Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **7907749**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het bereiden van een fenoxycarbonzuurderivaat.**

(51) Int.Cl³.: C07C59/00, C07C69/66, C07D213/64, B01J31/02// C07C79/355, C07C121/75.

(71) Aanvrager: Ihara Chemical Industry Co., Ltd. te Tokio.

(74) Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

(21) Aanvrage Nr. 7907749.

(22) Ingediend 22 oktober 1979.

(32) Voorrang vanaf 1 november 1978.

(33) Land van voorrang: Japan (JP).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 135060/78 .

(23) - -

(61) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 6 mei 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aanvrager: Ihara Chemical Industry Co. Ltd., Tokio, Japan
Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van een fenoxycarbonzuurderivaat.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een fenoxycarbonzuurderivaat met formule 1, aangegeven op het formuleblad, waarbij R een radicaal is met formule 2 of 3, aangegeven op het formuleblad en X_1 een waterstofatoom, halogeenatoom, lagere alkylgroep, trifluormethylgroep, nitrogroep of cyanogroep is en

X_2 is een waterstofatoom, een halogeenatoom, een lagere alkylgroep, nitrogroep of cyaangroep,

R' is een radicaal met formule 4, 5, 6 of 7, aangegeven op het formuleblad en

R_1 en R_2 zijn gelijk of verschillend en wel een waterstofatoom of een lagere alkylgroep, waarbij een fenolverbinding met formule 8 in reactie wordt gebracht met een halogeenverbinding X-R', waarbij X een halogeenatoom is.

De fenoxycarbonzure derivaten die bereid worden volgens de werkwijze van de uitvinding zijn geschikt als chemicaliën die in de landbouw kunnen worden toegepast.

Het is bekend om fenoxycarbonzuurderivaten te bereiden door een fenolverbinding met formule 8, aangegeven op het formuleblad, waarbij R een radicaal voorstelt met formule 2 of 3 en X_1 een waterstofatoom, een halogeenatoom, een lagere alkylgroep, trifluormethylgroep, nitrogroep of cyanogroep en X_2 een waterstofatoom, halogeenatoom, lagere alkylgroep, nitrogroep of cyanogroep voorstelt in reactie te brengen met een halogeenatoom met formule X-R', waarbij R' een radicaal voorstelt met formule 4, 5, 6 of 7 aangegeven op het formuleblad en R_1 en R_2 respectievelijk een waterstofatoom of een lagere alkylgroep zijn en X een halogeenatoom is, in een oplosmiddel zoals ketonen, met name aceton, butanon en methylethylketon, een ether zoals tetrahydrofuran, diethylether, methylbutylether, ethyleenglycoldimethylether, dimethylformamide, dimethylaceetamide, dimethylsulfoxyde, benzeen, tolueen en hexaan, in aanwezigheid van een dehydrohalide middel van een alkalimetaalverbinding zoals natrium of kaliumverbinding of een aardalkalimetaalverbinding met name een calcium of magnesiumverbinding. Een dergelijke werkwijze is beschreven in de Japanse octrooiaanvragen 22432/1973, 125228/1976, 32730/1976 en 87173/1977.

Er wordt echter een ontrekking van halogeenwaterstof bewerkstelligd van de halogeenverbinding volgens deze werkwijze. Zodoende moet een grote hoeveelheid halogeenverbinding gebruikt worden en een grote hoeveelheid bijprodukten wordt zodoende verkregen hetgeen een lage opbrengst bewerkstelligt van de gewenste verbinding.

Daarom is nader onderzoek verricht aan de reactie ter verkrijging van een fenoxycarbonzuur derivaat met een hoge zuiverheid en een hoge opbrengst.

Een van de doelstellingen volgens de uitvinding is het verkrijgen van een werkwijze ter bereiding van een fenoxycarbonzuurderivaat met een hoge zuiverheid en met een hoge opbrengst waarbij nevenreacties worden voorkomen. De werkwijze volgens de uitvinding ter bereiding van de fenoxycarbonzuurderivaten, waarbij een fenolverbinding met formule 8 in reactie wordt gebracht met een halogeenverbinding met formule X-R' wordt hierdoor gekenmerkt dat de reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een base en in aanwezigheid van een quaternair ammoniumzout of een quaternair fosfoniumzout in een oplosmiddel.

