



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 D 307/78
C 07 D 307/92
C 07 D 409/14



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

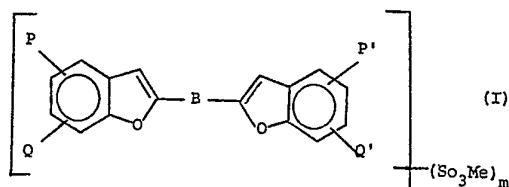
(11)

637 128

(21) Gesuchsnummer:	2705/78	(73) Inhaber:	Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	13.03.1978		
(30) Priorität(en):	16.03.1977 DE 2711363	(72) Erfinder:	Dr. Erich Schinzel, Hofheim/Taunus (DE)
(24) Patent erteilt:	15.07.1983		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.07.1983	(74) Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

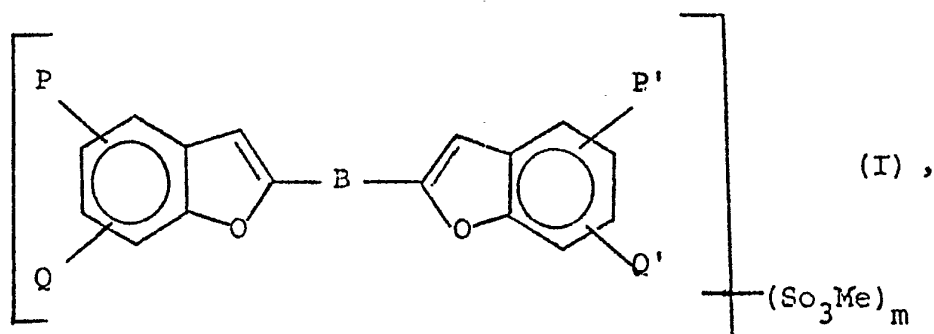
(54) Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Benzofuran-Derivaten.

(57) Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Bis-[benzofuranyl-(2)]-Verbindungen der Formel I, worin die Substituenten im Anspruch 1 definiert sind, indem man die entsprechenden unsulfonierten Bis-[benzofuranyl-(3)]-Verbindungen mit Schwefelsäure mit einem Gehalt von 90 bis 100 % behandelt und die gebildeten Mono- und Polysulfonsäuren als solche oder nach Überführung in ihre Salze isoliert.

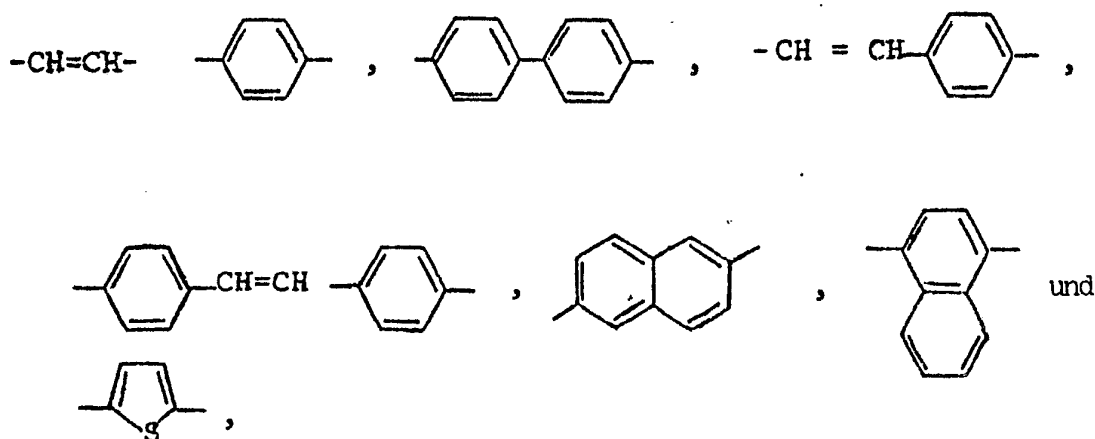


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Bis-[benzofuranyl-(2)]-Verbindungen der allgemeinen Formel I



