

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0713347-2 A2**

(22) Data de Depósito: 03/07/2007
(43) Data da Publicação: 06/03/2012
(RPI 2148)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 41/16
C07C 43/23
C07C 319/20
C07C 323/20
C07B 61/00

(54) **Título:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO DE ÁLCOOL

(30) **Prioridade Unionista:** 04/07/2006 JP 2006-184253

(73) **Titular(es):** Sumitomo Chemical Company, Limited

(72) **Inventor(es):** Shinzo Seko, Toru Sakamoto

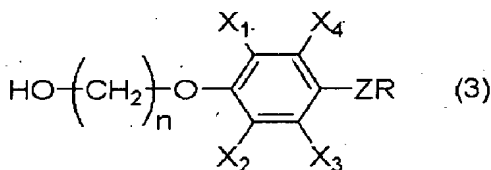
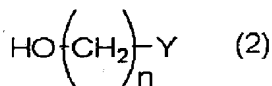
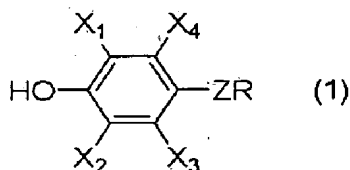
(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2007063288 de 03/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/004543de
10/01/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO DE ÁLCOOL. A presente invenção refere-se a um processo para produção de um composto de álcool representado pela fórmula (3):

em que X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , Z, R e são conforme definidos abaixo, compreendendo a reação de um fenol, representado pela fórmula (1): em que X_1 , X_2 , X_3 e X_4 representam independentemente um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo alquila com 1 a 3 carbonos; Z representa um átomo de oxigênio ou de enxofre e R representa um grupo alquenila substituído com halogênio, com um haloálcool representado pela fórmula (2): em que Y representa um átomo de cloro ou de bromo e n representa o número inteiro 2 ou 3, em sistema bifásico composto por um solvente orgânico imiscível em água e uma solução aquosa contendo um hidróxido de metal alcalino, na presença de um catalisador de transferência de fase.



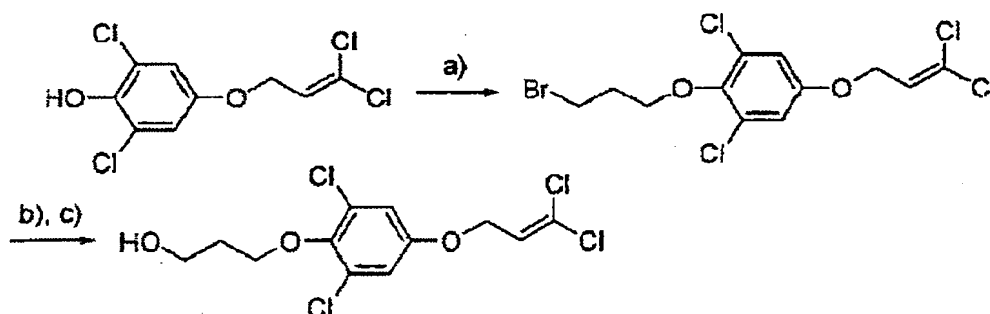
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO DE ÁLCOOL".

Campo da Técnica

A presente invenção refere-se a um processo para produção de um composto de álcool, útil como intermediário na produção de um ingrediente ativo de inseticidas.

Antecedentes da Invenção

Para produção do álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi-1-propílico, intermediário na produção de compostos dihalopropenos com ação inseticida, há um processo conhecido que compreende a reação de 1,3-dibromopropano e 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol em N,N-dimetilformamida, na presença de carbonato de potássio, para fornecer 3,5-dicloro-4-(3-bromopropilóxi)-1-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)benzeno, a reação do produto com ácido benzóico em N,N-dimetilformamida, na presença de carbonato de potássio, para fornecer 3,5-dicloro-4-(3-benzoiloxipropilóxi)-1-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)benzeno e a hidrólise do produto para fornecer o álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi-1-propílico, conforme exibido no esquema seguinte (Esquema 1, Documento 1 de Patente).



