



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 209/92

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

631 163

21 Gesuchsnummer: 9512/77

22 Anmeldungsdatum: 02.08.1977

30 Priorität(en): 07.08.1976 DE 2635693
08.01.1977 DE 2700649

24 Patent erteilt: 30.07.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.07.1982

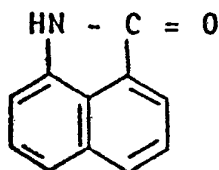
73 Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

72 Erfinder:
Horst Harnisch, Much (DE)

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

54 Verfahren zur Herstellung von Naphthostyryl.

57 Naphthostyryl der Formel

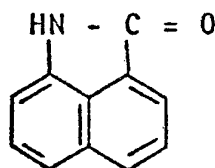


durch Umsetzung von 1-Naphthylisocyanat mit einer Lösung von wasserfreiem AlCl_3 oder AlBr_3 in einem aromatischen Halogenkohlenwasserstoff als inertem Lösungsmittel, wird erhalten, indem man die Reaktion in homogener Lösung unter Verwendung von 700 -1800 ml Lösungsmittel pro Mol 1-Naphthylisocyanat im Temperaturbereich von 140 - 160°C durchführt.

Naphthostyryl ist beispielsweise ein bekanntes Zwischenprodukt für wertvolle Farbstoffe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Naphthostyryl der Formel



durch Umsetzung von 1-Naphthylisocyanat mit einer Lösung von wasserfreiem AlCl_3 oder AlBr_3 in einem aromatischen Halogenkohlenwasserstoff als inertem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in homogener Lösung unter Verwendung von 700–1800 ml Lösungsmittel pro Mol 1-Naphthylisocyanat im Temperaturbereich von 140–160 °C durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion unter Verwendung von 800–1500 ml Lösungsmittel pro Mol 1-Naphthylisocyanat in homogener Lösung im Temperaturbereich von 144–156 °C durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man – pro Mol 1-Naphthylisocyanat – 1,9–2,5 Mol AlCl_3 oder AlBr_3 in mindestens 350 ml eines aromatischen Halogenkohlenwasserstoffs unter Erwärmen vollständig löst, im Temperaturbereich von 144–156 °C mit einer Lösung von 1-Naphthylisocyanat in mindestens 300 ml eines aromatischen Halogenkohlenwasserstoffs versetzt und anschließend abkühlt und/oder hydrolytisch aufarbeitet, mit der Massgabe, dass das insgesamt für die Reaktion verwendete Lösungsmittelvolumen 700–1800 ml beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als aromatischen Halogenkohlenwasserstoff als inertem Lösungsmittel einen aus der Reihe der Chlorbenzole, Chlortoluole, Dichlorbenzole, Dichlortoluole, Trichlorbenzole und/oder Brombenzol einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als inertes Lösungsmittel o-Dichlorbenzol oder ein Gemisch von isomeren Dichlorbenzolen einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionslösung nach der Hydrolyse dadurch weiter aufarbeitet, dass man die organische Phase bei Temperaturen von mindestens 70 °C von der wässrigen, die Aluminiumsalze enthaltenden Phase abtrennt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Hydrolyse der Reaktionslösung zunächst die organische Phase bei Temperaturen von mindestens 70 °C von der wässrigen, die Aluminiumsalze enthaltenden Phase abtrennt, mit verdünnter Alkalilauge bei mindestens 40 °C das Naphthostyryl aus der organischen Phase als Alkalisalz der 1-Amino-naphthalin-8-carbonsäure extrahiert und gewünschtenfalls weiter aufarbeitet.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Hydrolyse der Reaktionslösung zunächst die organische Phase bei Temperaturen von mindestens 70 °C von der wässrigen, die Aluminiumsalze enthaltenden Phase abtrennt, gewünschtenfalls über ein säurebeständiges Filter klärt, das Filtrat gegebenenfalls einengt, abkühlt und den kristallinen Niederschlag isoliert.

Naphthostyryl ist beispielsweise ein bekanntes Zwischenprodukt für wertvolle Farbstoffe. Aus der US-Patentschrift 2 628 964 ist ferner bekannt, dass man Naphthostyryl auf folgendem Wege herstellen kann:

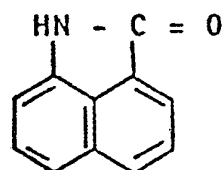
Umsetzung von 1-Naphthylisocyanat mit AlCl_3 in o-Dichlorbenzol, oder Trichlorbenzol bei 100–200 °C unter intramolekularer Friedel-Crafts-Acylierung der freien peri-Stellung des Naphthalins, anschliessende Hydrolyse des AlCl_3 -Komplexes mit verdünnter Salzsäure, Entfernung des organischen Lösungsmittels, Zwischenisolierung des rohen Naphthostyryls, Reinigung über die Stufe der Alkalisalzlösung der 1-Aminonaphthalin-8-carbonsäure, saure Recyclisierung zum Lactam und Isolierung des Naphthostyryls durch Abfiltrieren.

Das Verfahren weist jedoch einige schwerwiegende Nachteile auf. Um konkurrierende intermolekulare Friedel-Crafts-Acylierungen und Verharzungen zu vermeiden, musste in hoher Verdünnung gearbeitet werden (das in den Beispielen angegebene Gewichtsverhältnis von 1-Naphthylisocyanat zu o-Dichlorbenzol beträgt etwa 1 : 20). Die Raumzeitausbeute ist somit gering und es entstehen relativ hohe Kosten durch das Abdestillieren grosser Lösungsmittelmengen mit Wasserdampf.

Die Aufgabe bestand darin, das Verfahren so zu verbessern, dass es wirtschaftlich ist.