De fenolverbindingen met formule 8, die toegepast worden bij de werkwijze volgens de uitvinding zijn verbindingen met algemene formule 9 of 10, aangegeven op het formuleblad, waarbij X_1 en X_2 gelijk of verschillend kunnen zijn met name een waterstofatoom, een halogeenatoom zoals chloor, broom, fluor, of jodium, een lagere alkylgroep zoals methyl, ethyl, i-propyl of t-butyl, trifluormethyl, nitro of een cyanogroep.

Geschikte fenolverbindingen met formule 8 zijn 4-fenoxyfenol, 4-(2-chloorfenoxy)fenol, 4-(4-chloorfenoxy)fenol, 4-(4-broomfenoxy)fenol, 4-(3-methylfenoxy)fenol, 4-(4-methylfenoxy)fenol, 4-(3-trifluormethylfenoxy)fenol, 4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol, 4-(2,5-dichloorfenoxy)fenol, 4-(3,4-dichloorfenoxy)fenol, 4-(3,5-dichloorfenoxy)fenol, 4-(4-chloor-3-methylfenoxy)fenol, 4-(4-chloor-2-methylfenoxy)fenol, 4-(2-broom-4-trifluormethylfenoxy)fenol, 4-(2-chloor-4-trifluormethylfenoxy)fenol, 4-(4-chloor-2-nitrofenoxy)fenol, 4-(4-chloor-2-cyanofenoxy)fenol, 4-(5-methyl-2-isopropylfenoxy)fenol, 4-(4-trifluormethyl-2-nitrofenoxy)fenol, 4-(2-cyano-4-trifluormethylfenoxy)fenol, 4-(4-cyano-2-nitrofenoxy)fenol, 4-(5-chloorpyridyl-2-oxy)fenol, 4-(5-broompyridyl-2-oxy)fenol, 4-(5-jodiumpyridyl-2-oxy)fenol, 4-(3,5-dichloorpyridyl-2-oxy)fenol, 4-(3,5-dibroompyridyl-2-oxy)fenol en 4-(3,5-dijodiumpyridyl-2-oxy)fenol.

De halogeenverbindingen die toegepast kunnen worden bij de werkwijze volgens de uitvinding zijn verbindingen X-R' waarbij R' een radicaal voorstelt zoals weergegeven door formule 4, 5, 6 of 7 aangegeven op het formuleblad en R_1 en R_2 respectievelijk een waterstofatoom, een lagere alkylgroep zoals methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl of i-butyl voorstellen en X een halogeenatoom is zoals chloor, broom of jodium.

