

Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 0152 537

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 43/29

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C/ 223 103
(31) P2932093.2

(22) 05.08.80
(32) 08.08.79

(44) 02.12.81
(33) DE

(71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, 5090 LEVERKUSEN; DE;
(72) LUCHS, RAINER, DR.; MAURER, FRITZ, DR.; PRIESNITZ, UWE, DR.; RIEBEL, HANS-J., DR.; DE;
(73) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, 5090 LEVERKUSEN; DE;
(74) INTERNATIONALES PATENTBURO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 4-FLUOR-3-PHENOXY-TOLUOL

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 4-Fluor-3-phenoxy-toluol, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man 3-Brom-4-fluor-toluol mit einem Alkali- oder Erdalkaliphenolat gegebenenfalls in Gegenwart eines Hilfsstoffes aus der Reihe der Alkali- und Erdalkalicarbonate und in Gegenwart von Kupfer oder einer Kupferverbindung als Katalysator sowie in Gegenwart von Isochinolin als Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C umsetzt.

Berlin, den 28. 11. 1980

AP C 07 C/ 223 103

57 759 12

-1-

Verfahren zur Herstellung von 4-Fluor-3-phenoxy-toluol

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 4-Fluor-3-phenoxy-toluol.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bei der Reaktion von Fluorbenzol-derivaten, welche neben Fluor weitere Halogensubstituenten, wie z. B. Chlor oder Brom, enthalten, mit Alkoholaten oder Phenolaten Fluor eher als andere Halogene substituiert wird.

So entsteht z. B. aus 4-Fluor-chlorbenzol und Kaliumphenolat 4-Chlor-diphenylether als Hauptprodukt (vergleiche DE-OS 2 619 489). Die Reaktion von Chlorpentafluorbenzol mit Natriumpentafluorphenolat führt zu einem Isomerenmisch aus 4-Chlor-nonafluor-diphenylether und 2-Chlor-nonafluor-diphenylether (vergleiche US-PS 3 637 866). Brom-2,3,4,6-tetrafluorbenzol reagiert mit Natriummethylat zu einem Isomerenmisch von Brom-trifluor-methoxybenzolen (vergleiche J. Chem. Soc., Perkin II, 1978, 137 bis 141).

Es ist weiter bekannt, daß Diarylether aus Halogenaromaten und Hydroxyaromaten in Gegenwart von Kupfer oder Kupferverbindungen als Katalysatoren hergestellt werden können, wobei jedoch kupferkatalysierte Enthalogenisierung in jedem Fall als Nebenreaktion zu beobachten ist (vergleiche J. Chem. Soc., 1965, 4953).

- 2 -

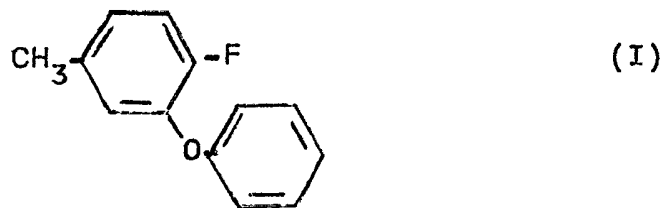
Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von 4-Fluor-3-phenoxy-toluol zu entwickeln.

Es wurde nun gefunden, daß man 4-Fluor-3-phenoxy-toluol der Formel I



in guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhält, wenn man 3-Brom-4-fluor-toluol der Formel II

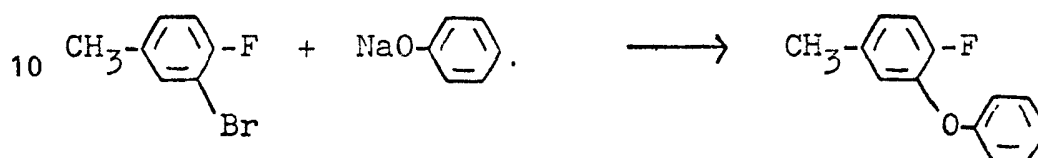


mit einem Erdalkali- oder Erdalkaliphenolat gegebenenfalls in Gegenwart eines Hilfsstoffes aus der Reihe der Alkali- und Erdalkalicarbonate und in Gegenwart von Kupfer oder einer Kupferverbindung als Katalysator sowie in Gegenwart von Isochinolin als Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C umgesetzt.

Es ist als überraschend anzusehen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren praktisch nur 4-Fluor-3-phenoxy-

toluol aus 3-Brom-4-fluor-toluol entsteht, da nach dem Stand der Technik eher eine Substitution des Fluors unter Bildung von 3-Brom-4-phenoxy-toluol zu erwarten war. Ebenso ist es überraschend, daß eine Entbromierung zu
5 4-Fluor-toluol in weit geringerem Maße als bei der Durchführung der Reaktion nach literaturbekannten Methoden eintritt.

Die erfindungsgemäße Reaktion kann durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Das als Ausgangsverbindung zu verwendende 3-Brom-4-fluor-toluol ist bekannt (vergleiche Canad. Journ. Chem. 38 (1960), 2441-2449).

Alkali- oder Erdalkaliphenolate, welche als Ausgangs-
15 stoffe verwendet werden können, sind z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumphenolat. Natriumphenolat wird als Ausgangsverbindung bevorzugt. Hilfsstoffe aus der Reihe der Alkali- und Erdalkali-carbonate sind z.B. Kalium- und Magnesiumcarbonat. Diese Hilfsstoffe werden vorzugs-
20 weise dann verwendet, wenn als Ausgangsverbindung Natriumphenolat eingesetzt wird.

