

SZABADALMI LEÍRÁS

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(11)

194 201

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO.

C 07 D 307/86

A bejelentés napja: (22) 83.11.17. (21) 3967/83

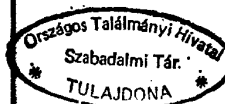
A bejelentés elsőbbsége: (33) FR:

(32) 82.11.18.

(31) (82/19548)

A közzététel napja: (41) (42) 1984.11.28.

Megjelent: (45) 1988.07.11.



Feltalálók: (72)

Veracini Serge, vegyész, Lyon, FR

Szabadalmaz: (71)

Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon, FR

(54)

Eljárás 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerint úgy járnak el, hogy az orto-metallil-oxi-fenol kiindulási anyagot melegítéssel átrendezik, majd az átrendezett vegyületet ciklizálják, emellett legalább a ciklizálási műveletet, de adott esetben az orto-metallil-oxi-fenol átrendezését is katalizátorként ónszármazék jelenlétében végzik.

A találmány tárgya eljárás 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán előállítására orto-metallil-oxi-fenolból.

Az (A) képletű 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán, amely önmagában ismert, használható a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofurán-7-il-metil-karbamat előállítására. Az utóbbi vegyület több célra szolgáló rovarirtószer, amely carbofuran néven ismeretes.

A 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán ismert módon előállítható a (B) képletű orto-metallil-oxi-fenolból vagy másképpen 2-metallil-oxi-fenolból, a vegyület átrendezésével (a metallilcsoport orto-helyzettű átrendezésével), így egy átrendezett vegyület képződik (főképpen orto-metallil-pirokatechin), mint köztitermék, és ennek az átrendezett vegyületnek a ciklizálásával kapják a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuránt.

Az orto-metallil-pirokatechin vagy másképpen 1,2-dihidroxi-3-metallil-benzol az (I) képletnek felel meg.

Az eljárás, amellyel az orto-metallil-oxi-fenol átalakítása 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuránná átrendezéssel és ciklizálással elvégezhető, már több szabadalmi bejelentés tárgyát képezte. Ezek az eljárások lényegesen eltérő eredményekhez vezettek, az alkalmazott reakciókörülményeknek megfelelően.

Az 1.403.952. számú francia szabadalmi leírás szerint az átalakítást úgy végzik, hogy az orto-metallil-oxi-fenolt magában felmelegítik 190°C-ra, az átalakulás alatt a hőmérséklet 270°C-ra emelkedik. A fenti szabadalmi leírás szerinti eljárásban a kitermelés csak 48,2%.

A 79/420.062.6 számú európai szabadalmi bejelentés (nyilvánosságra hozatali száma: 0.012.096) szerint az átalakítást úgy végzik, hogy az orto-metallil-oxi-fenolt víz, és ha célszerű, egy inert szerves oldószer jelenlétében körülbelül 200°C hőmérsékletre felmelegítik. Az így kapott kitermelés 69–72%.

A 80/420.130.9 számú európai szabadalmi bejelentés (nyilvánosságra hozatali száma 0.030.511) szerint az átalakítást úgy végzik, hogy az orto-metallil-oxi-fenolt egy alumínium-származék, előnyösen alumínium-izopropillát, mint katalizátor és ha célszerű, egy szerves oldószer jelenlétében általában 120–150°C hőmérsékletre felmelegítik. Az így kapott kitermelés 60–77% között változik. A fenti európai szabadalmi bejelentés 9. példája azt szemlélteti, hogy ha a reakciót alacsonyabb, így 100°C hőmérsékleten végzik, akkor lényegesen alacsonyabb (60,7%) a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán kitermelése, annak ellenére, hogy 1 mól orto-metallil-oxi-fenolra nagyobb mennyiségű, 0,3 mól katalizátort használtak.

A 80/104.521.2 számú európai szabadalmi bejelentés (nyilvánosságra hozatali száma 0.025.843) szerint az átalakítást úgy végzik, hogy az orto-metallil-oxi-fenolt legalább egy hidroxilcsoportot tartalmazó polihidroxi-alkil-éter oldószerben, p-toluol-szulfonsav vagy vas(III)-klorid katalizátor jelenlétében, körülbelül 150–190°C hőmérsékletre melegítik. Az ismertetett példák szerint a kitermelés 65–70%.

