



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 901**

51 Int. Cl.:  
**C07C 43/29** (2006.01)  
**C07C 41/16** (2006.01)  
**C07C 41/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05850924 .1**  
96 Fecha de presentación : **29.11.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1868978**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

54 Título: **Nuevo 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno y procedimiento para la preparación del mismo.**

30 Prioridad: **31.03.2005 IN DE0798/05**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.03.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.03.2011**

73 Titular/es: **COUNCIL OF SCIENTIFIC AND  
INDUSTRIAL RESEARCH  
Rafi Marg  
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es: **Wadgaonkar, Prakash Purushottam y  
More, Arvind Sudhakar**

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 354 901 T3

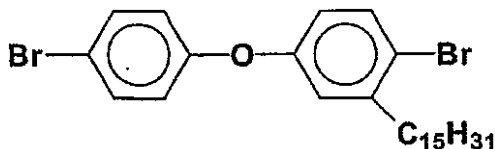
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

## ÁMBITO DE LA INVENCION

5 [0001] Esta invención se refiere a un nuevo 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno y a un procedimiento para la preparación del mismo.

[0002] Más en particular, la presente invención se refiere a un nuevo fenoxicompuesto bromado de fórmula (I)



Fórmula (1)

y a un procedimiento para la preparación del mismo. Aún más en particular, la presente invención se refiere a la síntesis del compuesto de fórmula (1) partiendo de Líquido de la Cáscara de Marañón (CNSL), que es un material que constituye un recurso renovable.

## 15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION:

[0003] El líquido de la cáscara de marañón (CNSL) es un material que constituye un recurso renovable, es barato y está disponible comercialmente y es útil en varios sectores de la química industrial tales como el de la producción de plásticos. El CNSL de calidad técnica comprende una importante proporción (típicamente de en torno a un 80% en peso) de un material que se vende comercialmente con el nombre comercial de CARDANOL y comprende una mezcla de 3-(pentadec-8-enil)fenol, 3-(pentadec-8,11-dienil)fenol y 3-(pentadec-8,11,14-trienil)fenol. Los constituyentes secundarios incluyen aproximadamente un 18% en peso de un material que también se vende por separado con el nombre comercial de CARDOL, que es una mezcla de los correspondientes resorcinolos 5-sustituídos y aproximadamente un 2% en peso de 2-metilcardol, que es una mezcla de los correspondientes resorcinolos 2-metil-5-sustituídos y otros materiales.

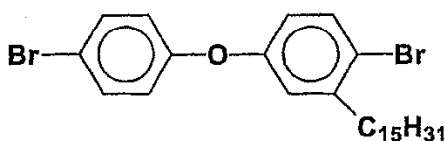
25 [0004] El nivel de interés en desarrollar nuevos fenoxicompuestos dibromados se deriva del hecho de que estos compuestos bromados pueden ser usados como precursores de monómeros difuncionales o como monómeros difuncionales en sí mismos, y por consiguiente como polímeros. Estos compuestos son útiles como materiales de partida para la síntesis de una variedad de éteres difenílicos 4,4'-disustituídos tales como diyoduros, diaminas, ácidos dicarboxílicos, difenoles, ácidos diborónicos/ésteres diborónicos, etc. empleando transformaciones orgánicas conocidas. Estos éteres difenílicos 4,4'-disustituídos son monómeros de condensación (difuncionales) que son útiles para la producción de polímeros de altas prestaciones empleando polimerizaciones catalizadas por metal tales como la policondensación de Suzuki, la policondensación catalizada por Ni o la policondensación catalizada por Zn. Los mismos pueden también ser polimerizados usando CO y varios nucleófilos (como p. ej. diaminas, diacilhidrazidas, difenoles, aminofenoles, etc.) en presencia de catalizadores de paladio para producir los correspondientes productos de alta masa molecular.

35 [0005] Es perfectamente sabido en el estado de la técnica que la incorporación de una cadena alquílica larga en la cadena principal del polímero le imparte procesabilidad al polímero. Las propiedades mejoradas que proporcionan pueden ser beneficiosas para una extensa gama de aplicaciones que persiguen unas mejores prestaciones con una procesabilidad mejorada. Es por consiguiente de gran interés e importancia sintetizar nuevos fenoxicompuestos bromados con radical alquilo en su estructura, más en particular a partir de CNSL, que puede adquirirse fácilmente en el mercado y es un material que constituye un recurso renovable. La EP 0 446 720 A da a conocer éteres fenílicos 4,4'-disustituídos, como p. ej. 4,4'-dibromo-2-isopropildifeniléter, que son monómeros que son útiles industrialmente para la producción de polímeros de altas prestaciones.