20 Esquema 1

a) 1,3-dibromobutano, carbonato de potássio, N,N-dimetilformamida, b) ácido benzóico, carbonato de potássio, N,N-dimetilformamida, c) solução aquosa de hidróxido de potássio, metanol.

Documento 1 de Patente: JP-A 08-337549

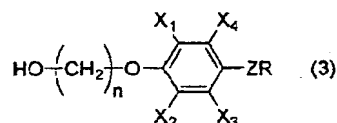
Descrição da Invenção

Problemas a Serem Resolvidos pela Invenção

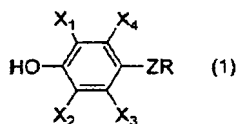
O processo acima requer várias etapas para produção do composto pretendido de álcool, sendo, por conseguinte, complicado. A presente invenção provê um processo para produção eficiente do composto pretendido de álcool compreendendo um número menor de etapas.

Meios para resolução do problema:

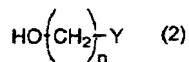
A presente invenção provê um processo para produção de um composto de álcool, representado pela fórmula (3):



em que X_1 , X_2 , X_3 e X_4 representam independentemente um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo alquila com 1 a 3 carbonos; Z representa um átomo de oxigênio ou de enxofre e R representa um grupo alquenila substituído com halogênio e n representa o número inteiro 2 ou 3, o qual compreende a reação de um fenol, representado pela fórmula (1):



em que X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , Z, R são conforme definidos acima, com um haloálcool representado pela fórmula (2):



em que Y representa um átomo de cloro ou de bromo e n é conforme definido acima, em um sistema bifásico composto por um solvente orgânico imiscível em água e uma solução aquosa de hidróxido de metal alcalino, na presença de um catalisador de transferência de fase.

Efeitos da Invenção

De acordo com o processo da presente invenção, o composto de álcool representado pela fórmula (3), útil como intermediário na produção de um ingrediente ativo de inseticida, pode ser produzido eficientemente com

número menor de etapas.

Melhor Modo para Prática da Invenção

A presente invenção será descrita abaixo.

São expostos substituintes representados por X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , nas fórmulas (1) e (3). Exemplos do átomo de halogênio, representado por X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , incluem átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo e átomo de iodo. Exemplos do grupo alquila com 1 a 3 átomos de carbono, representados por X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , incluem grupo metila, grupo etila, grupo n-propila e grupo iso-propila. Z é, de preferência, um átomo de oxigênio.

Nas fórmulas (1) e (3), exemplos do grupo alquenila substituído com halogênio, representado por R, incluem grupos alquenila substituído com átomo(s) de halogênio(s), tais como átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo ou átomo de iodo. Um exemplo típico deste é um grupo 3,3-dihalopropenila.

Exemplos específicos do grupo alquenila substituído com halogênio incluem grupo 3,3-diflúor-2-propenila, grupo 3,3-dicloro-2-propenila, grupo 3-bromo-3-cloro-2-propenila e grupo 3,3-dibromopropenila.

Exemplos do fenol, representado pela fórmula (1), incluem, mas não estão limitados, 4-(3,3-diflúor-2-propenilóxi)fenol, 4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 4-(3-bromo-3-cloro-2-propenilóxi)fenol, 4-(3,3-dibromo-2-propenilóxi)fenol, 2-flúor-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 3-flúor-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2,5-diflúor-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2-cloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 3-cloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2,5-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol; 2,3,5-tricloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2,3,5,6-tetracloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2,5-bromo-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2,5-diiodo-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2-metil-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2-etil-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2-n-propil-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 2-isopropil-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol e 2,5-dicloro-4-(3,3-dicloro-propeniltio)fenol.

Na fórmula (2), Y representa, de preferência, um átomo de bromo e n representa, de preferência, o número inteiro 3. Exemplos do haloál-

cool, representado pela fórmula (2), incluem 2-cloro-1-etanol, 3-cloro-1-propanol, 2-bromo-1-etanol e 3-bromo-1-propanol. O preferido é 3-bromo-1-propanol.