A fenti hivatkozások szerinti eljárások egyike sem bizonyult azonban teljesen kielégítőnek.

A találmány célja tökéletesített eljárás kidolgozása 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán előállítására, más katalizátor alkalmazásával, mint amit a fenti szabadalmi leírások és szabadalmi bejelentések ismertetnek és javasolnak.

Közelebbről, a találmány célja olyan eljárás kidolgozása 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán

előállítására orto-metallil-oxi-fenolból, amely lehetővé teszi, hogy a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuránt jó kitermeléssel állítsuk elő, emellett a reakciót lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten végezzük, mint a fenti szabadalmi leírások és szabadalmi bejelentések szerint.

Azt találtuk, hogy ez a cél a jelen találmány tárgyát képező új eljárással előnyösen megvalósítható.

A találmány tárgya eljárás 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán előállítására orto-metallil-oxi-fenolnak orto-metallil-oxi-pirokatechiné való átrendezésével és az átrendezett vegyület ciklizálásával oly módon, hogy legalább a ciklizálást ön(II)-klorid, ön(IV)-klorid, ön-acetát, ön-metoxid, dibutil-2-diacetát vagy dibutil-ön-diklorid katalizátor jelenlétében egy mól kiindulási vegyületre vonatkoztatva 0,009–0,06 mól katalizátor alkalmazásával 95–130°C-on végezzük.

A találmány szerinti eljárás egyik módja szerint az orto-metallil-oxi-fenolt először az ónszármazék nélkül magas hőmérsékletre melegítjük, amikor is az alkalmazott körülményektől függően — a kiindulási anyag részben vagy teljesen átalakul az átrendezett vegyületté (orto-metallil-pirokatechiné). Az így kapott reakciókeveréket ezután az ónszármazék jelenlétében melegítve, az átrendezett vegyületet ciklizáljuk.

A találmány szerinti eljárásnak ennél a megvalósítási módjánál az átrendezési műveletet és a ciklizálási műveletet két teljesen különböző műveletben végezzük: így az orto-metallil-oxi-fenolt melegítve, azt átrendezzük — például a 80/420.130.9 számú európai szabadalmi bejelentés 9. számú, összehasonlító példájának reakciókörülményei szerint eljárva —, így egy olyan keveréket kapunk, amely főleg orto-metallil-pirokatechint tartalmaz, majd egy másik, az elsőől elkülönített műveletben ezt a reakciókeveréket egy fent említett ónszármazék jelenlétében melegítjük. A találmány szerinti eljárás ezen módjának egy változata szerint az átrendezést és a ciklizálást egymás után, ugyanabban a készülékben is végezzük, a melegítést először az ónszármazék nélkül végezve, majd az ónszármazék jelenlétében folytatva, amit akkor adunk a reakciókeverékhez.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös megvalósítási módja szerint az orto-metallil-oxi-fenol átrendezését egy előzőekben említett ónszármazék jelenlétében melegítéssel, és az átrendezett vegyület ciklizálását is az ónszármazék jelenlétében melegítéssel végezzük. A találmány szerinti eljárásnak ennél az előnyös módjánál kiváltképpen előnyös, ha az orto-metallil-oxi-fenolt az ónszármazék jelenlétében a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán képződéséig folytatjuk. Megfigyeltük, hogy ilyen körülmények között a második átalakulás azonnal követi az első. Így tehát ez olyan eljárás, amely lehetővé teszi, hogy a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuránt az orto-metallil-oxi-fenolból egyetlen műveletben állítsuk elő. Ennél az eljárásnál az orto-metallil-oxi-fenolt az ónszármazék jelenlétében melegítjük. Ezek képezik a találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módját.

Különösen előnyös az sn(II)-klorid, mivel ez 100°C feletti hőmérsékleten nagy kitermelés elérését teszi lehetővé, amint azt a példák szemléltetik.

Az alkalmazandó ónszármazék mennyiségének elelegendőnek kell lenni ahhoz, hogy az átalakulás a reakciókörülmények között kielégítően végbemenjen. Ezt általában elérjük, ha 1 mól átalakítandó vegyületre, az orto-metallil-oxi-fenolra vagy ennek a vegyületnek

az átrendezéséből létrejött származékokra 0,009–0,06 mól ónszármazékot használunk. A katalizátor mennyiségének felső határa nem kritikus.