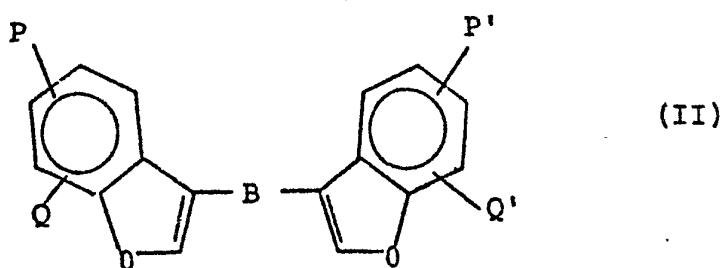
in welcher B eine direkte Bindung oder eine der nachstehend aufgeführten Gruppen bedeutet



P, Q, P' und Q' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogenatome, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy- oder Phenylgruppen, Cyano, gegebenenfalls verestertes Carboxy oder ein Amid oder Hydrazid der Carboxylgruppe oder ein analoges Thioderivat davon oder P und Q sowie P' und Q' zusammen einen niederen Alkylrest oder einen ankondensierten Ben-

zolkern,

Me Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation oder ein Ammoniumion und m die Zahlen 1, 2, 3 und 4 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Bis-[benzofuranyl-(3)]-Verbindungen der Formel II



Schwefelsäure mit einem Gehalt von 90 bis 100% einwirken lässt und die gebildeten Mono- und Polysulfonsäuren der Formel I als solche oder nach Überführung in ihre entsprechenden Salze isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

dass man die Einwirkung von Schwefelsäure bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 80°C, durchführt.

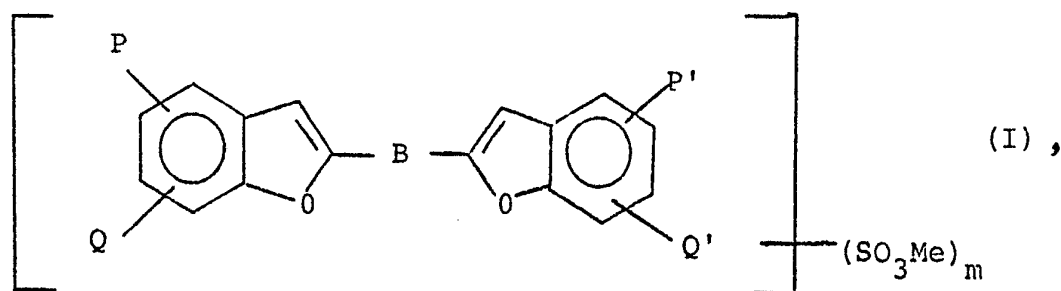
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schwefelsäure 3 bis 20 Stunden auf die Verbindungen der Formel II einwirken lässt.

Es ist bereits bekannt, 2-Naphthyl-benzofurane dadurch herzustellen, dass man α - oder β -Phenoxyacetyl-naphthaline in Polyphosphorsäure auf 135–140°C erhitzt [I.N. Chatterjea et al., J. Indian Chem. Soc. 47, 261 (1970)].

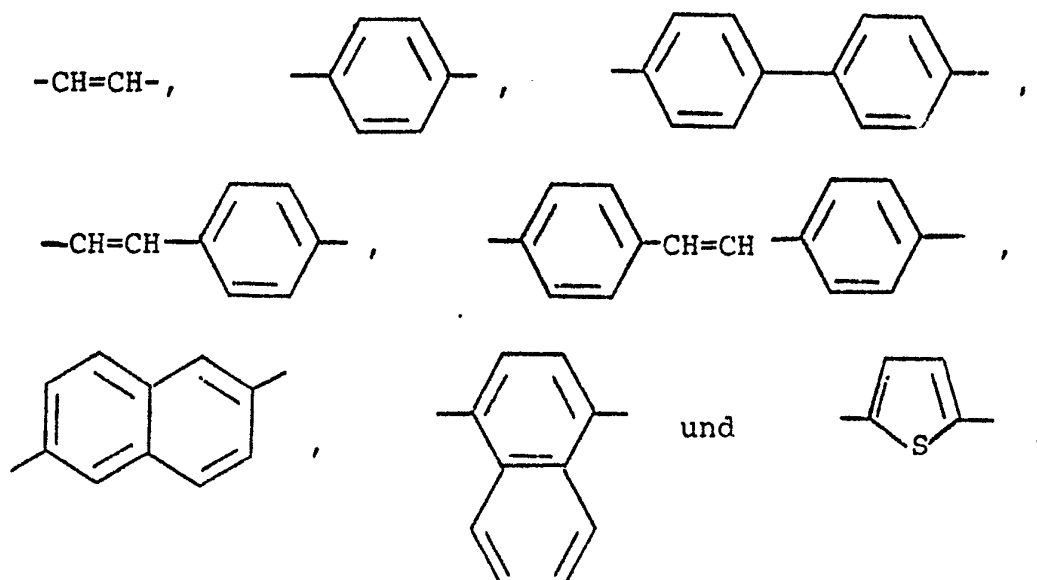
In analoger Weise gelingt die Herstellung des 2-Phenyl-