Exemplos do solvente orgânico imiscível em água, utilizado na reação, incluem compostos hidrocarbonetos. Exemplos específicos destes incluem compostos hidrocarbonetos alifáticos, como hexano, heptano ou similares, compostos hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno, xileno, monoclórobenceno ou similares, e suas misturas. Outros exemplos do solvente orgânico imiscível em água incluem compostos com cadeia éter, como éter dietílico, éter metil-terc-butilico ou similares, e suas misturas. Como o solvente orgânico imiscível em água, são utilizados, de preferência, compostos hidrocarbonetos ou compostos com cadeia éter. Do ponto de vista de versatilidade, o tolueno é mais preferivelmente utilizado.

A quantidade do solvente orgânico imiscível em água não é especificamente fixada. Do ponto de vista de eficiência de volume, a quantidade do solvente orgânico imiscível em água é geralmente 0,1 parte em peso a 20 partes em peso do fenol representado pela fórmula (1).

Exemplos da solução aquosa de hidróxido de metal alcalino, utilizada na reação, incluem soluções aquosas de hidróxido de lítio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. A quantidade do hidróxido de metal alcalino utilizada é geralmente 0,9 mol a 3 moles por 1 mol do fenol representado pela fórmula (1). A concentrações de hidróxido de metal alcalino na solução aquosa de hidróxido de metal alcalino não é especificamente fixada, sendo geralmente de 2% em peso a 10% em peso.

Exemplos do catalisador de transferência de fase incluem sais de amônio quaternário, como cloreto de tetra-n-butilamônio, brometo de tetra-n-butilamônio, iodeto de tetra-n-butilamônio, sulfato de tetra-n-butilamônio, cloreto de trietilbenzilamônio, cloreto de trioctilmetilamônio ou similares, sais de fosfônio quaternário, como brometo de trimetilfenilfosfônio ou similares, e sais de piridínio, como n-dodecilpiridínio ou similares. Quando a reação é conduzida na presença deste catalisador de transferência de fase, o composto de álcool, representado pela fórmula (3), é produzido em

bom rendimento. Dos pontos de vista de disponibilidade e versatilidade, um sal de tetra-n-butilamônio, como cloreto de tetra-n-butilamônio, brometo de tetra-n-butilamônio, iodeto de tetra-n-butilamônio ou sulfato de tetra-n-butil, é utilizado de preferência como o catalisador de transferência de fase.

5 A quantidade do catalisador de transferência de fase utilizada não é especificamente fixada. Considerando a eficiência econômica e fatores similares, a quantidade utilizada do catalisador de transferência de fase é geralmente de 0,01 mol a 0,2 mol por 1 mol do fenol representado pela fórmula (1).

10 A ordem de mistura do fenol, representado pela fórmula (1), do haloálcool, representado pela fórmula (2), do solvente orgânico imiscível em água, da solução aquosa de hidróxido de metal alcalino e do catalisador de transferência de fase não é especificamente fixada. Por exemplo, esses materiais podem ser misturados todos de uma vez e agitados para reagirem.

15 Alternativamente, a uma solução aquosa misturada, contendo o fenol e a solução aquosa de hidróxido de metal alcalino, pode ser adicionada em gotas uma solução misturada contendo o haloálcool e o solvente orgânico imiscível em água. Uma solução aquosa misturada do fenol e da solução aquosa de hidróxido de metal alcalino pode ser também adicionada em gotas

20 a uma solução misturada do haloálcool e do solvente orgânico imiscível em água.

 A reação pode ser conduzida em uma temperatura variando de uma temperatura ambiente a uma temperatura de refluxo. A temperatura da reação varia geralmente de uma temperatura ambiente a 100°C. Do ponto

25 de vista de taxa de reação, a reação é, de preferência, realizada no intervalo de 50°C a 100°C. O tempo de reação é geralmente de aproximadamente 10 horas a aproximadamente 20 horas. O progresso da reação pode ser monitorado pela análise da quantidade residual do fenol representado pela fórmula (1), utilizando cromatografia gasosa ou cromatografia líquida.

