



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 307/92

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

646 430

⑫① Gesuchsnummer: 3377/81

⑫② Anmeldungsdatum: 22.05.1981

⑫③ Priorität(en): 13.08.1980 DE 3030555

⑫④ Patent erteilt: 30.11.1984

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1984

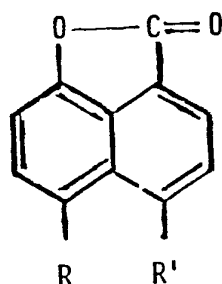
⑦③ Inhaber:
Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M.
(DE)

⑦② Erfinder:
Talbiersky, Jörg, Dr., Duisburg 28 (DE)
Knips, Ulrich, Dr., Kamen-Heeren-Werve (DE)
Pingen, Heinz, Duisburg 12 (DE)
Langenkamp, Martha, Duisburg 18 (DE)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Naphtholactonen.**

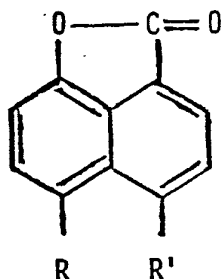
⑤⑦ Naphtholactone der allgemeinen Formel



wobei R und R' gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 - 3 C-Atomen oder Alkoxigruppen mit 1 - 3 C-Atomen bedeuten, werden hergestellt, indem Kupfer(II)-naphthoat-(1) oder die entsprechend substituierten Kupfer(II)-naphthoate-(1) bei Temperaturen oberhalb von 200° der Thermolyse unterworfen werden. Vermischt man Kupfer(II)-oxid und Naphthoesäure-(1) oder die entsprechend substituierte Naphthoesäure-(1) im molaren Verhältnis 0,3 - 1 : 1 miteinander und erhitzt diese Mischung auf Temperaturen oberhalb von 200°, so entsteht ebenfalls das entsprechende Naphtholacton, wobei sich das entsprechende Kupfer(II)-naphthoat-(1) intermediär bildet.

PATENTANSPRÜCHE

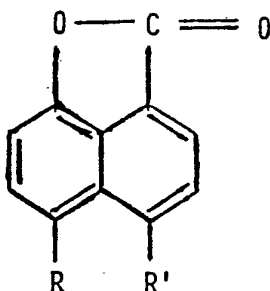
1. Verfahren zur Herstellung von Naphtholacton der allgemeinen Formel



wobei R und R' gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1–3 C-Atomen oder Alkoxygruppen mit 1–3 C-Atomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass Kupfer(II)-naphthoat-(1) oder das entsprechend substituierte Kupfer(II)-naphthoat-(1) bei Temperaturen oberhalb von 200°C der Thermolyse unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse bei 250–280°C durchgeführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Naphtholacton der allgemeinen Formel



wobei R und R' gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkyl mit 1–3 C-Atomen oder Alkoxygruppen mit 1–3 C-Atomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass Kupfer(II)-oxid und Naphthoesäure-(1) oder die entsprechend substituierte Naphthoesäure-(1) im molaren Verhältnis 0,3 bis 1:1 miteinander vermischt werden und diese Mischung bei Temperaturen oberhalb von 200°C zur Reaktion gebracht wird, wobei sich intermediär Kupfer(II)-naphthoat-(1) bildet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei 250–280°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Kupfer(II)-oxid in geschmolzene Naphthoesäure-(1) oder substituierte Naphthoesäure-(1) eingemischt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Kupfer(II)-oxid zu Naphthoesäure-(1) oder substituierte Naphthoesäure-(1) 0,5 bis 1 beträgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 8-Hydroxy-[1]naphthoesäure-lacton bzw. von in einem oder beiden aromatischen Kernen p-substituierten 8-Hydroxy-[1]naphthoesäure-lactonen. Diese Verbindungen werden als Naphtholactone bezeichnet.

Naphtholactone werden zur Synthese von Naphthofarbstoffen benutzt (vgl. DE-OS 2 454 695). Dieser Farbstofftyp kann aufgrund seiner pH- und temperaturabhän-

gigen optischen Eigenschaften z.B. für die Temperaturmessung und -regelung industrieller Anlagen eingesetzt werden. Er findet ferner für die Herstellung von druck- und/oder wärmeempfindlichem Kopier- oder Registriermaterial Verwendung (vgl. DE-OS 2 454 694).

Es sind bereits Verfahren zur Herstellung von 8-Hydroxy-[1]naphthoesäure-lacton bekannt.

Gemäss Ber. 19, 1138 (1886) wird das Lacton über die schwer zugängliche 8-Nitro-1-naphthoesäure durch Reduktion der Nitrofunktion und anschliessender Diazoverkochen gewonnen.