40 [0006] No está disponible estado de la técnica alguno para la preparación de 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno, y los inventores de la presente invención están aquí describiendo por primera vez dicho compuesto y su preparación usando CNSL.

## 45 OBJETOS DE LA INVENCION

[0007] El objeto principal de la presente invención es el de aportar 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno de fórmula (1)



Fórmula (1)

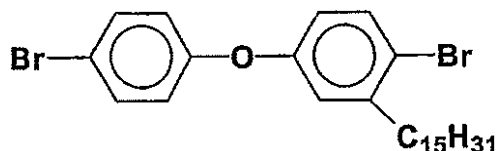
55 [0008] Otro objeto de la invención es el de aportar una clase de nuevos bromofenoxicompuestos partiendo de

CNSL que es renovable y se da de manera natural, aportando con ello un proceso para la preparación de dicho compuesto.

#### BREVE EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

5 [0009] La presente invención aporta un nuevo fenoxicompuesto bromado que se obtiene partiendo de un material que constituye un recurso renovable y se da de manera natural, tal como el CNSL, que es útil en la preparación de una variedad de éteres difenólicos 4,4'-disustituidos que pueden ser utilizados como precursores de monómeros difuncionales o bien como monómeros en sí mismos para la síntesis de polímeros.

10 [0010] En consecuencia, la presente invención aporta un nuevo 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno que tiene la fórmula 1



15 Fórmula 1

[0011] La presente invención aporta además un proceso que es para la preparación de 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno de fórmula 1 y comprende los pasos de hacer que 3-pentadecilfenol reaccione con un hidróxido metálico en presencia de una mezcla de solventes que consta de solvente polar de alto punto de ebullición y un solvente de hidrocarburo aromático, a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas de 120 - 150°C por espacio de al menos 7 horas, eliminar el solvente de hidrocarburo aromático por un método conocido, tratar la mezcla de reacción anteriormente mencionada con halobenceno en presencia de Cu en polvo, a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas de 120 - 150°C por espacio de al menos 8 horas, eliminar el solvente polar de alto punto de ebullición y la sal de Cu por un método conocido, someter al filtrado a extracción en un solvente orgánico, lavar el susodicho extracto de solvente con agua para así obtener una solución que contiene 1-pentadecil-3-fenoxibenceno, eliminar el solvente y purificar el 1-pentadecil-3-fenoxibenceno crudo resultante por un método conocido, bromar el susodicho 1-pentadecil-3-fenoxibenceno en la oscuridad con un agente bromante en un solvente de hidrocarburo halogenado, a una temperatura de menos de 5°C, calentar la susodicha mezcla de reacción a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas de 30 - 40°C, dejar que continúe la reacción por espacio de al menos 12 h, eliminar el exceso de bromo por un método conocido y someter a la mezcla de reacción a extracción en hidrocarburo halogenado efectuando a continuación un lavado con agua, eliminar el solvente y purificar adicionalmente el producto resultante por un método conocido para así obtener el deseado 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno en forma pura.

35 [0012] En una realización de la presente invención el hidróxido metálico que se usa es un hidróxido de metal alcalino seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de hidróxido potásico e hidróxido sódico.

[0013] En aún otra realización el solvente de hidrocarburo aromático que se usa es tolueno.

[0014] En aún otra realización el solvente polar de alto punto de ebullición que se usa es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida.

40 [0015] En aún otra realización el agente bromante que se usa es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de Br<sub>2</sub>, dibromodimetilhidantoína y bromo generado *in situ* empleando HBr junto con un agente oxidante seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH y NaBrO<sub>3</sub>.

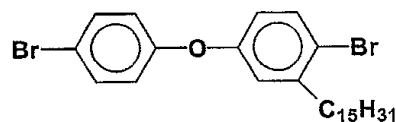
[0016] En aún otra realización la temperatura que se usa para la reacción de bromado está situada dentro de la gama de temperaturas de -5 a 0°C.

[0017] En aún otra realización el hidrocarburo halogenado que se usa es diclorometano.