Geschikte halogeenverbindingen met formule X-R' zijn 2-broompropaancarbonzuur, 2-chloorpropaancarbonzuur, methyl-2-broompropanoaat, ethyl-2-broompropanoaat, ethyl-2-chloorpropanoaat, propyl-2-broompropanoaat, propyl-2-chloorpropanoaat, butyl-2-broompropanoaat, butyl-2-chloorpropanoaat, 2-broombutaancarbonzuur, 2-chloorbutaancarbonzuur, methyl-2-broombutanoaat, methyl-2-chloorbutanoaat, propyl-2-broombutanoaat, propyl-2-chloorbutanoaat, butyl-2-broombutanoaat, butyl-2-chloorbutanoaat, 2-broompentaancarbonzuur, 2-chloorpentaancarbonzuur, methyl-2-broompentanoaat, methyl-2-chloorpentanoaat, ethyl-2-broompentanoaat, ethyl-2-chloorpentanoaat, propyl-2-broompentanoaat, propyl-2-chloorpentanoaat, butyl-2-broompentanoaat, butyl-2-chloorpentanoaat, 4-broompentaancarbonzuur, 4-chloorpentaancarbonzuur, methyl-4-broompentanoaat, methyl-4-chloorpentanoaat, ethyl-4-broompentanoaat, ethyl-4-chloorpentanoaat, propyl-4-broompentanoaat, propyl-4-chloorpentanoaat, butyl-4-broompentanoaat, butyl-4-chloorpentanoaat, 4-broomhexaancarbonzuur, 4-chloorhexaancarbonzuur, methyl-4-broomhexanoaat, methyl-4-chloorhexanoaat, ethyl-4-broomhexanoaat, ethyl-4-chloorhexanoaat, propyl-4-broomhexanoaat, propyl-4-chloorhexanoaat, butyl-4-broomhexanoaat, butyl-4-chloorhexanoaat, 4-broomheptaancarbonzuur, 4-chloorheptaancarbonzuur, methyl-4-broomheptanoaat, methyl-4-chloorheptanoaat, ethyl-4-broomheptanoaat, ethyl-4-chloorheptanoaat, propyl-4-chloorheptanoaat, butyl-4-broomheptanoaat, butyl-4-chloorheptanoaat, 4-broom-2-penteencarbonzuur, 4-chloor-2-penteencarbonzuur, methyl-4-broom-2-pentenoaat, methyl-4-chloor-2-pentenoaat, ethyl-4-broom-2-pentenoaat, ethyl-4-chloor-2-pentenoaat, propyl-4-broom-2-pentenoaat, propyl-4-chloor-2-pentenoaat, butyl-4-broom-2-pentenoaat, butyl-4-chloor-2-pentenoaat, 4-broom-2-hexeencarbonzuur, 4-chloor-2-hexeencarbonzuur, methyl-4-broom-2-hexenoaat, methyl-4-chloor-2-hexenoaat, ethyl-4-broom-2-hexenoaat, ethyl-4-chloor-2-hexenoaat, propyl-4-broom-2-hexenoaat, propyl-4-chloor-2-hexenoaat, butyl-4-broom-2-hexenoaat, butyl-4-chloor-2-hexenoaat, 4-broom-2-hepteencarbonzuur, 4-chloor-2-hepteencarbonzuur, methyl-4-broom-2-heptenoaat, methyl-4-chloor-2-heptenoaat, ethyl-4-broom-2-heptenoaat, ethyl-2-broombutanoaat, ethyl-2-chloorbutanoaat,

ethyl-4-chloor-2-heptenoaat, propyl-4-broom-2-heptenoaat, propyl-4-chloor-2-heptenoaat, butyl-4-broom-2-heptenoaat, butyl-4-chloor-2-heptenoaat, 4-chloor-3-methyl-2-buteencarbonzuur, 4-broom-3-ethyl-2-buteencarbonzuur, methyl-4-chloor-3-methyl-2-butenoaat en propyl-4-broom-3-methyl-2-butenoaat.

De quaternaire ammoniumzouten of de quaternaire fosfoniumzouten omvatten benzyltrialkylammoniumzouten, benzyltrialkylfosfoniumzouten, tetraalkylammoniumzouten, tetraalkylfosfoniumzouten, trifenylalkylfosfoniumzouten en trifenylbenzylfosfoniumzouten zoals benzyltriethylammoniumbromide, benzyltributylammoniumchloride, benzyltriamylammoniumchloride, benzyltrioctylammoniumchloride, trioctylmethylammoniumchloride, isobutyltributylammoniumbromide, hexadecyltributylfosfoniumbromide, tetrapropylammoniumbromide, tetrabutylammoniumchloride, tetraamylammoniumbromide, tetraamylammoniumchloride, tetrahexylammoniumbromide en tetrabutylfosfoniumchloride. Het verdient de voorkeur om de quaternaire ammoniumzouten of de quaternaire fosfoniumzouten te kiezen uit benzyltri-C_1-C_{16}-alkylammoniumzouten, tetra-C_1-C_{16}-alkylammoniumzouten, trifenylbenzylfosfoniumzouten, benzyltri-C_1-C_{16}-alkylfosfoniumzouten, tetra-C_1-C_{16}-alkylfosfoniumzouten en trifenyl-C_1-C_{16}-alkylfosfoniumzouten.

De alkalimetaalverbindingen of de aardalkalimetaalverbindingen die toegepast kunnen worden bij de werkwijze volgens de uitvinding zijn de basen zoals kaliumhydroxyde, kaliumcarbonaat, natriumhydroxyde, natriumcarbonaat, calciumhydroxyde en magnesiumoxyde. Het verdient de voorkeur om natriumcarbonaat (bicarbonaat) of kaliumcarbonaat (bicarbonaat) toe te passen.