benzofuran ausgehend von ω -Phenoxy-acetophenon durch Einwirkung von Flussäure [O. Dann u. Mitarbeiter, Chem. Ber. 91, 172 (1958)].

Es wurde nun gefunden, dass sich die Bis-[benzofuranyl-(2)]-Verbindungen der allgemeinen Formel I,

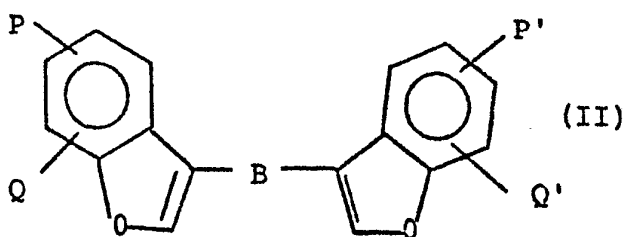


in der B eine direkte Bindung oder eine der nachstehend aufgeführten Gruppen bedeutet



P, Q, P' und Q' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogenatome, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy- oder Phenylgruppen, Cyano, gegebenenfalls verestertes Carboxy oder ein Amid oder Hydrazid der Carboxylgruppe oder ein analoges Thioderivat davon oder P und Q sowie P' und Q' zusammen einen niederen Alkylrest oder einen ankondensierten Benzolkern,

Me Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation oder ein Ammoniumion und m die Zahlen 1, 2, 3 und 4 bedeuten, herstellen lassen, wenn man auf Bis-[benzofuranyl-(3)]-Verbindungen der Formel II



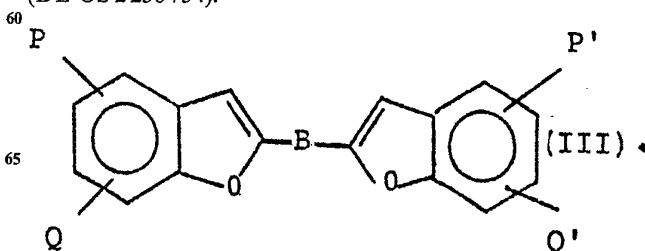
Schwefelsäure mit einem Gehalt von 90 bis 100% H_2SO_4 vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C , besonders bevorzugt 20 bis 80°C , vorzugsweise in einer Zeitspanne von 3 bis 20 Stunden einwirken lässt und die gebildeten Mono- bzw. Polysulfonsäuren der Formel I als solche oder nach Überführung in ihre entsprechenden Salze isoliert. In den Verbindungen der Formel II haben die Reste B, P, P' und Q, Q' die unter der Formel I angegebene Bedeutung.

Überraschenderweise laufen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Bis-benzofuranyl-Verbindungen der Formel II unter den angegebenen Bedingungen zwei Reak-

tionsschritte hintereinander, bzw. zum Teil zugleich ab; erstens die Einführung von bis zu 4 Sulfonsäuregruppen und zweitens die Umlagerung der Benzofuranyl-(3)- in Benzofuranyl-(2)-Reste.