A hőmérséklet, amelyre a vegyületet az ónszármazék jelenlétében felmelegítjük, 95–130°C.

Ha a katalizátorként használt ónszármazék ón(II)-klorid, akkor igen jó eredményeket kapunk, ha a reakciót 100°C feletti hőmérsékleten végezzük.

A találmány szerinti átalakítást végezhetjük úgy, hogy az orto-metallil-oxi-fenolt és/vagy átrendezett termékét egymagában, oldószer nélkül melegítjük.

Az átalakítást azonban előnyösen szerves oldószerben végezzük, célszerűen egy aromás szénhidrogénben, így toluolban vagy o-, m- vagy p-xilolban; alifás szénhidrogénben, így oktánban vagy dekánban; klórozott aromás szénhidrogénben; cikloalifás szénhidrogénben, így ciklohexánban; alifás vagy aromás éterben, így anizolban; ketonban, így metil-izobutil-etonban; alkoholban, így rövidszénláncú alkoholban, például izopropanolban; fenolokban és főképpen magában a fenolban; polihidroxi-alkil-éterekben (amelyeket például a 80/104.521.2 számú európai szabadalmi bejelentésben említünk); ez a felsorolás azonban nem jelent korlátozást.

A találmány szerinti átalakítást előnyösen légköri nyomáson végezzük, de végezhetjük a légköritől eltérő nyomáson is. Így például, ha olyan oldószert akarunk használni, amelynek forráspontja normál légköri nyomáson az alatt van, amelyen a reakciót el akarjuk végezni, akkor a találmány szerinti átalakítást elvégezhetjük autoklávban, a légkörinél nagyobb nyomáson.

Az időtartam, amely szükséges a találmány szerinti átalakítás végrehajtásához, függ az alkalmazott hőmérséklettől és más faktoroktól is, így a katalizátor megválasztásától, de az átalakítás ideje általában annál rövidebb, minél magasabb a hőmérséklet. Az átalakítás ideje általában 15 perc és 20 óra között van.

Amikor a reakció végbement, a kapott 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuránt bármely, önmagában ismert eljárással, például desztillációval elkülönítjük. Bizonyos felhasználási célokra azonban a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuránt nem kell feltétlenül elkülöníteni, ilyen esetekben a reakcióközegben hagyhatjuk, s ezt használjuk fel a kívánt módon. Az ónszármazékot a reakciókeverékből egy erős sav vizes oldatával mosva távolíthatjuk el.

A találmány szerinti eljárás kiviteli módját a példák szemléltetjük anélkül, hogy a találmány olalmi körét ezekre korlátoznánk.

A példákban a konverzió foka jelenti az orto-metallil-oxi-fenol átalakulásának fokát, a vegyületnek a reakcióközegben a művelet elején, illetve végén jelenlévő mennyiségéből számítva. A kitermelés a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán kitermelését jelenti, az átalakult orto-metallil-oxi-fenolból számítva.

1. példa

Az alkalmazott készülék áll egy 100 ml-es gömb-lombikból, amely visszafolyató hűtővel és mágneses keverőráddal van felszerelve.

A lombikba egymás után beadagolunk 1,0294 g ($6,28 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenolt, 0,052 g ($2,74 \cdot 10^{-4}$ mól) ón(II)-kloridot és 50 ml metil-izobutil-ketont.

A keveréket 16 óra 30 percgig keverés közben 100

°C-on melegítjük, majd szobahőmérsékletre (25°C) lehűtjük. Ezután a keverékhez 20 ml 2 n sósavat, majd 20 ml etil-acetátot adunk, és választótölcsérben az egész keveréket jól összerázzuk.

Amikor a szerves fázis és a vizes fázis különvált, a szerves fázist 30 ml desztillált vízzel mossuk, ezt a mosófolyadékot a vizes fázishoz adjuk. A vizes fázist ezután 20 ml etil-acetáttal mossuk, ezt a mosófolyadékot a szerves fázishoz adjuk. A szerves fázis térfogatát ezután 100 ml-re kiegészítjük, és az így kapott oldatot folyadékfázis-kromatográfiával analizáljuk.

Az oldatban a következőket találtuk:
0,0224 g ($1,36 \cdot 10^{-4}$ mól) át nem alakult orto-metallil-oxi-fenol,
0,793 g ($4,83 \cdot 10^{-3}$ mól) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán és
0,0017 g ($1 \cdot 10^{-5}$ mól) orto-metallil-pirokatechin.