Het is gewenst om een oplosmiddel toe te passen zodat de reactie gelijkmatig verloopt. Een oplosmiddel dat stabiel is ten opzichte van de alkalimetaalverbinding of de aardalkalimetaalverbinding verdient de voorkeur met name een niet polair oplosmiddel zoals een aromatische of alifatische koolwaterstof en aromatische of alifatische halokoolwaterstoffen.

De reactie volgens de uitvinding wordt uitgevoerd door de fenolverbinding met formule 8 te doen reageren met de halogeenverbinding met formule X-R' in aanwezigheid van het quaternaire ammoniumzout of het quaternaire fosfoniumzout en in aanwezigheid van een base van de alkalimetaalverbinding of de aardalkalimetaalverbinding in een oplosmiddel door het mengsel te verwarmen en te roeren.

Na de reactie wordt een oliefase afgescheiden uit het reactiemengsel door een fase-afscheiding en gewassen met een zuur en met water en gedestil-

leerd of onderworpen aan een herkristallisatie ter verkrijging van de gewenste verbinding van het fenoxycarbonzuurderivaat met formule 1 met een hoge zuiverheid en met een hoge opbrengst.

De halogeenverbinding met formule X-R' wordt gebruikt bij een molaire verhouding van 1,0 tot 1,5, bij voorkeur van 1,05 tot 1,1, gebaseerd op de fenolverbinding met formule 8.

Het quaternaire ammoniumzout of het quaternaire fosfoniumzout wordt gebruikt bij een molaire verhouding van 0,005 tot 0,05, bij voorkeur tussen 0,008 tot 0,015, berekend op de fenolverbinding met formule 8.

De base van de alkalimetaalverbinding of de aardalkalimetaalverbinding wordt gebruikt bij een molaire verhouding van 0,5 tot 1,5, gebaseerd op de fenolverbinding met formule 8, in een vorm van een waterige oplossing bij een gewenste concentratie. De reactietemperatuur is gelegen bij 50-90°C, bij voorkeur tussen 60 en 80°C. De reactietijd is afhankelijk van de reactietemperatuur en ligt gewoonlijk bij 4-8 uren.

Bij de reactie van de fenolverbinding met formule 8 en de halogeenverbinding X-R' wordt de dehydrohalogeenreactie van de halogeenverbinding zelf voorkomen om nevenreacties te voorkomen onder toepassing van ten minste een van de quaternaire ammoniumzouten en de quaternaire fosfoniumzouten zoals benzyltrialkylammoniumzouten, benzyltrialkylfosfoniumzouten, tetraalkylammomiumzouten, tetraalkylfosfoniumzouten, benzyltrifenylfosfoniumzouten, alkyltrifenylfosfoniumzouten, waarbij het fenoxycarbonzuurderivaat met formule 1, aangegeven op het formuleblad, verkregen kan worden met een hoge zuiverheid en met een goede opbrengst.

De werkwijze volgens de uitvinding maakt het mogelijk om het fenoxycarbonzuurderivaat te verkrijgen met een hoge zuiverheid, via een makkelijk uit te voeren werkwijze en met een goede opbrengst, waarbij nevenreacties aanmerkelijk kunnen worden verminderd.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, die niet als beperkend moeten worden opgevat.

Voorbeeld I

In een reactor wordt 100 ml chloorbenzeen en 100 ml water gedaan en vervolgens 95,3 g (0,375 mol) 4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol, 85,4 g (0,412 mol) ethyl-4-broom-2-pentenoaat 39,0 g (0,281 mol) kaliumcarbonaat en 1,1 g (0,00375 mol) tributylethylammoniumbromide. Het mengsel werd verwarmd onder

terugvloeikoeling gedurende 6 uren om de reactie te doen plaatshebben en de waterfase werd verwijderd en de organische fase werd gewassen met 5% zoutzuur en met water en vervolgens werd chloorbenzeen, ethyl-4-broom-2-pentenoaat en laag kokende bijprodukten afgedestilleerd bij 100°C onder een verlaagde druk van 0,02 tot 0,05 mm kwik ter verkrijging van 137,0 g ethyl-4-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat. De opbrengst was 96,0%.