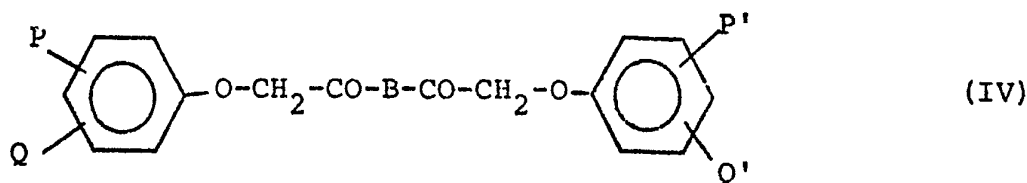
Da die Bis-[benzofuranyl-(2)]-Verbindungen der Formel I in wässriger Lösung lebhaft fluoreszieren, die Bis-[benzofuranyl-(3)]-Derivate der Formel II aber im reinen Zustand keinerlei Fluoreszenz zeigen, lässt sich der zeitliche Verlauf der Umlagerung in einfacher Weise verfolgen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Natur der Reste B, P, P' und Q, Q' beobachtet man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Verbindungen der Formel II zunächst den Eintritt von Sulfonsäuregruppen unter Bildung von wasserlöslichen, zum Teil nur ganz schwach fluoreszierenden Bis-benzofuranyl-(3)-sulfonsäuren, die mit Temperaturerhöhung bzw. mit fortschreitender Reaktionszeit in die lebhaft fluoreszierende Bis-[benzofuranyl-(2)]-sulfonsäuren der Formel I übergehen.

Die aus den Verbindungen der Formel II durch Einwirkung von Schwefelsäure in der geschilderten Weise erhaltenen Polysulfonate der Formel I erweisen sich im IR-spektroskopischen Vergleich als praktisch identisch mit solchen Polysulfonaten, die durch Sulfonierung der Bis-[benzofuranyl-(2)]-Verbindungen der Formel III erhalten wurden (DE-OS 2 238 734).

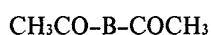


Die Verbindungen der allgemeinen Formel II kann man in an sich bekannter Weise durch Ringschluss mit Polyphos-

phorsäure bei erhöhten Temperaturen von Verbindungen der allgemeinen Formel IV



(Ahmed Mustafa, Benzofurans, S. 13 ff in der Serie «The Chemistry of Heterocyclic Compounds» von Weissberger und Taylor) erhalten. Die Verbindungen der Formel IV können ebenfalls nach bekannten Verfahren erhalten werden, z.B. durch Bromierung von Bis-acetyl-Verbindungen der Formel