45 [0018] En aún otra realización el 3-pentadecilfenol es obtenido a partir de CNSL disponible comercialmente por métodos convencionales conocidos en la técnica.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION:

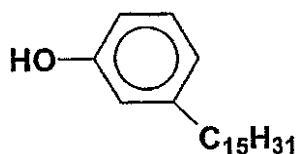
50 [0019] La presente invención se refiere al nuevo 1-bromo-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno que es útil para la preparación de una variedad de monómeros de éter difenólico 4,4'-disustituido y polímeros de los mismos. El compuesto de la invención es de fórmula (1).



55 Fórmula (1)

**[0020]** El compuesto de fórmula (1), es decir el 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno, se prepara haciendo que primeramente 3-pentadecilfenol de fórmula (2)

5



Fórmula (2)

reaccione con halobenceno.

10 **[0021]** El primer paso del proceso de la invención comprende la reacción de 3-pentadecilfenol con halobenceno en presencia de hidróxido metálico y Cu como catalizador para así obtener el correspondiente 1-pentadecil-3-fenoxibenceno; bajo la clásica reacción de eterificación de Ullmann. La típica reacción de eterificación de Ullmann usa Cu en polvo/sales de Cu como catalizador (Ullmann, F. Chem. Ber., 1904, 37, 853; Lindley, J. Tetrahedron, 1984, 40, 1433). Hay otros varios reactivos disponibles para la reacción de eterificación de Ullmann, tal como cuando la misma se hace usando Pd (DBA)<sub>2</sub>/dppf (Tett. Lett., 1977, 38, 8005), Pd(OAc)<sub>2</sub>/arildialquilfosfinas como ligando (J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 4369), (CuOTf)<sub>2</sub>.PhH/EtOAc/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ArCOOH (J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 10539), CuI/ N,N-dimetilglicina, sal de HCl/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Org. Lett., 2003, 5, 3799), Cu-cl/ CS<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2,2,6,6-tetrametilheptano-3,5-diona (Org. Lett., 2002, 4, 1623), base de fosfaceno P<sub>4</sub>-t-Bu/CuBr (Chem. Commun., 1998, 2091), CuI/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/aleación de Ni-Al de Raney (Synlett, 2003, 13, 2071), CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O/ K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> etc.

20 **[0022]** En el primer paso del proceso de preparación de 1-pentadecil-3-fenoxibenceno en la invención, los hidróxidos metálicos que se empleen pueden ser cualquier hidróxido metálico que sea capaz de formar sal metálica con el radical hidroxilo del fenol sustituido. Son hidróxidos metálicos ilustrativos el hidróxido potásico, el hidróxido sódico o compuestos similares. El catalizador que se emplea en la reacción de eterificación de la invención es preferiblemente sales de Cu.

25 **[0023]** En la presente invención, el procedimiento de preparación de 1-pentadecil-3-fenoxibenceno comprende hidróxido potásico como base y Cu en polvo como catalizador. Las temperaturas están típicamente situadas dentro de la gama de temperaturas de 120 - 150°C. La cantidad de hidróxido potásico es una cantidad que sobrepasa ligeramente la cantidad estequiométrica, típicamente con un exceso de poco más o menos 0,2-0,5 moles. La cantidad de Cu en polvo como catalizador es en la mayoría de los casos de un 2% en peso. El sistema solvente que se emplea en el procedimiento de la presente invención es preferiblemente una mezcla de N,N-dimetilacetamida y tolueno.

30 **[0024]** El paso final comprende la operación de bromar el 1-pentadecil-3-fenoxibenceno obtenido. Puede usarse en la reacción de bromado cualquier agente bromante adecuado, siempre que sea compatible con la mezcla de reacción. Los agentes bromantes preferidos incluyen p. ej. al Br<sub>2</sub>, o bien el bromo puede ser generado *in situ* p. ej. empleando HBr junto con un agente oxidante tal como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o NaBrO<sub>3</sub> o agentes oxidantes conocidos similares. Varios métodos de bromado de éter difenílico han sido descritos en una serie de patentes tales como las patentes estadounidenses Núms. 4.835.322, 4.214.103, 3.285.965 y 2.022.634 y la patente británica N° 1.472.383. La reacción puede ser realizada en un solvente o sin solvente, pero la presencia o ausencia de un solvente puede afectar a la selectividad del bromado. Cuando se emplea un solvente, se prefiere emplear un solvente que no sea reactivo bajo las condiciones de reacción, tal como halocarbonos, como p. ej. diclorometano, tetracloruro de carbono y 1,2-dicloroetano. La temperatura de reacción también afecta a la selectividad y la velocidad de reacción. Se prefiere añadir el agente bromante a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde aproximadamente -10°C hasta 45 25°C, y realizar la reacción a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas que va desde aproximadamente -10°C hasta 90°C.