Voorbeeld II

In een reactor werd 100 ml chloorbenzeen en 100 ml water gedaan en 95,3 g (0,375 mol) 4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol, 73,7 g (0,412 mol) 4-broom-2-pentenoaat, 78,0 g (0,56 mol) kaliumcarbonaat en 1,1 g (0,00375 mol) tributylethylammoniumbromide gedaan. Het mengsel werd gedurende 6 uren gekookt onder terugvloeikoeling onder roeren. Het reactiemengsel werd afgekoeld tot kamertemperatuur en geconcentreerd zoutzuur werd aan het reactiemengsel toegevoegd onder roeren zodat het mengsel zuur was. De waterige fase werd afgescheiden en de organische fase werd gewassen met water en chloorbenzeen werd afgedestilleerd bij 100°C onder verlaagde druk van 0,02-0,05 mm kwik ter verkrijging van 4-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]-2-penteenzuur. De opbrengst was 91,2%.

Vergelijkend voorbeeld 1

De werkwijze die beschreven is in voorbeeld I werd herhaald behalve dat tributylethylammoniumbromide niet in het mengsel werd verwerkt, het mengsel onder terugvloeikoeling gekookt werd onder roeren gedurende 6 uren en het reactiemengsel afgekoeld werd tot kamertemperatuur en 15,0 g (0,375 mol) natriumhydroxyde werd toegevoegd en het mengsel verder werd geroerd gedurende 30 minuten en het mengsel

verder werd behandeld ter verkrijging van 44,5 g ethyl-4-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat. De opbrengst bedroeg 31,2%.

Vergelijkend voorbeeld 2

In een reactor werd 100 ml ethanol gedaan en 95,3 g (0,375 mol) 4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol, 85,4 g (0,412 mol) ethyl-4-broom-2-pentenoaat en 39,0g (0,281 mol) kaliumcarbonaat. Het mengsel werd gekookt onder terugvloeikoeling onder roeren gedurende 6 uren om de reactie te laten plaats hebben. Ethanol werd afgedestilleerd in 100 ml chloorbenzeen en 100 ml water werd toegevoegd en het mengsel werd geroerd bij kamertemperatuur gedurende 30 mi-

nuten. De waterige fase werd afgescheiden en de organische laag gewassen met 50% zoutzuur en met water en vervolgens werd chloorbenzeen, ethyl-4-broom-2-pentenoaat en de laag kokende bijprodukten afgedestilleerd onder verlaagde druk ter verkrijging van 10,47 g ethyl-4-[4-(4-trifluormethylfenoxy) fenoxy]-2-pentenoaat. De opbrengst bedroeg 73,5%.

Voorbeelden III-XXXIX

De werkwijze die aangegeven is in voorbeeld I werd herhaald behalve dat de fenolverbindingen en de halogeenverbindingen gebruikt werden die aangegeven zijn in tabel A in plaats van 4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol en ethyl-4-broom-2-pentenoaat. De hierbij verkregen resultaten zijn aangegeven in tabel B.

(Tabel A en B zie pagina's 8-12)

Voorbeelden XXXVIII-XLVIII

De werkwijze die beschreven is in voorbeeld I werd herhaald behalve dat tributylethylammoniumbromide werd vervangen door andere quaternaire ammoniumzouten of fosfoniumzouten zoals vermeld in tabel C waarbij ethyl-4-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat werd verkregen.

De hierbij verkregen resultaten zijn vermeld in tabel C.

Tabel C

voorbeeld	quaternair zout	opbrengst (%)
XXXVIII	benzyltrimethylammoniumchloride	93,5
XXXIX	benzyltriethylammoniumbromide	95,2
XL	benzyltrioctylammoniumchloride	94,1
XLI	benzyltrifenylfosfoniumchloride	94,7
XLII	tetraethylammoniumbromide	94,5
XLIII	tetrabutylammoniumbromide	94,5
XLIV	tetrahexylammoniumbromide	93,2
XLV	trioctylmethylammoniumchloride	94,1
XLVI	tetrabutylfosfoniumbromide	95,0
XLVII	methyltrifenylfosfoniumbromide	94,7
XLVIII	butyltrifenylfosfoniumbromide	94,3