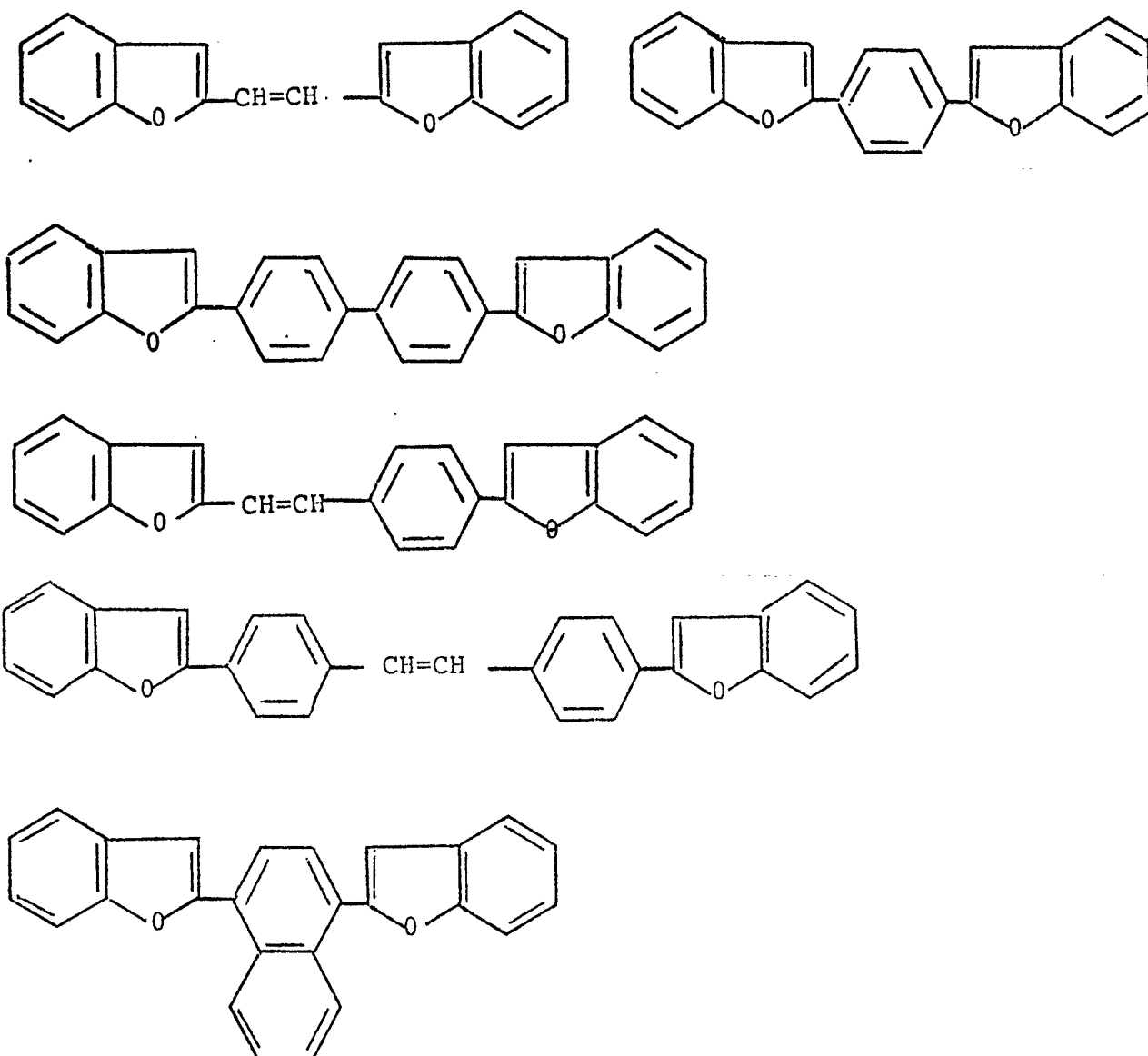
und Umsetzung der erhaltenen Bis-bromacetyl-Verbindungen mit dem entsprechend substituierten Phenol in Gegenwart von Alkali.

