

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 541

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	147 541	(44)	08.04.81	3(51)	C 07 D 307/87
(21)	AP C 07 D / 217 284	(22)	30.11.79		
(31)	78.34296 79.19126	(32)	30.11.78 18.07.79	(33)	FR

(71) siehe (73)
(72) Michelet, Daniel; Rakoutz, Michel, FR
(73) RHONE POULENC AGROCHIMIE, Lyon, FR
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran

(57) Verfahren zur Herstellung von Dihydrodimethyl-7-hydroxybenzofuran ausgehend von Methallylbrenzcatechin. Das Verfahren besteht darin, daß Methallylbrenzcatechin in Gegenwart von Wasser erhitzt wird. Anwendung für die Synthese eines Zwischenproduktes des Carbofurans.

217284 - 1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran. Diese Verbindung entspricht der Formel I:

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran, nachfolgend mit DDHB bezeichnet ist eine ansich bekannte Verbindung, die zur Herstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-methylcarbamat verwendet werden kann, einem unter der Bezeichnung Carbofuran bekannten polyvalenten Insektizid.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der US-PS 3 474 171 ist bekannt, daß man DDHB ausgehend von o-Methallyloxyphenol erhalten kann,

durch Umlagerung dieser Verbindung und zwar o-Umstellung des Methallylrestes und Cyclisierung der dabei erhaltenen Verbindung. Nach dieser Patentschrift wird DDHB durch Erhitzen von o-Methallyloxyphenol in der Masse ohne Verwendung von Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel erhalten.

o-Methallyloxyphenol ist die Verbindung der Formel II.

Ziel der Erfindung

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von DDHB, vor allem ausgehend von o-Methallylbrenzcatechin bereit zu stellen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, die DDHB ausgehend von o-Methallyloxyphenol mit verbesserter Ausbeute herzustellen.

Noch ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, DDHB ausgehend von o-Methallyloxyphenol im wesentlichen in einer Stufe herzustellen, ohne daß die dabei entstandene Verbindung sofort isoliert werden muß.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß diese Ziele mit Hilfe eines neuen Verfahrens, das Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, erreicht werden können.

Dieses Verfahren ist ein Verfahren zur Herstellung von DDHB ausgehend von o-Methallylbrenzcatechin

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man o-Methallylbrenzcatechin in Gegenwart von flüssigem Wasser und gegebenenfalls einem inerten organischen (flüssigen) Lösungsmittel erhitzt.

Inertes Lösungsmittel im Sinne der Beschreibung ist ein Lösungsmittel, das nicht an der chemischen Reaktion im Reaktionsgemisch und unter den Arbeitsbedingungen teilnimmt.

In der vorliegenden Beschreibung wird als o-Methallylbrenzcatechin die Verbindung der Formel III bezeichnet.

Gemäß einer Variante der Erfindung wird o-Methallylbrenzcatechin durch Erhitzen von o-Methallyloxyphenol in Gegenwart von Wasser und/oder einem inerten organischen Lösungsmittel hergestellt.

Hieraus folgt, daß wenn o-Methallylbrenzcatechin durch Erhitzen von o-Methallyloxyphenol in Gegenwart von Wasser hergestellt wird, man dann ein Verfahren (das Gegenstand der Erfindung ist) ausführt, welches darin besteht, daß man in einer einzigen Stufe DDHB durch Erhitzen o-Methallyloxyphenol in Gegenwart von Wasser (flüssig) und gegebenenfalls einem inerten organischen Lösungsmittel (flüssig) herstellt.

Es ergibt sich weiterhin daraus, daß wenn o-Methallylbrenzcatechin durch Erhitzen von o-Methallyloxyphenol

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (flüssig) hergestellt wird, man dann ein Verfahren (das Gegenstand der Erfindung ist) ausführt, welches darin besteht das man DDHB durch Erhitzen von o-Methallyloxyphenol herstellt, wobei während einer Zeitspanne dieses Erhitzens (am Ende des Erhitzens) das Reaktionsmedium Wasser (flüssig) und gegebenenfalls ein inertes organisches Lösungsmittel (flüssig) enthält.

Ein besonderes Ziel der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von DDHB ausgehend von o-Methallyloxyphenol, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Methallyloxyphenol erhitzt und daß während der gesamten Zeitspanne des Erhitzens oder eines Teils davon das Reaktionsmedium Wasser (flüssig) und gegebenenfalls ein inertes Lösungsmittel (flüssig) enthält. Entsprechend einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird o-Methallylbrenzcatechin und/oder o-Methallyloxyphenol einfach in Wasser ohne Verwendung von Lösungsmittel erhitzt. Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden diese gleichen Reaktionen in Gegenwart von Wasser und einem inerten organischen Lösungsmittel (flüssig) ausgeführt, daß heißt in Gegenwart eines Lösungsmittels, das unter den Reaktionsbedingungen nicht chemisch reagiert.