Tabel A

voorbeeld	uitgangsmateriaal	
	fenolverbinding	halogeenverbinding
III	4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol	ethyl-4-broom-2-pentenoaat
IV	4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol	4-broom-2-penteencarbonzuur
V	4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol	2-broompropaancarbonzuur
VI	4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol	ethyl-4-chloorpentanoaat
VII	4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol	ethyl-4-broom-2-heptenoaat
VIII	4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol	octyl-4-broom-2-pentenoaat
IX	4-(3-trifluormethylfenoxy)fenol	ethyl-4-broom-2-pentenoaat
X	4-(2-chloor-4-trifluormethyl-fenoxy)fenol	4-chloor-2-penteencarbonzuur
XI	4-(2-nitro-4-trifluormethyl-fenoxy)fenol	ethyl-4-broom-2-pentenoaat
XII	4-(2-broom-4-trifluormethyl-fenoxy)fenol	ethyl-4-broom-2-pentenoaat
XIII	4-fenoxyfenol	4-broom-2-penteencarbonzuur
XIV	4-(2-chloorfenoxy)fenol	butyl-4-broom-2-pentenoaat
XV	4-(4-cyanofenoxy)fenol	ethyl-4-broom-2-pentenoaat
XVI	4-(2,4-dichloorfenoxy)fenol	ethyl-2-chloorpropanoaat
XVII	4-(2-nitro-4-chloorfenoxy)fenol	isopropyl-2-broompropanoaat
XVIII	4-(2-chloor-4-nitrofenoxy)fenol	ethyl-2-broomacetaat
XIX	4-(2-nitro-4-chloorfenoxy)fenol	ethyl-4-broom-2-butenoaat
XX	4-(4-nitrofenoxy)fenol	ethyl-2-broombutanoaat
XXI	4-(4-broomfenoxy)fenol	isopropyl-4-broom-2-pentenoaat
XXII	4-(3,5-dichloorpyridyl-2-oxy) fenol	ethyl-2-broompropanoaat
XXIII	4-(3,5-dichloorpyridyl-2-oxy) fenol	butyl-4-broom-2-pentenoaat
XXIV	4-(5-nitropyridyl-2-oxy)fenol	ethyl-2-broompropanoaat
XXV	4-(5-nitropyridyl-2-oxy)fenol	ethyl-4-broom-2-pentenoaat
XXVI	4-fenoxyfenol	methyl-4-chloor-3-methyl-2-butenoaat
XXVII	4-(4-chloorfenoxy)fenol	isopropyl-4-broom-3-methyl-2-butenoaat

Tabel A (vervolg)

voorbeeld	uitgangsmateriaal	
	fenolverbinding	halogeenverbinding
XXVIII	4-(5-methyl-2-isopropylfenoxy) fenol	2-chloorpropaancarbonzuur
XXIX	4-(3-methylfenoxy)fenol	2-chloorpropaancarbonzuur
XXX	4-(4-chloor-3-methylfenoxy) fenol	2-chloorpropaancarbonzuur
XXXI	4-(4-trifluormethylfenoxy)fenol	isobutyl-2-broompropanoaat
XXXII	4-(2-broom-4-trifluormethyl-fenoxy)fenol	ethyl-2-broompropanoaat
XXXIII	4-(5-broompyridyl-2-oxy)fenol	2-chloorazijnzuur
XXXIV	4-(3,5-dibroompyridyl-2-oxy) fenol	2-broompropaancarbonzuur
XXXV	4-(3,5-dichloorpyridyl-2-oxy) fenol	methyl-2-chlooracetaat
XXXVI	4-(5-chloorpyridyl-2-oxy)fenol	methyl-2-broompropanoaat
XXXVII	4-(3,5-dijodiumpyridyl-2-oxy) fenol	ethyl-2-broompropanoaat

