

Über die Bildungsweise der 2-Oxynaphthoësäure-(3)

Von HANS Z. LECHER und MARIO SCALERA

Inhaltsübersicht

Eine Veröffentlichung von SEIDEL, WOLF und KRAUSE¹⁾ wird ergänzt: 1. durch Hinweis auf frühere Veröffentlichungen, 2. durch Beschreibung von Bereitung und Eigenschaften wasserfreier Dioxanlösungen von Natrium- β -naphtholat.

Ein Verfahren zur Herstellung von 2-Oxynaphthoësäure-(3) in einer solchen Lösung wird diskutiert und beschrieben.

Die Bildung dieser Säure in einer Lösung von Natrium- β -naphtholat in β -Naphthol wird beschrieben.

Unter obigem Titel haben vor kurzem F. SEIDEL, LEOPOLD WOLF und H. KRAUSE in dieser Zeitschrift¹⁾ eine interessante Arbeit über die Carboxylierung des Natrium- β -naphtholats veröffentlicht. Es ist aber den genannten Autoren entgangen, daß ihre Schlußfolgerungen und ein nicht unwichtiger Teil ihres experimentellen Materials von uns vor ungefähr 17 Jahren in einer Reihe von Patenten²⁾³⁾ veröffentlicht wurden. Da unsere Deutschen Patentanmeldungen infolge des Kriegsausbruches nicht verfolgt wurden, sind die Ergebnisse unserer eingehenden Untersuchungen in Deutschland wenig bekannt geworden. Im Hinblick auf die oben zitierte Arbeit¹⁾ scheint es uns daher angebracht, einige unserer Resultate zu veröffentlichen, welche die Ergebnisse jener Arbeit ergänzen.

Die technische Darstellung des wichtigen Zwischenproduktes 2-Oxynaphthoësäure-(3) erfolgt im allgemeinen durch Druck-Carboxylierung von Natrium- β -naphtholat bei etwa 250° ohne Verdünnungs- oder Lösungsmittel. Dieses Salz wird in wäßriger Lösung hergestellt, worauf die Lösung eingedampft und das Salz aufs sorgfältigste entwässert werden muß. Da Natrium- β -naphtholat — im Gegensatz zum Phenolat — eine sehr empfindliche Verbindung ist, zeigt dieses Verfahren viele mechanische Schwierigkeiten. Wir haben deshalb vor zwanzig Jahren erfolgreich versucht, ein indifferentes, wasser- und hydroxyl-freies Lösungsmittel für Natrium- β -naphtholat zu finden und dann die

¹⁾ F. SEIDEL, L. WOLF u. H. KRAUSE, J. prakt. Chem. (4) **2**, 53 (1955).

²⁾ USP. 2 132 356 (1938) = Brit. P. 483 795 (1938) = Chem. Zbl. **1938** II, 1312.

³⁾ USP. 2 132 357 (1938) = Chem. Zbl. **1938** II, 4312; USP. 2 152 851 (1939); USP. 2 193 336 (1940).

Carboxylierung in Lösung durchzuführen. Solche Lösungsmittel wurden in Dioxan und Pyridin und einer Anzahl analoger Verbindungen gefunden. Für praktische Zwecke kam besonders Dioxan in Betracht. Es zeigt ein überraschend großes Lösungsvermögen für Natrium- β -naphtholat, auch bei vollkommenen Ausschluß von Wasser. SEIDEL, WOLF und KRAUSE¹⁾ haben zum Vergleich andere Typen von Verdünnungsmitteln herangezogen. Unter diesen zeigt Toluol gar kein Lösungsvermögen, Butanol und Phenol sind nicht indifferent. Die rein mechanischen und die chemischen Verhältnisse sind bei den drei Typen grundverschieden⁴⁾.