Az eredmények a következők:

a konverzió foka: 98%,
a kitermelés: 78,7%.

2. példa

Ugyanúgy járunk el, mint az 1. példában, ugyanazt az ónszármazékot (SnCl_2) és ugyanazt az oldószert használva, de a kiindulási anyagok mennyisége a következő:

1,9421 g ($1,184 \cdot 10^{-2}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol,
0,1121 g ($5,91 \cdot 10^{-4}$ mól) ón(II)-klorid,
35 ml metil-izobutil-eton.

A melegítést 105°C-on végezzük, 9 óra 30 percgig.

Az eredmények a következők:

a konverzió foka: 100%,
a kitermelés: 79%.

3. példa

Az 1. példa szerinti eljárást alkalmazzuk és ugyanazt az ónszármazékot és oldószert használjuk, mint az 1. példában. A kiindulási anyagok:

2,040 g ($12,44 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol,
0,101 g ($5,3 \cdot 10^{-4}$ mól) ón(II)-klorid és
18 ml metil-izobutil-eton.

A melegítést 105°C-on 6 órán át végezzük keverés közben, inert atmoszférában.

Az eredmények a következők:

a konverzió foka: 87,7%,
a kitermelés: 79,3%.

4. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, ugyanazt az ónszármazékot használjuk, mint az 1. példában, de a metil-izobutil-eton helyett izopropanolt alkalmazunk, és a reakciót autoklávban, inert atmoszférában végezzük. Az eljárás végrehajtásához a következő kiindulási anyagokat használjuk:

1,619 g ($9,87 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenolt,
0,0891 g ($0,470 \cdot 10^{-3}$ mól) ón(II)-kloridot és
12 ml izopropanolt.

A keveréket 16 órán át 100°C-on melegítjük.

Az eredmények a következők:

a konverzió foka: 54,3%,
a kitermelés: 79,6%.

5. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, ugyanazt

az ónszármazékot használjuk, mint az 1. példában, de az orto-metallil-oxi-fenolt egymagában, oldószer nélkül melegítjük.

A kísérlethez alkalmazott kiindulási anyagok:
1,4727 g ($8,98 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol és
0,0150 g ($7,9 \cdot 10^{-5}$ mól) ón(II)-klorid.

A melegítést 7 óra 30 percig 100°C -on végezzük.

A kapott eredmények:
a konverzió foka: 100%,
a kitermelés: 53%.

6. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, de katalizátorként a $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}$ képletű ón(II)-acetátot használjuk, és a reakciót oldószerként m-xilolban végezzük. A kiindulási anyagok a következők:
1,6456 g ($10,03 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol,
0,0487 g ($0,206 \cdot 10^{-3}$ mól) ón(II)-acetát és
11 ml m-xilol.

A melegítést 16 órán át 120°C -on inert atmoszférában végezzük.

A kapott eredmények:
a konverzió foka: 86,6%,
a kitermelés: 67,3%.

7. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, de katalizátorként a $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Sn}$ képletű ón-metoxidot használjuk, és az orto-metallil-oxi-fenol melegítését magában, oldószer nélkül végezzük.

Az eljáráshoz alkalmazott kiindulási anyagok:
2,2740 g ($13,86 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol és
0,0273 g ($0,15 \cdot 10^{-3}$ mól) ón-metoxid.

A melegítést 14 órán át 97°C -on végezzük keverés közben, iners atmoszférában.

A kapott eredmények a következők:
a konverzió foka: 63,5%,
a kitermelés: 61,7%.

Az ón-metoxidot J.S. Morrison és H.M. Haendler [J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 395 (1967)] eljárása szerint állítottuk elő.

8. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, de katalizátorként a $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ képletű dibutil-ón-diacetátot használjuk, és az orto-metallil-oxi-fenol melegítését önmagában, oldószer alkalmazása nélkül végezzük.

A kísérlethez használt kiindulási anyagok:
1,720 g ($10,49 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol és
0,0368 g ($0,105 \cdot 10^{-3}$ mól) dibutil-ón-diacetát.

A melegítést 95°C -on 15 óra 30 percig végezzük, keverés közben, iners atmoszférában.