Als Katalysatoren werden Kupfer oder Kupferverbindungen verschiedener Oxidationsstufen verwendet. Beispielsweise seien Kupfer, Kupfer(I)oxid, Kupfer(I)chlorid und Kupfer(I)bromid genannt. Vorzugsweise wird Kupfer(I)-
5 oxid verwendet.

Die Reaktionstemperatur wird zwischen 100 und 200°C, vorzugsweise zu Beginn der Umsetzung bei 100 bis 120°C, dann bis Ende der Umsetzung bei 140 bis 180°C gehalten.

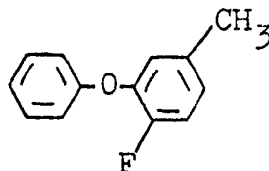
Auf 1 Mol 3-Brom-4-fluor-toluol setzt man 1 bis 1,5 Mol, vorzugsweise 1 bis 1,2 Mol Phenolat, 0,75 bis 2 Mol, vorzugsweise 0,9 bis 1,5 Mol eines Hilfsstoffes aus der Reihe
10 der Alkali- und Erdalkalicarbonate, 1 bis 50 g Kupfer-Katalysator und 150 bis 1500 ml Isochinolin ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsge-
15 mäßigen Verfahrens wird 3-Brom-4-fluor-toluol zusammen mit dem Kupfer-Katalysator in Isochinolin vorgelegt und diese Mischung auf 100 bis 120°C erhitzt. Dann gibt man dazu den Hilfsstoff und das Phenolat und erhöht die Innentemperatur auf etwa 160°C. Bei dieser Temperatur wird das
20 Reaktionsgemisch bis zum Reaktionsende gerührt. Die Aufarbeitung kann auf übliche Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann man nach Abkühlen und Filtrieren das Filtrat in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Cyclohexan, aufnehmen, die Lösung mit Salzsäure
25 und Wasser waschen, trocknen, filtrieren und das Lösungsmittel abdestillieren. Das zurückbleibende Rohprodukt kann durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Zur Charakterisierung dient der Siedepunkt.

4-Fluor-3-phenoxy-toluol kann durch Umsetzung mit
N-Brom-succinimid in Gegenwart eines Radikalstarters,
wie z.B. Azodiisobutyronitril, gegebenenfalls unter
Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetra-
5 chlorkohlenstoff, bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C
in 4-Fluor-3-phenoxy-benzylbromid umgewandelt werden.
Diese Verbindung ist als Zwischenprodukt für Pestizide
bekannt (vergleiche DE-OS 2 709 264).

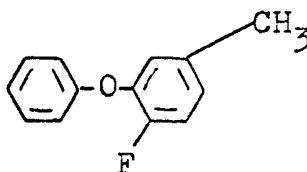
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:



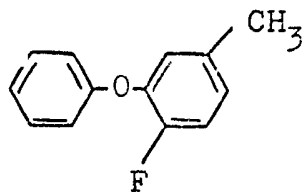
Zu einer Suspension von 189 g (1 Mol) 3-Brom-4-fluor-
toluol und 50 g Kupfer(I)oxid in 250 ml Isochinolin wird
5 bei 110°C ein Gemisch von 84,3 g Magnesiumcarbonat
(4 MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4 H₂O) und 128 g (1,1 Mol) Natrium-
phenolat gegeben. Dann wird die Reaktionstemperatur auf
160°C gesteigert, und es wird 15 Stunden bei dieser Tem-
peratur nachgerührt. Danach wird abgekühlt und das Reak-
10 tionsgemisch wird filtriert. Das Filtrat wird in Cyclo-
hexan aufgenommen. Die Cyclohexan-Lösung wird mit Salz-
säure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrock-
net und dann eingeeengt. Nach dem Destillieren erhält
man 170 g (84,1% der Theorie) 4-Fluor-3-phenoxy-toluol
15 in Form eines hellgelben Öls vom Siedepunkt 105°C/ 6 mbar.

Beispiel 2:



Verwendet man an Stelle von Magnesiumcarbonat 139 g (1 Mol)
Kaliumcarbonat, so erhält man nach der gleichen Methode
wie unter Beispiel 1 beschrieben 140 g (70% der Theorie)
20 4-Fluor-3-phenoxy-toluol.

Beispiel 3:



Verfährt man wie in Beispiel 1 und arbeitet das Reak-
tionsgemisch durch wiederholte fraktionierte Destilla-
5 tion auf, erhält man 141 g (70% der Theorie) in Form
eines hellgelben Öls vom Siedepunkt 105°C/6 mbar.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Fluor-3-phenoxy-toluol
der Formel I



- 5 dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Brom-4-fluor-toluol
der Formel II



- 10 mit einem Alkali- oder Erdalkaliphenolat gegebenenfalls
in Gegenwart eines Hilfsstoffes aus der Reihe der Alkali-
und Erdalkalicarbonate und in Gegenwart von Kupfer
oder einer Kupferverbindung als Katalysator sowie in
Gegenwart von Isochinolin als Verdünnungsmittel bei
Temperaturen zwischen 100 und 200°C umgesetzt.