Stellt man DDHB durch Erhitzen von o-Methallylbrenzcatechin in Gegenwart von Wasser her und hat zuvor o-Methallylbrenzcatechin durch Erhitzen von o-Methallyloxyphenol ohne Wasser hergestellt, so wird diese

letztere Reaktion in Gegenwart eines organischen Lösungsmittel ausgeführt. Anders gesagt, gemäß einer Variante der Erfindung, bei der DDHB ausgehend von o-Methallyloxyphenol hergestellt wird, ist Wasser während der gesamten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Reaktionsgemisch vorhanden. Diese Variante stellt somit ein Verfahren zur Herstellung von DDHB ausgehend von o-Methallyloxyphenol in Gegenwart von Wasser dar, wobei dieses Wasser vom Beginn des Erhitzens an vorhanden ist.

Gemäß einer anderen Variante der Erfindung, bei der DDHB ausgehend von o-Methallyloxyphenol hergestellt wird, wird das Wasser dem Reaktionsgemisch nur nach einer gewissen Zeitspanne des Erhitzens zugesetzt, während welcher das ohne Wasser und in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels erhitzte o-Methallyloxyphenol ganz oder teilweise in Zwischenprodukte, vor allem o-Methallylbrenzcatechin umgewandelt worden ist; erst nach dieser ersten Umwandlung enthält das Reaktionsgemisch oder Reaktionsmedium Wasser; anders gesagt erst nach dieser ersten Umwandlung wird das Reaktionsgemisch in Gegenwart von Wasser erhitzt oder noch anders gesagt erst nach dieser ersten Umwandlung wird dem Reaktionsgemisch Wasser zugesetzt.

Bei den Zwischenprodukten handelt es sich vor allem um ein oder mehrere Methallylbrenzcatechin(e).

Die relativen Mengen von Wasser und organische Lösungsmittel können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Vorzugsweise liegt das Volumenverhältnis der Menge

von organischen Lösungsmittel zur Menge von eingesetztem Wasser unterhalb 3.

Allgemein werden auf ein Gewichtsteil o-Methallylbrenzcatechin oder an der Reaktion beteiligtes o-Methallyloxyphenol 0,1 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-Teile Wasser eingesetzt.

Das organische Lösungsmittel kann entweder mit Wasser mischbar oder mit Wasser nichtmischbar sein. Als organisches Lösungsmittel wird vorzugsweise ein Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt verwendet, das ausgewählt wird unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol, o-, m-, p-Xylole, den aromatischen Chlorkohlenwasserstoffen, wie Chlorbenzol, den aliphatischen Kohlenstoffen wie Octan oder Dodecan, den aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen wie 1,2-Dichloräthan oder 1,1,2-Trichloräthan, den cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, den aromatischen Äthern wie Anisol, den Ketonen wie Methylisobutylketon und den Nitrilen wie Acetonitril oder Adiponitril.

x Wasser

Als Lösungsmittel mit erhöhtem Siedepunkt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt über 70°C und vorzugsweise von mindestens 80°C bezeichnet.

Die Temperatur, auf die o-Methallylbrenzcatechin oder o-Methallyloxyphenol erfundungsgemäß erhitzt wird, muß ziemlich hoch sein um die Umwandlung des o-Methallylbrenzcatechin oder des o-Methallyloxyphenol in DDHB zu ermöglichen. Die Temperatur soll jedoch nicht zu hoch sein, damit das entstandene DDHB nicht in der Hitze verändert oder zersetzt wird. Vor teilhafter Weise liegt die Temperatur bei 100 bis

250°C, vorzugsweise bei 170 bis 230°C. Damit Wasser und/oder organisches Lösungsmittel flüssig sind, wird vorzugsweise unter einem ausreichenden Druck gearbeitet, damit die im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten in flüssiger Phase vorliegen.

Die Zeitspanne, die benötigt wird, um die erfindungsgemäße Umwandlung von o-Methallylbrenzcatechin oder o-Methallyloxyphenol zu DDHB zu bewirken, hängt von der angewandten Temperatur ab; das heißt die Zeitspanne ist um so kürzer je höher die Temperatur ist. Vor teilhaftweise beträgt die Zeitspanne 1 bis 4 Stunden.

Nach beendeter Reaktion wird das erhaltene DDHB mit Hilfe beliebiger ansich bekannter Mittel abgetrennt beispielsweise durch Destillation. Für bestimmte Verwendungszwecke jedoch braucht das DDHB nicht isoliert zu werden; es genügt dann es im Reaktionsmedium zu belassen, das seinerseits in der gewünschten Weise weiter eingesetzt oder verwendet wird.

o-Methallyloxyphenol ist eine ansich bekannte Verbindung, deren Herstellung in der FR-AS 2 255 279 beschrieben worden ist.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung und zeigen wie diese ausgeführt werden kann.

B e i s p i e l 1

In einem Autoklaven wurden 1,50 g o-Methallyloxyphenol, 15 ml Dodecan und 10 ml Wasser vorgelegt. Der Autoklav wurde mit Argon gespült und während 2 h 45 min auf 200°C erhitzt und dann abkühlen gelassen. Dann wurde der Autoklav entleert und mit 10 ml Äthylacetat gespült, die mit der rohen Reaktionsmasse vereinigt wurden. Man ließ das Ganze absitzen und extrahierte die wässrige Phase zweimal mit jeweils 5 ml Äthylacetat. Die Extrakte wurden zu der dekantierten organischen Phase gegeben und diese chromatographisch analysiert. Sie enthielt 1,075 g DDHB und kein o-Methallyloxyphenol mehr.