A kapott eredmények:
a konverzió foka: 56%,
a kitermelés: 50%.

9. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, de katalizátorként a $(\text{Cl})_2\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ képletű dibutil-ón-dikloridot használjuk, és az orto-metallil-oxi-fenol melegítését magában, oldószer alkalmazása nélkül végezzük.

A kísérlethez használt kiindulási anyagok:
2,020 g ($12,19 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol és

0,036 g ($0,118 \cdot 10^{-3}$ mól) dibutil-ón-diklorid.
A melegítést 120°C -on 6 órán át végezzük.

A kapott eredmények a következők:
a konverzió foka: 67,5%,
a kitermelés: 55,5%.

10. példa

Az 1. példában leírt eljárás szerint járunk el, de katalizátorként az SnCl_4 képletű ón(IV)-kloridot használjuk, és a reakciót – mint az 1. példában – metil-izobutil-etonban hajtjuk végre.

A kísérlethez használt kiindulási anyagok:
2,020 g ($12,32 \cdot 10^{-3}$ mól) orto-metallil-oxi-fenol,
0,147 g ($0,56 \cdot 10^{-3}$ mól) ón(IV)-klorid és
18 ml metil-izobutil-eton.

A melegítést 105°C -on 6 órán át végezzük, keverés közben, inert atmoszférában.

A kapott eredmények a következők:
a konverzió foka: 99%,
a kitermelés: 48%.

11. példa

Iners atmoszférába helyezett, keverővel ellátott hengeralakú edényt alkalmazunk.

Az edénybe helyezünk 0,1336 g olyan terméket, amely 80 tömeg% orto-metallil-pirokatechint ($0,652 \cdot 10^{-3}$ mól) és 0,0043 g ($0,012 \cdot 10^{-3}$ mól) dibutil-ón-diacetátot tartalmaz.

A melegítést 130°C -on 3 óra 30 percig végeztük. Ezután megállapítottuk, hogy az orto-metallil-pirokatechin teljesen eltűnt a reakciókeverékből és a kapott 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán kitermelése, ami 0,109 g, 100%-os hozamnak felel meg a kiindulási orto-metallil-pirokatechinre számítva.

Az orto-metallil-pirokatechint tartalmazó kiindulási anyagot orto-metallil-oxi-fenolból állítottuk elő, ciklohexánban, 1 óra 30 percig 200°C -on végzett melegítéssel.

35

„A” kísérlet

40

Az 1. példában alkalmazott készülékben melegítjük az orto-metallil-oxi-fenolt magában, oldószer alkalmazása és ónszármazék jelenléte nélkül. A melegítést 112°C -on 24 órán át végezzük.

Az így kapott eredmények:
a konverzió foka: 43%,
a kitermelés: 0%.

45

A reakciókeverék analízise azt mutatja, hogy az főképpen nem ciklizált orto-metallil-pirokatechinből és kisebb részben para-metallil-pirokatechinből (vagy 1,2-dihidroxi-4-metallil-benzolból) áll, ezek aránya az átalakult orto-metallil-oxi-fenolra számítva 62,3%, illetve 20,2%.

50

„B” kísérlet

55

Ugy járunk el, mint az A kísérletben, az orto-metallil-oxi-fenolt magában, ónszármazék jelenléte nélkül melegítjük, de a melegítést 130°C -on 15 órán át végezzük.

A kapott eredmények a következők:
a konverzió foka: 82 %,
a kitermelés: 1,4%.

60

A reakciókeverék analízise azt mutatja, hogy az főképpen nem ciklizált orto-metallil-pirokatechinből és kisebb részben para-metallil-pirokatechinből áll, ezek aránya az átalakult orto-metallil-oxi-fenolra számítva 61%, illetve 22%.

„C” kísérlet

Az A kísérlet szerint járunk el, az orto-metallil-oxi-fenolt ónszármazék jelenléte nélkül melegítjük, de szerves oldószerként p-xilolban 140°C-on 11 órán át.

Az így kapott eredmények:

a konverzió foka: 98,2%,

a kitermelés: 1,8%.

A reakciókeverék analízise azt mutatja, hogy az főképpen nem ciklizált orto-metallil-pirokatechinből és kisebb részben para-metallil-pirokatechinből áll.

A fenti A, B és C kísérletek azt mutatják, hogy ónszármazék nélkül 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán 112–140°C hőmérséklettartományban lényegileg nem képződik, mivel a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán kitermelés a fenti körülmények között 0–1,8%.