Tabel B

voorbeeld	fenoxycarbonzuur derivaat	fysische eigenschap	opbrengst (%)
III	ethyl-4-[4-(4-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5195	96,0
IV	4-[4-(4-trifluormethylfenoxy) fenoxy]-2-penteencarbonzuur	n_D^{20} 1,5119	91,2
V	2-[4-(4-trifluormethylfenoxy) fenoxy] propaancarbonzuur	136-138°C (S)*	90,5
VI	ethyl-4-[4-(4-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy]pentanoaat	n_D^{20} 1,5080	94,5
VII	ethyl-4-[4-(4-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy]pentanoaat	n_D^{20} 1,5103	95,0
VIII	octyl-4-[4-(4-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5045	96,5
IX	ethyl-4-[4-(3-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5155	96,0
X	4-[4-(2-chloor-4-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy]-2-penteencarbon-zuur	88-89°C (S)*	87,3
XI	ethyl-4-[4-(2-nitro-4-trifluor-methylfenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5343	95,6
XII	ethyl-4-[4-(2-broom-4-trifluor-methylfenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5341	96,0
XIII	4-(4-fenoxyfenoxy)-2-pentenoaat	113-114°C (S)*	94,7
XIV	butyl-4-[4-(2-chloorfenoxy) fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5547	95,1
XV	ethyl-4-[4-(4-cyanofenoxy) fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5625	93,7
XVI	ethyl-2-[4-(2,4-dichloorfenoxy) fenoxy] propanoaat	n_D^{20} 1,5601	90,0
XVII	isopropyl-2-[4-(2-nitro-4-chloor-fenoxy)fenoxy] propanoaat	n_D^{20} 1,5605	97,1

Tabel B (vervolg)

voorbeeld	fenoxycarbonzuur-derivaat	fysische + eigenschap	opbrengst (%)
XVIII	ethyl-2-[4-(2-chloor-4-nitro-fenoxy)fenoxy]acetaat	92-95°C (S)*	97,0
XIX	ethyl-4-[4-(2-nitro-4-chloor-fenoxy)fenoxy]-2-butenoaat	n_D^{20} 1,5790	97,5
XX	ethyl-2-[2-(4-nitrofenoxy) fenoxy] butanoaat	n_D^{20} 1,5701	94,3
XXI	isopropyl-4-[4-(4-broomfenoxy) fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5724	95,0
XXII	ethyl-2-[4-(3,5-dichloorpyridyl-2-oxy)fenoxy]propanoaat	n_D^{20} 1,5603	90,2
XXIII	butyl-4-[4-(3,5-dichloorpyridyl-2-oxy)fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5565	92,7
XXIV	ethyl-2-[4-(5-nitropyridyl-2-oxy)fenoxy]propanoaat	n_D^{20} 1,5557	91,3
XXV	ethyl-4-[4-(5-nitropyridyl-2-oxy)fenoxy]-2-pentenoaat	n_D^{20} 1,5684	89,2
XXVI	methyl-4-(4-fenoxyfenoxy)-3-methyl-2-butenoaat	55-56°C (S)*	91,0
XXVII	isoprpyl-4-[4-(4-chloorfenoxy) fenoxy]-3-methyl-2-butenoaat	49-50°C (S)*	98,0
XXVIII	2-[4-(5-methyl-2-isopropylfenoxy) fenoxy]propaancarbonzuur	91-92°C (S)*	91,1
XXIX	2-[4-(3-methylfenoxy)fenoxy] propaancarbonzuur	78-79°C (S)*	92,5
XXX	2-[4-(4-chloor-3-methylfenoxy) fenoxy]propaancarbonzuur	128-129°C (S)*	90,5
XXXI	isobutyl-2-[4-(4-trifluormethyl-fenoxy)fenoxy]propanoaat	55-57°C (S)*	90,8
XXXII	ethyl-2-[4-(2-broom-4-trifluor-methylfenoxy)fenoxy] propanoaat	n_D^{20} 1,5541	91,1

Tabel B (vervolg)

voorbeeld	fenoxycarbonzuur-derivaat	fysische eigenschap	opbrengst (%)
XXXIII	2-[4-(5-broompyridyl-2-oxy) fenoxy] azijnzuur	130-132°C (S)*	93,1
XXXIV	2-[4-(3,5-dibroompyridyl-2-oxy) fenoxy] propaancarbonzuur	68-70°C (S)*	90,3
XXXV	methyl-2-[4-(3,5-dichloorpyridyl-2-oxy)fenoxy]acetaat	52-54°C (S)*	93,7
XXXVI	methyl-2-[4-(5-chloorpyridyl-2-oxy)fenoxy]propanoaat	88-90°C (S)*	92,0
XXXVII	ethyl-2-[4-(3,5-dijodiumpyridyl-2-oxy)fenoxy]propanoaat	85-87°C (S)*	90,0

Opmerking (S) = smeltpunt.

Voorbeelden XLIX-LVI

De werkwijze die beschreven is in voorbeeld I werd herhaald behalve dat chloorbenzeen vervangen werd door een ander niet polair oplosmiddel zoals vermeld in tabel D, waarbij ethyl-4-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat werd verkregen. De hierbij verkregen resultaten zijn samengevat in tabel D.