Prozentual angegeben lauten die Ergebnisse:

Umwandlungsgrad des eingesetzten o-Methallyloxyphenols:

100 %.

Molare Ausbeute an DDHB, bezogen auf o-Methallyloxyphenol:
71,6 %.

B e i s p i e l e 2 bis 4

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch mit Veränderung der Mengen an o-Methallyloxyphenol, Reaktionsmedium, Dauer und Temperatur beim Erhitzen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, in der "Monoäther" die eingesetzte Menge an o-Methallyloxyphenol und "DDHB" die Menge an erhaltenem 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran bedeutet.

Der Umwandlungsgrad des o-Methallyloxyphenols war in die-

sen Beispielen gleich oder praktisch gleich 100 %.

B e i s p i e l 5

In einen 50 ml Autoklaven aus Titan wurden 1,1018 g o-Methallyloxyphenol und 10 ml Cyclohexan vorgelegt. Das Ganze wurde 1 h 30 min auf 200°C erhitzt und dann abgekühlt.

Die Analyse zeigte, daß o-Methallyloxyphenol aus dem Reaktionsmedium verschwunden war und daß sich hauptsächlich Methallylbrenzcatechin gebildet hatte ..

Es wurden 5 ml Wasser zugegeben und dann erneut 1 h 30 min auf 200°C erhitzt und anschließend abgekühlt. Erhalten wurde DDHB in einer Ausbeute von 70,5 %, bezogen auf das eingesetzte o-Methallyloxyphenol.

Tabelle

Beispiel	Monoäther	Reaktionsmedium	Erhitzen-Temperatur °C	Dauer	DDHB g	Ausbeute an DDHB Mol-%
2	1, 473	Dodecan (15 ml)	H ₂ O (10 ml)	200	2 h	1,044
3	3, 0		H ₂ O (9' ml)	200	1 h 25 min	2,075
4	1, 50	Toluol (15 ml)	H ₂ O (10 ml)	200	2 h	1,081

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dihydro-2,2-di-methyl-7-hydroxybenzofuran ausgehend von o-Methallylbrenzcatechin, gekennzeichnet dadurch, daß das o-Methallylbrenzcatechin in Gegenwart von Wasser erhitzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man o-Methallyloxyphenol in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls einem inerten organischen Lösungsmittel erhitzt.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man o-Methallyloxyphenol ohne Wasser in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels erhitzt und dann anschließend in Gegenwart von Wasser weiter erhitzt.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man zusätzlich in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels erhitzt.

5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, g e - k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das organische Lösungsmittel einen Siedepunkt oberhalb 70°C aufweist.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, g e - k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das organische Lösungsmittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff, oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, oder ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff, oder ein Keton oder ein Nitril, oder ein Alkohol ist.
7. Verfahren nach Punkt 6, g e k e n n z e i c h - n e t dadurch, daß das Lösungsmittel Octan oder Dodecan, oder Methylcyclohexan, oder Cyclohexan, oder Toluol, oder ein Xylool, oder Méthylisobutylketon ist.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, g e - k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Volumenverhältnis von eingesetztem Lösungsmittel zu Wasser < als 3 ist.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, g e k e n n - z e i c h n e t dadurch, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 100 bis 250°C liegt.
10. Verfahren nach Punkt 9, g e k e n n z e i c h - n e t dadurch, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 170 bis 230°C liegt.
11. Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran nach einem der Punkte 1 bis 10, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß man

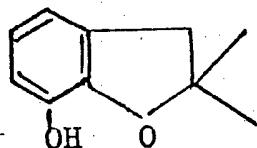
o-Methallylbrenzcatechin oder o-Methallyloxyphenol
in Gegenwart von Wasser erhitzt, wobei das Gew.-Ver-
hältnis von Wasser zu o-Methallyloxyphenol oder zu
o-Methallylbrenzcatechin 0,1 bis 20 beträgt.

12. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 11, g e -
k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Gew.-Ver-
hältnis von Wasser zu o-Methallyloxyphenol oder o-
Methallylbrenzcatechin 0,3 bis 5 beträgt.

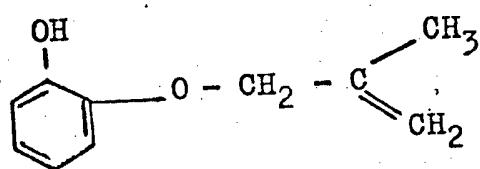
Hierzu 1 Seite Formeln

7227

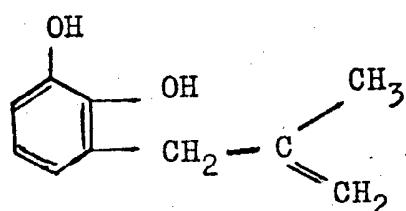
Formelblatt



(I)



(II)



(III)