A C kísérlet azt is szemlélteti, hogy az orto-metallil-oxi-fenol átrendeződése kielégítően elérhető (a konverzió foka 98,2%) katalizátor jelenléte nélkül, feltéve, hogy a melegítést magasabb hőmérsékleten, 140°C-on végezzük.

Az 1–11. példákban leírt kísérletek azt mutatják, hogy a ciklizáció igen hasonló hőmérsékleti viszonyok között és bizonyos esetekben alacsonyabb hőmérsékleten is kielégítően végbemegy, ha a reakciókeverékben egy ónszármazék van jelen, mivel ilyen reakciókörülmények között a 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán kitermelése 48% (10. példa) és 79,6% (4. példa) között változik.

Összehasonlítva az eredményeket, amelyeket az 1–7. példákban alkalmazott kétvegyértékű ónszármazékokkal kaptunk, azokkal az eredményekkel, amelyeket a 8–10. példákban alkalmazott négyvegyértékű ónszármazékokkal értünk el, látható, hogy a kétvegyértékű ónszármazékok általában lényegesen nagyobb 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán

kitermeléshez vezetnek, mint a négyvegyértékű ónszármazékok.

Végül, összehasonlítva a 3. példában az ón(II)-kloriddal kapott kitermelést, ami 79,3%, a 10. példában ón(IV)-kloriddal kapott 48% kitermelést, teljesen egyforma reakciókörülményeket alkalmazva kitűnik, hogy az orto-metallil-oxi-fenol átalakításában 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuránná az ón(II)-klorid az ón(IV)-kloridot észrevehetően felülmúlja.

Hivatkozva továbbá az 1. és 2. példára, megfigyelhető, hogy katalizátorként ón(II)-klorid alkalmazása 100°C feletti hőmérsékleten lehetővé teszi, hogy az orto-metallil-oxi-fenol konverzió foka nagy legyen, így 98–100% és nagy legyen a kitermelés is, így 78,7–79%.

A fentiekből kitűnik, hogy eredményeink lényegileg egyformák az említett 0.012.096 és 0.030.511 számú európai szabadalmi bejelentések példáiban lényegesen magasabb hőmérsékleten kapott legjobb eredményekkel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

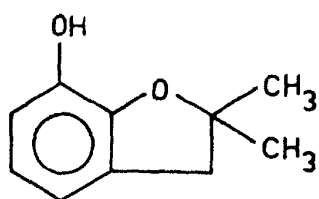
1. Eljárás 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofurán előállítására orto-metallil-oxi-fenolnak orto-metallil-pirokatechiné való átrendezésével és az így kapott átrendezett vegyület ciklizálásával, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy legalább a ciklizálást ón(II)-klorid, ón(IV)-klorid, ón-acetát, ón-metoxid, dibutil-ón-diacetát és dibutil-ón-diklorid valamelyike, mint katalizátor jelenlétében végezzük a kiindulási vegyület egy móljára vonatkoztatva 0,009–0,06 mól katalizátor alkalmazásával, 95–130°C-on, adott esetben oldószer jelenlétében.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy mind az átrendezést, mind a ciklizálást ón(II)-klorid, ón(IV)-klorid, ón-acetát, ón-metoxid, dibutil-ón-diacetát vagy dibutil-ón-diklorid katalizátor jelenlétében végezzük, a kiindulási vegyület egy móljára vonatkoztatva 0,009–0,06 mól katalizátor alkalmazásával, 95–130°C-on, adott esetben oldószer jelenlétében.

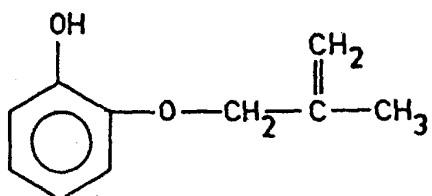
1 db rajz

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán

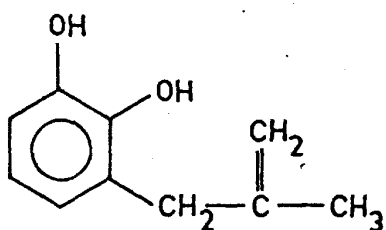
KODEX



(A)



(B)



(I)

Sn(R)_m

(II)