30 Após o final da reação, uma mistura da reação é geralmente deixada em repouso e separada para dar origem a uma camada oleosa contendo o produto pretendido, o composto de álcool representado pela fórmula

(3). A camada oleosa pode ser lavada com água. A camada oleosa pode ser também neutralizada com água ácida, como ácido sulfúrico aquoso ou similares, separada e lavada novamente com água.

5 Após a lavagem, por exemplo, a camada oleosa obtida pode ser concentrada sob pressão reduzida para remoção do solvente orgânico e dar origem a um concentrado do composto de álcool representado pela fórmula (3). O concentrado pode ser ainda submetido a uma purificação geral, como por cromatografia em coluna de sílica gel, cristalização e recristalização, se necessário.

10 Conforme descrito acima, o composto de álcool pretendido, representado pela fórmula (3) pode ser produzido eficientemente em bom rendimento. Exemplos do composto, representado pela fórmula (3), incluem os seguintes compostos:

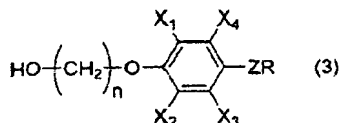


Tabela 1

No.	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Z	R
1	2	H	H	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
2	2	H	H	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
3	2	H	H	H	H	S	CH ₂ CH=CH ₂
4	2	H	H	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
5	2	H	H	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
6	2	F	F	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
7	2	F	F	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
8	2	F	F	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
9	2	F	F	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
10	2	F	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
11	2	F	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
12	2	F	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂

No.	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Z	R
13	2	F	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
14	2	F	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
15	2	F	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
16	2	F	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
17	2	F	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
18	2	F	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
19	2	F	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
20	2	F	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
21	2	F	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
22	2	Cl	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
23	2	Cl	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
24	2	Cl	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
25	2	Cl	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
26	2	Cl	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
27	2	Cl	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
28	2	Cl	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
29	2	Cl	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
30	2	Cl	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
31	2	Cl	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
32	2	Cl	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
33	2	Cl	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
34	2	Br	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
35	2	Br	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
36	2	Br	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
37	2	Br	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
38	2	Br	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
39	2	Br	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
40	2	Br	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
41	2	Br	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
42	2	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
43	2	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
44	2	CH ₃	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
45	2	CH ₃	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂

No.	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Z	R
46	2	F	F	F	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
47	2	F	F	F	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
48	2	F	F	F	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
49	2	F	F	F	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
50	2	F	F	F	F	O	CH ₂ CH=CCl ₂
51	2	F	F	F	F	O	CH ₂ CH=CBr ₂
52	2	F	F	F	F	S	CH ₂ CH=CCl ₂
53	2	F	F	F	F	S	CH ₂ CH=CBr ₂
54	2	Cl	Cl	Cl	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
55	2	Cl	Cl	Cl	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
56	2	Cl	Cl	Cl	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
57	2	Cl	Cl	Cl	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
58	2	Cl	Cl	Cl	Cl	O	CH ₂ CH=CCl ₂
59	2	Cl	Cl	Cl	Cl	O	CH ₂ CH=CBr ₂
60	2	Cl	Cl	Cl	Cl	S	CH ₂ CH=CCl ₂
61	2	Cl	Cl	Cl	Cl	S	CH ₂ CH=CBr ₂
62	3	H	H	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
63	3	H	H	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
64	3	H	H	H	H	S	CH ₂ CH=CH ₂
65	3	H	H	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
66	3	H	H	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
67	3	F	F	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
68	3	F	F	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
69	3	F	F	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
70	3	F	F	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
71	3	F	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
72	3	F	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CBr ₂
73	3	F	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
74	3	F	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CBr ₂
75	3	F	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂

No.	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Z	R
76	3	F	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
77	3	F	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
78	3	F	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CBBr ₂
79	3	F	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
80	3	F	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
81	3	F	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
82	3	F	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CBBr ₂
83	3	Cl	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
84	3	Cl	Cl	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
85	3	Cl	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
86	3	Cl	Cl	H	H	S	CH ₂ CH=CBBr ₂
87	3	Cl	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
88	3	Cl	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
89	3	Cl	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
90	3	Cl	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CBBr ₂
91	3	Cl	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
92	3	Cl	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
93	3	Cl	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
94	3	Cl	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CBBr ₂
95	3	Br	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
96	3	Br	Br	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
97	3	Br	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
98	3	Br	Br	H	H	S	CH ₂ CH=CBBr ₂
99	3	Br	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
100	3	Br	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
101	3	Br	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
102	3	Br	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CBBr ₂
103	3	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
104	3	CH ₃	CH ₃	H	H	O	CH ₂ CH=CBBr ₂
105	3	CH ₃	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂