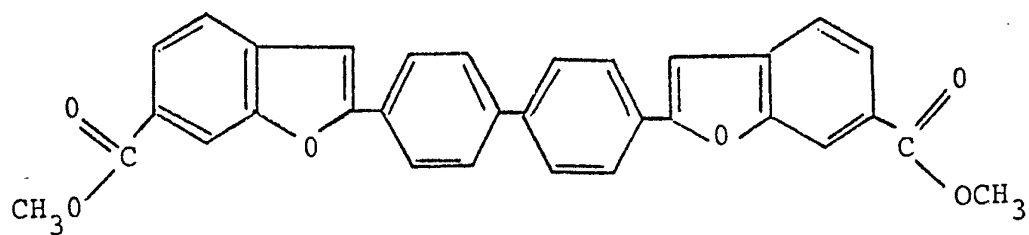
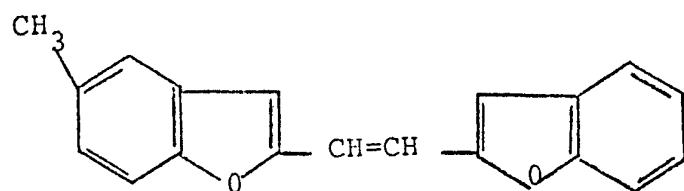
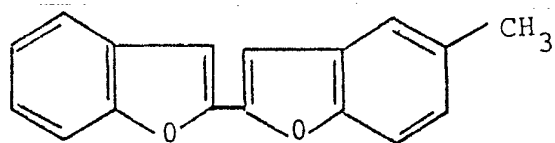
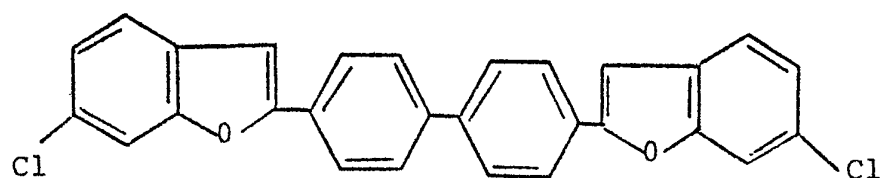
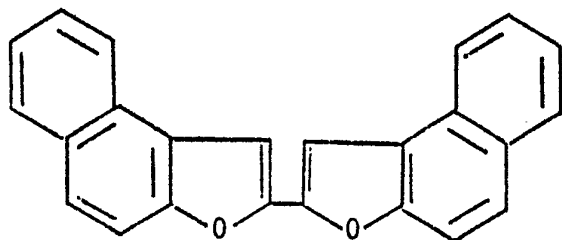
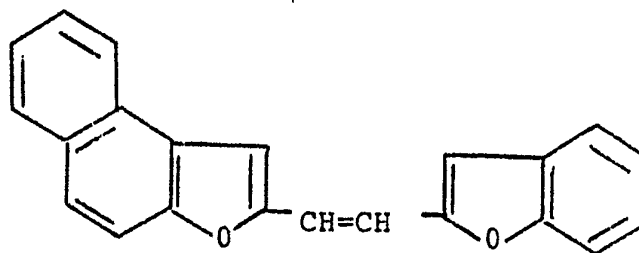
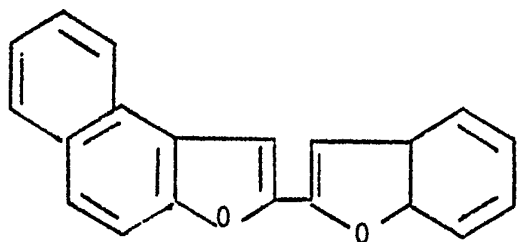
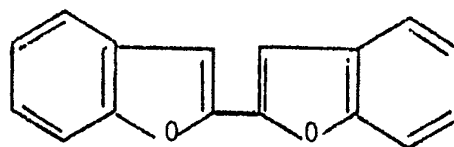
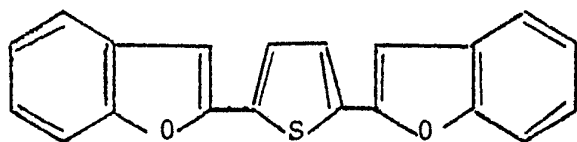
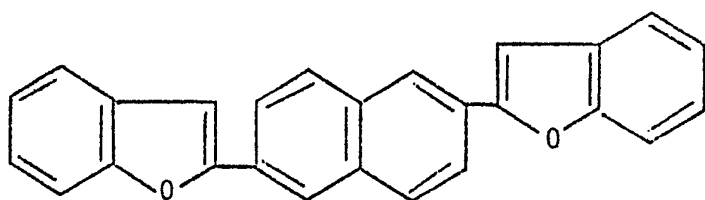
Durch das oben beschriebene Verfahren eröffnet sich ein technisch einfacher Weg zur Herstellung von Bis-[benzofuranyl-(2)]-sulfonaten, die wertvolle optische Aufheller dar-