**[0025]** Los intermedios y productos en cada paso de la reacción pueden ser trabajados y aislados por cualquier procedimiento convencional, tal como la eliminación del solvente cuando se emplee un solvente, el lavado, el secado, la recristalización y la cromatografía en columna.

50 **[0026]** Se describe a continuación la invención mediante los ejemplos siguientes, que son ilustrativos y no deberán interpretarse como ejemplos que limiten el alcance de la invención en modo alguno.

#### EJEMPLO 1

55 **[0027]** Se pusieron en el interior de un matraz de fondo redondo y de dos cuellos equipado con un equipo Dean & Stark con un condensador de reflujo 100 g (0,33 moles) de 3-pentadecilfenol y 22,06 g (0,39 moles) de hidróxido potásico junto con 300 ml de N,N-dimetilacetamida y 150 ml de tolueno. La mezcla de reacción se tuvo en reflujo por espacio de 7 horas y el agua formada como subproducto fue retirada de la mezcla de reacción. Tras haber sido consumada la reacción, el disolvente fue eliminado por destilación y el producto pegajoso y de color oscuro fue secado en vacío. El compuesto obtenido fue sal potásica de 3-pentadecilfenol, de la cual se obtuvo una producción de 112 g (el 99% de la teórica).

5 [0028] Se añadieron a un matraz de fondo redondo que contenía 111 g de sal potásica de 3-pentadecilfenol (0,32 moles) 50,88 g (0,32 moles) de bromobenceno, seguidos por 2,22 g de Cu en polvo (2% en peso) junto con 150 ml de N,N-dimetilacetamida. La mezcla de reacción fue luego calentada a 150°C por espacio de 8 horas. Una vez consumada la reacción la solución de color oscuro obtenida fue vertida al interior de 500 ml de agua; y las sales de Cu fueron retiradas por filtración. El filtrado fue sometido a extracción con acetato de etilo, lavado a fondo con agua seguida de solución acuosa saturada de cloruro sódico y secado con sulfato sódico. La evaporación del solvente produjo 1-pentadecil-3-fenoxibenceno crudo. Fue obtenido 1-pentadecil-3-fenoxibenceno puro tras cromatografía en columna de gel de sílice (tamaño de tamiz 60-120) (éter de petróleo) en una cantidad de 70 g (el 57% de la teórica).

#### 10 EJEMPLO 2

15 [0029] Al interior de un matraz de fondo redondo y de tres cuellos que estaba equipado con un agitador, un condensador, un embudo de goteo y un termómetro y contenía una solución agitada de 25 g (0,066 moles) de 1-pentadecil-3-fenoxibenceno en 150 ml de diclorometano fueron añadidos gota a gota 22,08 g (0,14 moles) de Br<sub>2</sub> protegiendo al equipo de la luz. La parte superior del condensador estaba equipada con una trampa para absorber el HBr liberado durante la reacción. El Br<sub>2</sub> fue añadido a una temperatura de entre -5° y 0°C y por espacio de 15 minutos. Tras la adición la mezcla de reacción fue agitada a la misma temperatura por espacio de 1 hora y se tuvo luego en reflujo durante la noche.

20 [0030] Una vez consumada la reacción el bromo y el HBr sobrantes fueron neutralizados con NH<sub>3</sub> acuoso al 10% (100 ml). Se formaron en la reacción dos fases, que fueron separadas, y la capa orgánica fue lavada con agua (300 ml), y tras el secado de un disolvente y destilación fue obtenido 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno crudo. Tras purificación en columna de gel de sílice (tamaño de tamiz 60-120) fue obtenido 1-bromo-(4-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno en forma pura. Producción: 30 g (el 84% de la teórica).