No.	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Z	R
106	3	CH ₃	CH ₃	H	H	S	CH ₂ CH=CB _r ₂
107	3	F	F	F	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
108	3	F	F	F	H	O	CH ₂ CH=CB _r ₂
109	3	F	F	F	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
110	3	F	F	F	H	S	CH ₂ CH=CB _r ₂
111	3	F	F	F	F	O	CH ₂ CH=CCl ₂
112	3	F	F	F	F	O	CH ₂ CH=CB _r ₂
113	3	F	F	F	F	S	CH ₂ CH=CCl ₂
114	3	F	F	F	F	S	CH ₂ CH=CB _r ₂
115	3	Cl	Cl	Cl	H	O	CH ₂ CH=CCl ₂
116	3	Cl	Cl	Cl	H	O	CH ₂ CH=CB _r ₂
117	3	Cl	Cl	Cl	H	S	CH ₂ CH=CCl ₂
118	3	Cl	Cl	Cl	H	S	CH ₂ CH=CB _r ₂
119	3	Cl	Cl	Cl	Cl	O	CH ₂ CH=CCl ₂
120	3	Cl	Cl	Cl	Cl	O	CH ₂ CH=CB _r ₂
121	3	Cl	Cl	Cl	Cl	S	CH ₂ CH=CCl ₂
122	3	Cl	Cl	Cl	Cl	S	CH ₂ CH=CB _r ₂

Exemplos

A seguir, a invenção será descrita mais detalhadamente com referência a Exemplos, aos quais a presente invenção não está limitada.

Exemplo 1

- 5 A uma mistura de 0,72 g de 3-bromopropanol, 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de tolueno, 0,06 g de brometo de tetra-n-butil-amônio e 5,0 g de água foram adicionados 0,77 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27%. A mistura foi aquecida até 60 °C e agitada por 8 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até
- 10 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,2 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 92%; rendimento: 93%).

15 Exemplo 2

- A uma mistura de 0,72 g de 3-bromopropanol, 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de tolueno, 0,04 g de cloreto de tetra-n-butil-amônio e 5,0 g de água foram adicionados 0,77 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27%. A mistura foi aquecida até 60
- 20 °C e agitada por 14 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até

20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,1 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 93%; rendimento: 82%).

Exemplo 3

A uma mistura de 0,72 g de 3-bromopropanol, 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de tolueno, 0,10 g de cloreto de trioctilmetilamônio e 5,0 g de água foram adicionados 0,77 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27%. A mistura foi aquecida até 60 °C e agitada por 20 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,1 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 85%; rendimento: 76%).

Exemplo 4

A uma mistura de 0,72 g de 3-bromopropanol, 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de hexano, 0,06 g de brometo de tetra-n-butil-amônio e 5,0 g de água foram adicionados 0,77 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27%. A mistura foi aquecida até 60 °C e agitada por 4 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,2 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 92%; rendimento: 89%).

Exemplo 5

A uma mistura de 0,72 g de 3-bromopropanol, 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 3,0 g de hexano, 2,0 g de tolueno, 0,06 g de brometo de tetra-n-butilamônio e 5,0 g de água foram adicionados 0,77 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27%. A mistura foi

aquecida até 60 °C e agitada por 4 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,2 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 93%; rendimento: 90%).

Exemplo 6

A uma mistura de 0,72 g de 3-bromopropanol, 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g éter t-butil metílico, 0,06 g de brometo de tetra-n-butil-amônio e 5,0 g de água foram adicionados 0,77 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27%. A mistura foi aquecida até 60 °C e agitada por 12 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,2 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 93%; rendimento: 90%).