Die Bereitung einer wasserfreien Dioxanlösung von Natrium- β -naphtholat und die Carboxylierung zur 2-Oxynaphthoësäure-(1) ist von SEIDEL, WOLF und KRAUSE (l. c. S. 61) beschrieben worden; deren Beschreibung entspricht Beispiel 2 unseres Patentes²⁾, bedarf aber einiger Ergänzungen. Eine Dioxanlösung von β -Naphthol löst die äquivalente Menge Natriumhydroxyd unter Bildung von 1 Molekül Wasser. Dieses ist bei Zimmertemperatur als Hydrat gebunden (wasserfreies Kupfersulfat wird nicht gebläut). Wenn 2 weitere Moleküle Wasser zugegeben werden, scheidet sich ein Trihydrat des Natrium- β -naphtholats⁵⁾ in perlmutterglänzenden Blättchen ab; dieses Salz ist viel beständiger als das wasserfreie, kaum hygroskopisch und dunkelt nur langsam an der Luft. Die vor der Carboxylierung erforderliche vollkommene Entwässerung kann, wie beschrieben, durch Abdestillieren des Dioxan-Wasser-Azeotrops unter fortlaufender Ergänzung des abdestillierenden Dioxans erreicht werden; dieses Verfahren ist aber langwierig, und wir haben in späteren Versuchen das Wasser mit Benzol übergetrieben.

Die Herstellung wasserfreier Dioxanlösungen durch Einwirkung von Natrium auf gelöstes β -Naphthol ist nicht einwandfrei, da stets eine teilweise Reduktion eintritt; die gebildete gelbe Lösung färbt sich an der Luft tiefblau. Dieselbe Erscheinung wird beobachtet, wenn Natrium zu einer alkoholischen Lösung von β -Naphthol gegeben wird. Sogar das in Benzol aus β -Naphthol und Natrium bereitete Salz löst sich in Dioxan bei Luftzutritt mit blauer Farbe. Es handelt sich hier zweifellos um die Bildung von β -Tetralon und „Tetralonblau“⁶⁾, dessen Struktur erst kürzlich⁷⁾ aufgeklärt worden ist.

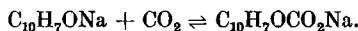
⁴⁾ Wir haben keine Erfahrung mit Diphenylamin.

⁵⁾ F.: 120°. $C_{10}H_7ONa$, $3H_2O$ Ber. C 54,5, H 5,91, Na 10,5. — Gef. C 54,9, H 5,85, Na 10,6.

⁶⁾ F. STRAUSS u. A. ROHRBACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 61 (1921); A. J. BIRCH, J. chem. Soc. (London) **1944**, 430.

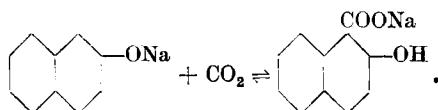
⁷⁾ H. W. WANZLICK u. M. LEHMANN-HORCHLER, Angew. Chem. **67**, 517 (1955).

Wenn trockenes Kohlendioxyd in eine wasserfreie Dioxanlösung von Natrium- β -naphtholat eingeleitet wird, werden beträchtliche Mengen (fast 90 % der ber. Menge bei 15°) absorbiert, weil sich in einer reversiblen Reaktion Natrium- β -naphthylcarbonat bildet:



Seine Bildung wurde von SEIDEL, WOLF und KRAUSE in Äther, aber nicht in Dioxan beobachtet, da es in Dioxan löslich ist. Zufügen kleiner Mengen Wasser bewirkt lebhafte Kohlendioxydentwicklung, Fällung von Natriumcarbonat und Rückbildung von β -Naphthol. Wir stimmen aber mit den genannten Autoren darin überein, daß das Naphthylcarbonat nicht ein Vorläufer der Oxysäuren ist.

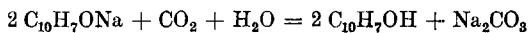
Langsam bei gewöhnlicher, rasch bei erhöhter Temperatur folgt die Reaktion:



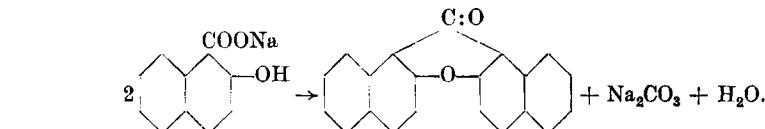
Da das Natriumsalz der 2-Oxynaphthoësäure-(1) (im folgenden kurz „2, 1-Säure“ genannt) in Dioxan schwer löslich ist, wird es aus dem Gleichgewicht entfernt und kann in guter Ausbeute erhalten werden. Die 2, 1-Säure ist nicht von technischem Interesse. Sie ist kein Zwischenprodukt in der Darstellung der 2-Oxynaphthoësäure-(3), welche direkt aus Natrium- β -naphtholat und Kohlendioxyd bei 250° gebildet wird⁸⁾.