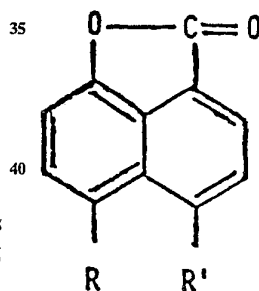
Ein weiteres Verfahren (J. Chem. Soc. C, 523 (1966)) geht vom 1.8-Naphthalsäureanhydrid aus. Mit Hydroxylamin wird in Pyridin zunächst das N-Hydroxynaphthalimid dargestellt und mit p-Toluolsulfonsäurechlorid verestert. Mit methanolischem Natriumhydroxid wird der Ester in das Laktam überführt. Das Lacton erhält man dann durch Diazoverkochen des Laktams.

Ebenfalls kann durch Pyrolyse des relativ schwer zugänglichen 1.8-Naphthalinsultons bei 650°C/200 mm mit Kohlenmonoxid als Trägergas gemäss Tetrahedron Lett., 44, 4093 (1971) 8-Hydroxy-[1]naphthoesäure-lacton gewonnen werden.

Alle diese Verfahren haben den Nachteil, dass sie langwierig sind und Verbindungen erfordern, die teuer und schwer zugänglich sind.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Naphtholacton oder substituiertem Naphtholacton durch einfache Umsetzung leicht erhältlicher Ausgangsprodukte zu finden.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Naphtholacton der allgemeinen Formel



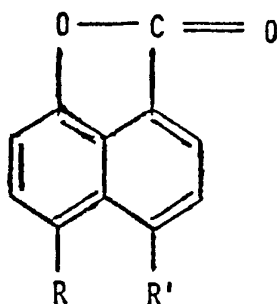
wobei R und R' gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen oder Alkoxygruppen mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten, ist dadurch gekennzeichnet, dass Kupfer(II)-naphthoat-(1) oder das entsprechend substituierte Kupfer(II)-naphthoat-(1) bei Temperaturen oberhalb von 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 250 bis 280°C, der Thermolyse unterworfen wird.

Kupfer(II)-naphthoat-(1) ist aus Naphthoesäure-(1) und Kupfer(II)-verbindungen leicht erhältlich, insbesondere kann es aus Naphthoesäure-(1) und Kupfer(II)-oxid in der Schmelze gewonnen werden, wobei das Reaktionswasser abdampft.

Entsprechend lässt sich ein substituiertes Kupfer(II)-naphthoat-(1) leicht aus einer substituierten Naphthoesäure-(1) und Kupfer(II)-verbindungen, sowie auch durch Zusammenschmelzen einer substituierten Naphthoesäure-(1) mit Kupfer(II)-oxid gewinnen.

Führt man diese Salzbildungsreaktionen im Temperaturbereich der Thermolyse des Kupfer(II)-naphthoats-(1) durch, so lässt sich hierbei gleichzeitig das Lacton erzeugen.

Das zweite erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Naphtholacton der allgemeinen Formel



wobei R und R' gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder Alkoxygruppen mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten, ist dadurch gekennzeichnet, dass Kupfer(II)-oxid und Naphthoesäure-(1) oder die entsprechend substituierte Naphthoesäure-(1) im molaren Verhältnis 0,3 bis 1:1 miteinander vermischt werden und diese Mischung bei Temperaturen oberhalb von 200°C zur Reaktion gebracht wird.

Das bei der Lactonbildung frei werdende Kupfer ist ohne Schwierigkeit in Kupfer(II)-verbindungen überführbar und kann so erneut für die Erzeugung von Kupfer(II)-naphthoat-(1) verwendet werden. Als Quelle für Naphthoesäure-(1) können an 1-Methylnaphthalin reiche Teeröle dienen.

Die erfindungsgemässe Entstehung von Lactonen bei der Thermolyse von Kupfer-(II)-Naphthoaten überrascht, denn nach US-PS 2 766 299 wird Kupfer(II)-naphthoat-(1) in einem ähnlichen Verfahren zur Synthese von β -Naphthol benutzt.

Bei diesem Verfahren entsteht zunächst der Naphthoesäure-(1)-[naphthyl-2-ester], der dann hydrolysiert wird. Eine derartige Esterbildung aus aromatischen Carbonsäurecupraten durch H-O-Substitution in 2-Stellung zur Carboxylgruppe wird auch beim «Dow-Verfahren» (DBP 1 015 444) zur Herstellung von m-Kresol aus o-Toluylsäure beobachtet. Eine H-O-Substitution in peri-Stellung zur Carboxylgruppe, wie sie beim erfindungsgemässen Verfahren erfolgt, ist neu.

Unter den erfindungsgemässen Reaktionsbedingungen ist die Lactonbildung gegenüber der Esterbildung bevorzugt.