Exemplo 7

A uma mistura de 0,53 g de 3-bromopropanol, 5,0 g de tolueno e 0,06 g de brometo de tetra-n-butil-amônio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,51 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 60 °C por 4 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,1 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 94%; rendimento: 86%).

Exemplo 8

A uma mistura de 0,53 g de 3-bromopropanol, 5,0 g de tolueno e

0,06 g de brometo de tetra-n-butilamônio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,16 g de hidróxido de lítio monohidratado com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 60 °C por 10 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,1 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 93%; rendimento: 84%).

Exemplo 9

Uma reação e processo de tratamento foram conduzidos com procedimento similar ao descrito no Exemplo 8, exceto que 1,1 g de uma solução aquosa de hidróxido de potássio a 20% foram utilizados em vez de 0,16 g de hidróxido de lítio monohidratado para fornecer 1,1 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 93%, rendimento: 84%).

Exemplo 10

A uma mistura de 0,53 g de 3-bromopropanol, 5,0 g de tolueno e 0,06 g de iodeto de tetra-n-butilamônio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,51 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 60 °C por 10 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,1 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 94%; rendimento: 86%).

Exemplo 11

A uma mistura de 0,53 g de 3-bromopropanol, 5,0 g de tolueno e 0,06 g de sulfato de tetra-n-butilamônio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,54 g de uma
5 solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 60 °C por 4 horas. Em seguida, 0,10 g de 3-bromopropanol e 0,10 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% foram adicionados à mesma, e a mistura foi agitada ainda por 10 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20
10 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% e de 4,3 g de tolueno à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,2 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 89%; rendimento: 91%).

15 Exemplo 12

A uma mistura de 0,53 g de 3-bromopropanol, 5,0 g de tolueno e 0,06 g de brometo de trimetilfenilfosfônio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,54 g de uma
20 solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 60 °C por 4 horas. Em seguida, 0,10 g de 3-bromopropanol e 0,10 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% foram adicionados à mesma, e a mistura foi agitada ainda por 7 horas. A mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20
25 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% e de 5,0 g de tolueno à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,2 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 90%; rendimento: 91%).

30 Exemplo 13

A uma mistura de 0,53 g de 3-bromopropanol, 5,0 g de tolueno e 0,06 g de cloreto de n-dodecilpiridínio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicio-

nada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,54 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 60 °C por 11 horas.

5 Nesse período, 0,10 g de 3-bromopropanol e 0,10 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódios a 27% foram adicionadas à mesma, nos intervalos de tempo de 4 e 7 horas. Em seguida, a mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% e de 5,0 g de tolueno à mistura, esta foi agitada e, em seguida,

10 separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,3 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 85%; rendimento: 89%).

Exemplo 14

A uma mistura de 0,37 g de 3-cloropropanol, 5,0 g de tolueno e

15 0,06 g de iodeto de tetra-n-butilamônio foram aquecidos até 80 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,51 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 80 °C por 20 horas.

20 Nesse período, 0,20 g de 3-cloropropanol foi ainda adicionado nos intervalos de tempo de 7, 9, 12 e 17 horas, e 0,20 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% foram ainda adicionado nos intervalos de tempo de 12 e 17 horas. Em seguida, a mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à

25 mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,0 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 87%; rendimento: 73%).

Exemplo 15

30 A uma mistura de 0,48 g de 2-bromoetanol, 5,0 g de tolueno e 0,06 g de brometo de tetra-n-butilamônio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 1,0 g

de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 5,0 g de água e 0,54 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada a 60 °C por 25 horas. Nesse período, 0,10 g de 2-bromoetanol e 0,10 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% foram ainda adicionados no intervalo de tempo de 7 horas, 0,40 g de 2-bromoetanol e 0,30 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% foram ainda adicionados no intervalo de tempo de 20 horas. Em seguida, a mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 2,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada duas vezes com 5,0 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 1%, uma vez com 5,0 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 1,1 g de álcool 3-(2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-etílico (pureza: 95%; rendimento: 93%).