Die Darstellung der 2-Oxynaphthoësäure-(3) (im folgenden kurz „2, 3-Säure“ genannt) in Dioxan ist im Laboratorium und in der Versuchsfabrik der vormaligen Calco Chemical Company in Bound Brook, N. J., vor zwanzig Jahren sehr eingehend untersucht worden. Viele technische Einzelheiten sind für den Leserkreis dieser Zeitschrift ohne Interesse. Wir beschränken uns daher auf eine kurze Diskussion und Beschreibung eines typischen Versuches.

Das vollkommene Fernhalten von Wasser ist der wichtigste Faktor, da jedes Molekül Wasser zwei Moleküle Natrium- β -naphtholat nach



zersetzt. Eine unerwünschte Nebenreaktion ist die Bildung von 1, 2; 7, 8-Dibenzoxanthon, die vom Natriumsalz der 2, 1-Säure ausgeht:

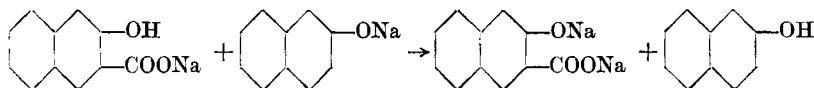


⁸⁾ Dieser Reaktionsverlauf und das betreffende Schrifttum sind von SEIDEL, WOLF u. KRAUSE (l. c.) ausführlich erörtert worden.

Für jedes Molekül Xanthon scheiden daher 4 Moleküle β -Naphtholat für die Bildung der 2,3-Säure aus; zwei gehen in der Xanthonbildung verloren und zwei durch das erzeugte Wasser. Wenn man das Erhitzen auf 250° in Gegenwart von Kohlendioxyd ausführt, geht man durch Temperaturbereiche, in denen die 2,1-Säure existiert und Xanthon bilden kann. Es ist daher wichtig, daß Kohlendioxyd erst eingeführt wird, wenn das Reaktionsgut 250° erreicht hat. Weiterhin haben wir die Beobachtung gemacht, daß die Xanthonbildung durch Eisenverbindungen stark katalysiert wird; Stahlautoklaven sollen nicht benutzt werden. In einem vernickelten oder Nickel-Autoklaven wird viel weniger Xanthon gebildet und eine wesentlich höhere Ausbeute an 2,3-Säure erhalten.

Eine möglichst hohe Konzentration der Natrium- β -naphtholat-Dioxanlösung ist wichtig, um die erforderliche „Massenwirkung“ zu erhalten⁹⁾. Die Konzentration der Lösung bei der hohen Temperatur von 250° wird natürlich auch vom Füllungsgrad (Leerraum) des Autoklaven beeinflußt.

Wie in allen anderen Prozessen reagiert auch in unserem das Mononatriumsalz der 2,3-Säure mit noch nicht in Reaktion getretenem Natrium- β -naphtholat



und das Reaktionsprodukt ist das Dinatriumsalz. Das heißt, daß nicht mehr als die Hälfte des eingesetzten Natrium- β -naphtholats in die 2,3-Säure umgewandelt werden kann; der Rest muß als β -Naphthol wieder-gewonnen werden. In unserem Prozeß haben wir es vorteilhaft gefunden, eine bestimmte Menge freien β -Naphthols anzuwenden, welches die Reaktion sehr beschleunigt; außerdem erleichtert es die Aufarbeitung des Autoklaveninhaltes, der nach Entfernung des Dioxans flüssig entleert werden kann.

Der Vorteil unseres Dioxanverfahrens für die 2,3-Säure besteht darin, daß sich die Reaktion in Lösung vollzieht, daher sauber und leicht regulierbar ist; weniger Xanthon und weniger Teer werden gebildet. Ein Nachteil ist die erforderliche Wiedergewinnung des Lösungsmittels, obwohl die Verluste überraschend klein sind. Es muß aber betont werden, daß die Auffindung eines Verfahrens, welches nicht nur die Hälfte, sondern alles Natrium- β -naphtholat ausnützt, ein noch ungelöstes Problem ist.

⁹⁾ Vgl. SEIDEL, WOLF u. KRAUSE, I. c. über den Einfluß der Konzentration auf die Bildung der 2,1-Säure.