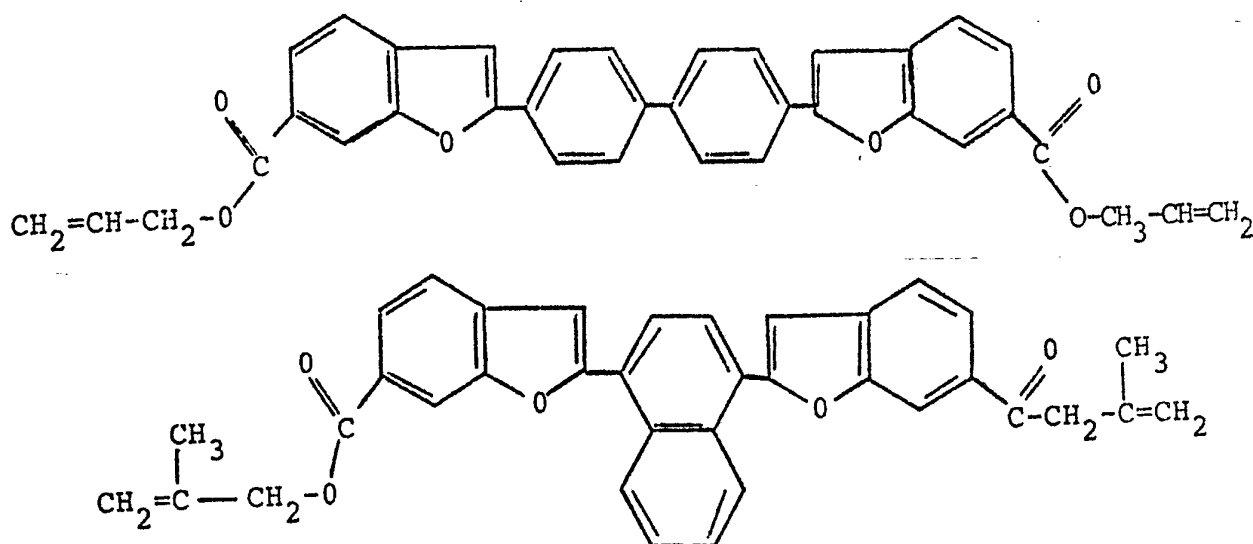
stellen für mehrere Einsatzgebiete in der Textil- und Waschmittelindustrie.

Unter den Salzen der Verbindungen der Formel I sind Salze mit farblosen Kationen zu verstehen, wobei Alkalimetall- oder Ammoniumionen bevorzugt sind. Unter einer Carbonsäureamidgruppe ist insbesondere eine solche der Formel CONR^2R^3 zu verstehen, in welcher die Reste R^2 und R^3 Wasserstoffatome oder niedere, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen bedeuten, die auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen hydroaromatischen Ring bilden können, ferner Säurehydrazide und die analogen Thioderivate. Unter dem Begriff «niedere» sind solche Gruppen zu verstehen, die 1-4 C-Atome enthalten.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können z.B. die Mono- und Polysulfonate der folgenden Bis-[benzofuranyl-(2)]-Verbindungen erhalten werden:

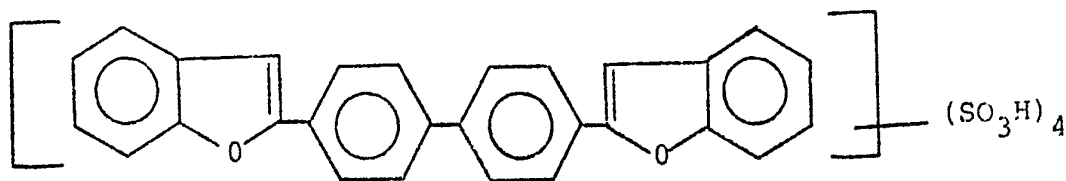




*Beispiel*

In 186 g Schwefelsäure (95–97%ig) werden unter Rühren und Stickstoffüberlagerung bei 55–60°C 5,8 g 4,4'-Bis-[benzofuranyl-(3)]-diphenyl vom Schmelzpunkt 217–219°C eingetragen und 12 Stunden bei dieser Temperatur verrührt. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsgemisch auf eine Mischung aus 100 g Eis und 100 ml Wasser. Durch Neutralisation mit Natronlauge und anschliessendes Aussalzen

der geklärten Lösung mit Natriumchlorid erhält man ein schwach gefärbtes Produkt, das bei 60°C im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Es werden 32,3 g eines Salzgemisches gewonnen, welches neben Natriumchlorid und Natriumsulfat 10,2 g des Natriumsalzes der folgenden Tetrasulfonsäure enthält, entsprechend einer Ausbeute von 86% der Theorie



Das auf diesem Wege dargestellte Tetrasulfonat zeigt in wässriger Lösung eine lebhaft rotstichig-blaue Fluoreszenz und erweist sich im IR-spektroskopischen Vergleich sowie im Vergleich der Spektraldaten und anwendungstechnischen Eigenschaften als identisch mit einem Tetrasulfonat, das durch Sulfonierung des 4,4'-Bis-[benzofuranyl-(2)]-diphenyls vom Schmelzpunkt 365–370°C erhalten wurde.