#### VENTAJAS DE LA INVENCION

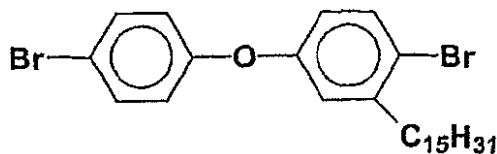
25 [0031] La presente invención aporta un procedimiento sencillo para la síntesis de nuevos fenoxicompuestos bromados que tienen el potencial de actuar como precursores de monómeros, o en sí mismos como monómeros que son útiles para la síntesis de polímeros de altas prestaciones y con excelente procesabilidad en virtud de la presencia de la cadena pentadecílica.

[0032] El procedimiento de la invención es económico puesto que como material de partida usa CNSL, que es un material que constituye un recurso renovable y se da de manera natural.

## REIVINDICACIONES

1. Nuevo 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno que tiene la fórmula 1.

5



Fórmula 1

2. Procedimiento que es para la preparación de 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno de fórmula 1 y comprende los pasos de hacer que 3-pentadecilfenol reaccione con un hidróxido metálico en presencia de una mezcla de solventes que consta de solvente polar de alto punto de ebullición y un solvente de hidrocarburo aromático, a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas de 120 - 150°C por espacio de al menos 7 horas, eliminar el solvente de hidrocarburo aromático por un método conocido, tratar la susodicha mezcla de reacción con halobenceno en presencia de Cu en polvo, a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas de 120 - 150°C por espacio de al menos 8 horas, eliminar el solvente polar de alto punto de ebullición y la sal de Cu por un método conocido, someter el filtrado a extracción en un solvente orgánico, lavar el susodicho extracto de solvente con agua para así obtener una solución que contiene 1-pentadecil-3-fenoxibenceno, eliminar el solvente y purificar el 1-pentadecil-3-fenoxibenceno crudo resultante por un método conocido, bromar el susodicho 1-pentadecil-3-fenoxibenceno en la oscuridad mediante un agente bromante en un solvente de hidrocarburo halogenado, a una temperatura de menos de 5°C, calentar la susodicha mezcla de reacción a una temperatura situada dentro de la gama de temperaturas de 30 - 40°C, dejar que continúe la reacción por espacio de al menos 12 h, eliminar el bromo sobrante por un método conocido y someter a la mezcla de reacción a extracción en hidrocarburo halogenado efectuando a continuación un lavado con agua, eliminar el solvente y purificar adicionalmente el producto resultante por un método conocido para así obtener el deseado 1-bromo-4-(4'-bromofenoxi)-2-pentadecilbenceno en forma pura.
3. Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 2, en donde el hidróxido metálico que se usa es un hidróxido de metal alcalino seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de hidróxido potásico e hidróxido sódico.
4. Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 2 y 3, en donde el solvente de hidrocarburo aromático que se usa es tolueno.
5. Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 2-4, en donde el solvente polar de alto punto de ebullición que se usa es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de N,N-dimetilacetamina y N,N-dimetilformamida.
6. Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 2-5, en donde el agente bromante que se usa es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de Br<sub>2</sub>, dibromodimetilhidantoína y bromo generado *in situ* empleando HBr junto con un agente oxidante seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, t-BuOOH y NaBrO<sub>3</sub>.
7. Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 2-6, en donde la temperatura que se usa para la reacción de bromado está situada dentro de la gama de temperaturas de -5 a 0°C.
8. Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 2-7, en donde el hidrocarburo halogenado que se usa es diclorometano.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias que cita el solicitante se aporta solamente en calidad de información para el lector y no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha procedido con gran esmero al compilar las referencias, no puede excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones, y la OEP se exime de toda responsabilidad a este respecto.*

**5 Documentos de patente citados en la descripción**

- EP 0446720 A [0006]
- EP 4835322 A [0028]
- US 4214103 A [0028]
- US 3285965 A [0028]
- US 2022634 A [0028]
- GB 1472383 A [0028]

**Literatura no de patentes que se cita en la descripción**

- **Ullmann, F.** *Chem. Ber.*, 1904, vol. 37, 853 [0025]
- **Lindley, J.** *Tetrahedron*, 1984, vol. 40, 1433 [0025]
- *Tett. Lett.*, 1977, vol. 38, 8005 [0025]
- *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, 4369 [0025]
- *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, 10539 [0025]
- *Org. Lett.*, 2003, vol. 5, 3799 [0025]
- *Org. Lett.*, 2002, vol. 4, 1623 [0025]
- *Chem. Commun.*, 1998, 2091 [0025]
- *Synlett*, 2003, vol. 13, 2071 [0025]