Tabel D

voorbeeld	oplosmiddel	opbrengst (%)
IL	benzeen	95,0
L	tolueen	95,1
LI	xyleen	94,7
LII	dichloorbenzeen	94,5
LIII	chloroform	94,0
LIV	tetrachloorkoolstof	94,1
LV	n-hexaan	94,0
LVI	cyclohexaan	93,7

Voorbeeld LVII

De werkwijze die beschreven is in voorbeeld I werd herhaald door toepassing van 67,0 g(0,412 mol) ethyl-4-chloor-2-pentenoaat in plaats van85,4 g (0,412 mol) ethyl-4-broom-2-pentenoaat, waardoor ethyl-4-[4-(4-trifluormethylfenoxy)fenoxy]-2-pentenoaat werd verkregen. De opbrengst bedroeg 83,4%.

-CONCLUSIES-

-CONCLUSIES-

1. Werkwijze voor het bereiden van een fenoxycarbonzuurderivaat met formule 1, aangegeven op het formuleblad, waarbij R een radicaal is met formule 2 of 3, aangegeven op het formuleblad, en

X_1 een waterstofatoom, een halogeenatoom, lagere alkylgroep, trifluormethylgroep, nitrogroep of cyanogroep is en

X_2 is een waterstofatoom, een halogeenatoom, een lagere alkylgroep, nitrogroep of cyanogroep,

R' is een radicaal met formule 4, 5, 6 of 7, aangegeven op het formuleblad, en

R_1 en R_2 zijn gelijk of verschillend en wel een waterstofatoom of een lagere alkylgroep,

waarbij een fenolverbinding met formule 8 in reactie wordt gebracht met een halogeenverbinding X-R', waarbij X een halogeenatoom is, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een base en in aanwezigheid van een quaternair ammoniumzout of een quaternair fosfoniumzout in een oplosmiddel

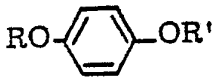
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een quaternair ammoniumzout of een quaternair fosfoniumzout in een niet polair oplosmiddel.

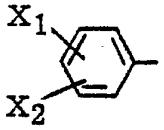
3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat het quaternaire ammoniumzout of het quaternaire fosfoniumzout gekozen wordt uit benzyltrialkylammoniumzouten, benzyltrialkylfosfoniumzouten, tetraalkylammoniumzouten, tetraalkylfosfoniumzouten, trifenylalkylfosfoniumzouten en trifenylbenzylfosfoniumzouten en het quaternaire ammoniumzout of het quaternaire fosfoniumzout toegepast wordt in een molaire hoeveelheid van 0,005 tot 0,05 berekend op de fenolverbinding met formule 8.

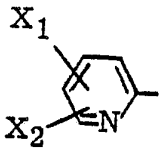
4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat de base een alkalimetaalverbinding of een aardalkalimetaalverbinding is en de base toegepast wordt in een molaire verhouding van 0,5 tot 1,5 berekend op de fenolverbinding met formule 8.

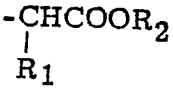
5. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd in een oplosmiddel bij een temperatuur van 50-90°C.

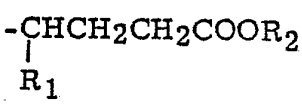
-FORMULEBLAD-

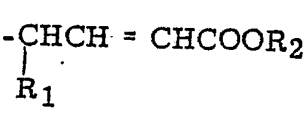
1. 

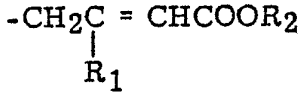
2. 

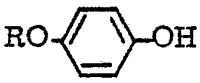
3. 

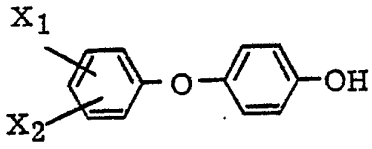
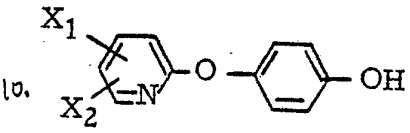
4. 

5. 

6. 

7. 

8. 

9. 

10.