Da β -Naphthol sein Natriumsalz löst, würde die Carboxylierung einer solchen Lösung vom technischen Standpunkt Vorteile bieten. Leider werden sehr viel Dibenzoxanthon und Teer gebildet, und die Ausbeute an 2,3-Säure ist gering.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von 2-Oxynaphthoësäure-(3) in Dioxan

Ein vernickelter 75 l Rührautoklav, der mit einer Destillierkolonne verbunden ist, wird mit 41,7 kg Dioxan und 5 kg Benzol¹⁰⁾ beschickt. Der Rührer wird in Betrieb gesetzt, und 27,5 kg β -Naphthol werden eingetragen, die sich binnen einer Viertelstunde lösen. Dann werden 5,44 kg Natriumhydroxyd (97–98 %) eingebracht, die binnen einer Stunde mit positiver Wärmetönung in Lösung gehen. Dann wird das Benzol-Wasser-Azeotrop abdestilliert, wobei das kondensierte Benzol in kontinuierlicher Überlauftrennung oben in die Kolonne zurückgebracht wird. Nachdem 2,5 kg Wasser gesammelt worden sind, wird Benzol und Dioxan abdestilliert, bis der Siedepunkt wasserfreien Dioxans (101,3°, 760 mm) erreicht ist. Die Destillate enthalten ungefähr 5 kg Benzol und 20,8 kg Dioxan. Während aller dieser Operationen wird Luft durch Stickstoff ferngehalten.

Nun wird der Autoklav verschlossen und auf 250° erhitzt. Wenn diese Temperatur erreicht ist, wird trockenes Kohlendioxyd zunächst langsam eingedrückt (die Reaktion ist exothermisch), so daß der Druck am Anfang in 15 Minuten um etwa 1 Atm. steigt. Schließlich wird er auf 20 $^{1/2}$ Atm. erhöht; ungefähr $1/3$ entspricht dem Kohlendioxyd, $2/3$ dem Dioxan. Bei diesem Drucke wird die Temperatur 12 Stunden bei 250° gehalten.

Man läßt auf ungefähr 125° erkalten und destilliert alles Dioxan ab; das erfordert schließlich eine Innentemperatur von 180° und einen leichten Kohlendioxydstrom. Die Wiedergewinnung des Lösungsmittels erfolgt mit ausgezeichneter Ausbeute. Der noch flüssige Autoklaveninhalt wird bei 140–150° abgelassen und in einer Lösung von 3,4 kg Natriumhydroxyd in 287 l Wasser zum größten Teil gelöst. Ungelöst bleiben ein wenig Teer und das Xanthone (zusammen 1,13–1,36 kg). Das Filtrat wird mit verd. Schwefelsäure zu einem $p_H = 6-6,5$ neutralisiert; 19,2 kg β -Naphthol werden dadurch ausgefällt und durch Filtration wiedergewonnen. Das Filtrat wird bei Siedehitze mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht; 8,6 kg 2-Oxynaphthoësäure-(3) fallen aus. Ausbeute,

¹⁰⁾ Wiedergewonnenes Lösungsmittel kann verwendet werden, nachdem die kleinen, unvermeidlichen Verluste ausgeglichen wurden.

basierend auf 8,3 kg umgesetztem β -Naphthol, ungefähr 80 %. Eine kleine Menge 2,1-Säure ist während der Aufarbeitung zersetzt worden und erscheint als β -Naphthol.

Das Xanthon kann aus dem alkali-unlöslichen Anteil durch Extraktion mit 20 % Wasser enthaltendem Pyridin isoliert werden. Es ist hauptsächlich 1,2;7,8-Dibenzoxanthon, scheint aber auch geringe Mengen eines Isomeren zu enthalten.

Bildung der 2-Oxynaphthoësäure-(3) in β -Naphthol

145,2 g β -Naphthol und 32 g Natriumhydroxyd wurden (unter Stickstoff) in 250 cc Dioxan gelöst. Die Lösung wurde durch Abdestillieren des Dioxan-Wasser-Azeotrops entwässert. Dann wurden 130 g β -Naphthol zugefügt und alles Dioxan abdestilliert. Die Carboxylierung und Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. 52 g alkaliunlöslicher Anteil (Teer + Xanthon) und nur 16 g 2,3-Säure wurden erhalten.

An der Bearbeitung dieses Projektes haben sich die Herren R. C. CONN, J. T. DUNN, R. H. WEISS und A. C. WINTRINGHAM beteiligt.

Bound Brook, New Jersey, USA., Research Division, American Cyanamid Company.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1956.