Die zweistündige Thermolyse von reinem Kupfer(II)-naphthoat-(1) (Beispiel 1) ergab bei 250°C eine weitgehende Umsetzung des Cuprats. Nach Rückgewinnung von 42 Mol% Naphthoesäure-(1) erhält man umsatzbezogen 42 Mol% 8-Hydroxy-[1]naphthoesäurelacton(I) und 9 Mol% Naphthoesäure-(1)-[naphthyl-2-ester](II). Das Verhältnis I:II von etwa 4:1 zeigt die Bevorzugung der Lactonbildung gegenüber der Esterbildung.

Die Naphtholactonbildung aus Kupfer(II)-oxid und Naphthoesäure-(1) erfolgt im Temperaturbereich oberhalb von 200°C. Während bei 200°C die Thermolyse selbst nach 18 h noch nicht abgeschlossen ist, ist die Reaktion bei 250°C bereits nach spätestens 150 min, bei 300°C nach 15 min und bei 325°C nach 5 min beendet.

Bei dieser Thermolyse laufen auch Zersetzungsreaktionen unter Bildung harzartiger Nebenprodukte ab. Diese unerwünschte Harzbildung ist abhängig von der Reaktionszeit und der -temperatur. Daraus ergibt sich, dass die Thermolyse möglichst direkt nach dem oder kurz vor dem vollständigen Zerfall des Cuprats abgebrochen wird. Andererseits ergibt sich aus der Wechselwirkung von Reaktionszeit und Tempe-

ratur eine optimale Thermolysetemperatur, bei der die Harzbildung im Verhältnis zur Lactonbildung relativ gering ist. Dieser optimale Reaktionsbereich liegt bei 250–280°C.

Theoretisch wird für die vollständige Umsetzung der 5 1-Naphthoesäuren zu Naphtholactonen eine grössere Menge Kupfer(II)-oxid benötigt als für die Synthese des Naphthoesäure-(1)-[naphthyl-2-esters]. Es zeigte sich aber, dass dennoch das Molverhältnis 1-Naphthoesäure zu Kupfer(II)-oxid von 2:1, wie es bei der Esterbildung verlangt wird, auch bei der 10 Lactonbildung die besten Ergebnisse liefert. Wird das Molverhältnis in stärkerem Masse nach oben oder unten verändert, so verschlechtert sich die umsatzbezogene Lactonausbeute.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemässe 15 Verfahren:
Alle %-Angaben bedeuten Molprozent.

Beispiel 1

20,3 g (0,05 Mol) Kupfer(II)-naphthoat-(1) werden 2 h bei 20 250°C in der Schmelze gerührt. Die heisse Reaktionsmischung wird anschliessend mit Toluol versetzt und kalt filtriert. Der gewaschene Filterkuchen enthält Kupfer, Naphthoesäure-(1) und wenig Cuprat. Durch Behandeln mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung wird das restliche Cuprat im 25 Filterkuchen zerstört und die Säure in Lösung gebracht. Nach Waschen der Toluollösung mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung werden die filtrierten wässrigen Natriumnaphthoatlösungen vereinigt. Durch anschliessendes Ansäuern und Filtrieren können so 7,22 g (42%) 1-Naphthoesäure rückgewonnen werden. Das nach Verdampfen des 30 Toluols erhaltene Rohprodukt enthält 4,2 g 8-Hydroxy [1]naphthoesäurelacton, 2,6 g Naphthalin und 0,78 g Naphthoesäure-1-[naphthyl-2-ester]. Die auf Umsatz an umgesetzter Naphthoesäure-(1) bezogenen Ausbeuten betragen:

8-Hydroxy-[1]naphthoesäurelacton	42%
Naphthalin	35%
Naphthoesäure-1-[naphthyl-2-ester]	9%
harzartige Produkte	14%

Beispiel 2

17,2 g (0,1 Mol) Naphthoesäure-(1) und 3,97 g (0,05 Mol) 45 Kupfer(II)-oxid werden 135 min bei 250°C in der Schmelze gerührt. Während der Reaktion dampft das Reaktionswasser kontinuierlich ab. Das weitere Vorgehen erfolgt gemäss Beispiel 1. Bei einem Umsatz von 80%, bezogen auf Naphthoesäure-(1), betragen die umsatzbezogenen Ausbeuten:

8-Hydroxy-[1]naphthoesäurelacton	34%
Naphthalin	42%
Naphthoesäure-1-[naphthyl-2-ester]	8%
harzartige Produkte	16%

Beispiel 3

24,27 g (0,05 Mol) Kupfer(II)-4-methoxynaphthoat-(1) werden analog zu Beispiel 1 2 h bei 270°C thermolysiert und 60 anschliessend aufgearbeitet. Es werden 5,43 g (= 26% d.Th.) 4-Methoxynaphtholacton (Fp. 117°C) isoliert.