Das als Ausgangsmaterial benötigte 4,4'-Bis-[benzofuranyl-(3)]-diphenyl kann auf folgendem Wege hergestellt werden:

Zu einer Suspension von 178,5 g 4,4'-Bis-acetyl-diphenyl in 1500 ml Eisessig, welche mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzt wurde, lässt man unter Rühren bei 40°C im Verlauf von 1 Stunde 240 g Brom zutropfen und rührt das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden bei dieser Temperatur nach. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und isoliert das bräunliche Bromierungsprodukt auf einer Nutsche. Nach dem Waschen mit 750 ml Eisessig und Wasser erhält man 273 g des 4,4'-Bis-bromacetyl-diphenyls, das nach Umlösung aus Chlorbenzol bei 208–210°C unter Zersetzung schmilzt.

In eine Lösung von 147,7 g Phenol in 930 ml Dimethylformamid werden unter Rühren 217 g Kaliumcarbonat eingetragen. In ca. 15 Minuten gibt man 208 g des 4,4'-Bis-bromacetyl-diphenyls portionsweise bei einer Temperatur <220°C hinzu. Man rührt 5 Stunden bei 15°C und anschliessend 15 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach dem Abkühlen auf 5°C wird abgesaugt und mit Dimethylformamid und anschliessend mit Wasser frei von Bromionen gewaschen. Nach dem Trocknen bei 60°C im Vakuum werden 133 g des 4,4'-Bis-phenoxy-acetyl-diphenyls vom Schmelzpunkt 176–179°C erhalten.

In 844 g Polyphosphorsäure werden unter Rühren und

Überlagerung mit Stickstoff bei 95–100°C 84,4 g des 4,4'-Bis-phenoxy-acetyl-diphenyls eingetragen. Man rührt 31 Stunden bei 95–100°C, kühlt auf 60°C ab und lässt bei dieser Temperatur 1 Liter Wasser zutropfen. Man rührt ½ Stunde nach, saugt bei Raumtemperatur ab und wäscht mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60°C werden 76,2 g des 4,4'-Bis-[benzofuranyl-(3)]-diphenyls als gelbliches Pulver erhalten, das nach Umlösung aus Toluol einen Schmelzpunkt von 217–219°C aufweist.

In analoger Weise werden die in den folgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführten Vorprodukte hergestellt:

Tabelle 1

$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$			
Lfd.-Nr.	R	Schmelzpunkt	gereinigt das
101		176–179°C	Chlorbenzol
102		169–171°C	Chlorbenzol
103		161–162°C	Chlorbenzol

Tabelle 1 Fortsetzung

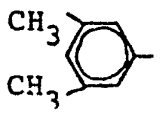
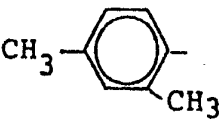
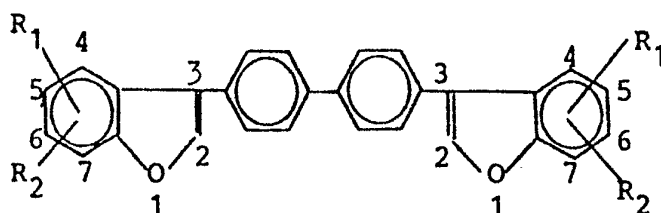
Lfd.-Nr.	R	Schmelzpunkt	gereinigt das
104		188-193°C	Toluol
105		166-168°C	Chlorbenzol

Tabelle 2



Lfd. Nr.	R ₁ , R ₂	Position	Schmelzpunkt	gereinigt das
106	H, H	-, -	217-219°C	Toluol
107	CH ₃ , H	5, -	241-243°C	Chlorbenzol
108	H, CH ₃	-, 7	221-223°C	Chlorbenzol
109	CH ₃ , CH ₃	4, 6	214-216°C	Chlorbenzol
110	CH ₃ , CH ₃	5, 7	217-219°C	Dimethyl- formamid

Die sulfonierte Umlagerung der in Tabelle 2 aufgeführten Benzofuranyl-(3)-Derivate zu den sehr hoch und nur unter Zusetzung schmelzenden Tetrasulfonaten der entspre-

chenden Benzofuranyl-(2)-Verbindungen wird in der im Beispiel beschriebenen Weise durchgeführt.