15 Exemplo 16

A uma mistura de 1,40 g de 3-bromopropanol, 10,0 g de tolueno e 0,14 g de brometo de tetra-n-butilamônio foram aquecidos até 60 °C. Foi adicionada à mesma em gotas, uma solução em que foram misturados 2,0 g de 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol, 10,0 g de água e 1,49 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% com agitação por 6 horas. Depois de concluída a adição, a mistura foi ainda agitada por 11 horas a 60 °C. Nesse período, 0,20 g de 3-bromopropanol e 0,20 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 27% foi ainda adicionado no intervalo de tempo de 7 horas. Em seguida, a mistura da reação foi resfriada, em seguida, até 20 °C. Após adição de 4,0 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 20% e de 5,0 g de tolueno à mistura, esta foi agitada e, em seguida, separada. A camada orgânica obtida foi lavada uma vez com 10,0 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 1%, uma vez com 10 g de água e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 2,5 g de álcool 3-(4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenóxi)-1-propílico (pureza: 93%; rendimento: 93%).

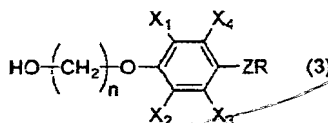
Aplicabilidade Industrial

De acordo com o processo da presente invenção, um composto

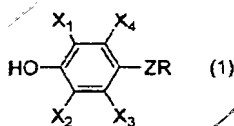
de álcool, útil como intermediário para produção de um ingrediente ativo de inseticidas, pode ser produzido eficientemente com etapas simples.

REIVINDICAÇÕES

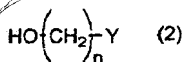
1. Processo para produção de um composto de álcool, representado pela fórmula (3):



em que X_1 , X_2 , X_3 e X_4 representam independentemente um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo alquila com 1 a 3 carbonos; Z representa um átomo de oxigênio ou de enxofre, R representa um grupo alquenila substituído com halogênio e n representa o número inteiro 2 ou 3, o qual compreende a reação de um fenol, representado pela fórmula (1):



em que X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , Z, R são conforme definidos acima, com um haloálcool representado pela fórmula (2):



em que Y representa um átomo de cloro ou de bromo e n é conforme definido acima, em um sistema bifásico composto por um solvente orgânico imiscível em água e uma solução aquosa de hidróxido de metal alcalino, na presença de um catalisador de transferência de fase.

2. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com a reivindicação 1, em que Z é um átomo de oxigênio.

3. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que R é um grupo 3,3-dihalo-2-propenila.

5 4. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, em que o solvente orgânico imiscível em água é um composto de hidrocarboneto ou um composto de cadeia de éter.

5. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, em que o solvente orgânico imiscível em água
10 é tolueno.

6. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que a temperatura da reação é de 50°C a 100°C.

7. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que o catalisador de transferência de fase é um sal de tetra-n-butil-amônio.
15

8. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que o fenol representado pela fórmula (1) é 2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-2-propenilóxi)fenol.

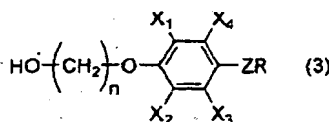
20 9. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em que n é 3.

10. Processo para produção de um composto de álcool de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, em que o haloálcool representado pela fórmula (2) é 3-bromo-1-propanol.

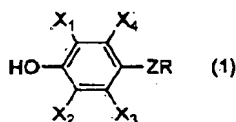
RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO DE ÁLCOOL".

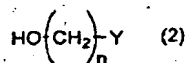
A presente invenção refere-se a um processo para produção de um composto de álcool representado pela fórmula (3):



em que X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , Z, R e são conforme definidos abaixo, compreendendo a reação de um fenol, representado pela fórmula (1):



em que X_1 , X_2 , X_3 e X_4 representam independentemente um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo alquila com 1 a 3 carbonos; Z representa um átomo de oxigênio ou de enxofre e R representa um grupo alquenila substituído com halogênio, com um haloálcool representado pela fórmula (2):



em que Y representa um átomo de cloro ou de bromo e n representa o número inteiro 2 ou 3, em sistema bifásico composto por um solvente orgânico imiscível em água e uma solução aquosa contendo um hidróxido de metal alcalino, na presença de um catalisador de transferência de fase.