyde pris initialement.

25

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir les mono-ou dihydroxydérivés d'aldéhydes aromatiques avec le monochlorodifluorométhane en présence du dihydrate d'hydrosulfite de sodium utilisé à raison de 0,3 - 0,4 mole par mole d'hydroxyaldéhyde pris initialement.