Es wurde nun gefunden, dass bei erheblich konzentrierter Arbeitsweise überraschenderweise die ausbeutemindernden Nebenreaktionen vermieden werden können und man zu sehr reinem Naphthostyryl in hoher Ausbeute gelangen kann, wenn man das Aluminiumhalogenid nicht – wie bisher empfohlen – in Suspension mit dem 1-Naphthylisocyanat umsetzt, sondern zunächst in einem aromatischen Halogenkohlenwasserstoff durch Erwärmen vollständig in Lösung bringt und hierzu die Lösung von 1-Naphthylisocyanat in einem inertem Lösungsmittel zugibt.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Naphthostyryl der Formel



durch Umsetzung von 1-Naphthylisocyanat mit einer Lösung von wasserfreiem AlCl_3 oder AlBr_3 in einem aromatischen Halogenkohlenwasserstoff als inertem Lösungsmittel, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in homogener Lösung unter Verwendung von 700–1800 ml Lösungsmittel pro Mol 1-Naphthylisocyanat im Temperaturbereich von 140–160 °C durchführt.

Geeignete aromatische Halogenkohlenwasserstoffe sind beispielsweise Chlorbenzol, Brombenzol, Chlortoluole, Dichlorbenzole, Dichlortoluole und Trichlorbenzole. Besonders bevorzugt sind 1,2,3-Trichlorbenzol, Dichlortoluole (Isomerengemisch) und insbesondere o-Dichlorbenzol oder ein Gemisch isomerer Dichlorbenzole.

Als inerte Lösungsmittel für 1-Naphthylisocyanat kommen ausser den oben genannten aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen beispielsweise auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder nicht aromatische Halogenkohlenwasserstoffe wie Perchloräthylen in Betracht. Bevorzugt verwendet man das gleiche Lösungsmittel wie zum Lösen des Aluminiumhalogenids.

Unter «inerten Lösungsmitteln» sind solche Lösungsmittel zu verstehen, die unter den Reaktionsbedingungen im wesentlichen unverändert bleiben.

Um das Aluminiumhalogenid im aromatischen Halogenkohlenwasserstoff zu lösen, erwärmt man die Suspension zweckmässig mindestens so lange auf etwa 130–180 °C, vorzugsweise 145–165 °C, bis das Aluminiumhalogenid vollständig in Lösung gegangen ist.

Gelegentlich schlagen sich beim Lösen des Aluminiumhalogenids im aromatischen Halogenkohlenwasserstoff geringe Mengen Aluminiumsalz als farbloses Sublimat an kühleren Teilen des Reaktionsgefässes nieder. Dies stört üblicherweise den nachfolgenden Reaktionsablauf nicht, wenn gewährleistet ist, dass die 1-Naphthylisocyanatlösung direkt in die klare Lösung einläuft. Entscheiden ist im allgemeinen lediglich, dass die Lösung selbst frei von ungelösten Aluminiumhalogenid-Anteilen ist.

Weitere bevorzugte Reaktionsbedingungen sind:

a) Einsatz von nicht weniger als 1,5, vorzugsweise 1,9–2,5 Äquivalenten Aluminiumhalogenid

b) Reaktionstemperaturbereich von 144–156 °C

c) Pro Mol 1-Naphthylisocyanat Verwendung von mindestens 350 ml des aromatischen Halogenkohlenwasserstoffs zum Lösen des Aluminiumhalogenids und von mindestens 300 ml des inerten Lösungsmittels zum Verdünnen des 1-Naphthylisocyanats (Gesamtvolumen der zur Reaktion verwendeten Lösungsmittel 800–1500 ml).

Für den Fall, dass man o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, ist die bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Naphthylisocyanat in mindestens der 2,3fachen Gewichtsmenge o-Dichlorbenzol löst, in eine Auflösung von 1,9–2,5 Mol wasserfreien Aluminiumhalogenids in der – bezogen auf 1-Naphthylisocyanat – mindestens 2,7fachen Gewichtsmenge o-Dichlorbenzol bei 144–156 °C einfließen lässt, abkühlt und/oder hydrolytisch aufarbeitet, mit der Massgabe, dass die Gesamtmenge des zur Reaktion verwendeten Lösungsmittels das 5,7–11,6fache des 1-Naphthylisocyanateinsatzes beträgt. Die Hydrolyse kann in üblicher Weise mit Wasser oder vorzugsweise mit verdünnter Salzsäure durchgeführt werden. Die Hydrolysetemperatur kann in einem grösseren Bereich variiert werden, beispielsweise zwischen 0 und 150 °C. Nach der Hydrolyse des Aluminiumhalogenid-Komplexes kristallisiert das Naphthostyryl gewöhnlich beim Abkühlen aus der organischen Lösung – in Gegenwart der wässrigen Phase – aus. Arbeitet man im Bereich hoher Konzentration, etwa mit einem Gesamtvolumen an organischem Lösungsmittel von 700–1300 ml pro Mol 1-Naphthylisocyanat, so kristallisiert das Naphthostyryl nach der Hydrolyse praktisch vollständig aus und kann ohne vorheriges Abdestillieren direkt durch Abfiltrieren (Absaugen, Abpressen, Schleudern oder dergleichen) annähernd verlustfrei isoliert werden. Die weitere Reinigung kann anschliessend in bekannter Weise durch Lösen in warmer Alkalilauge, Klärfiltration, Ansäuern, Erwärmen, Abkühlen und Abfiltrieren durchgeführt werden. Bevorzugt ist Umlösen mit etwa 1,9–3 Äquivalenten Alkalilauge.

Ein vorteilhaftes Aufarbeitungsverfahren, das sehr reines Naphthostyryl ohne Zwischenisolierung des Rohproduktes liefert, besteht beispielsweise darin, dass man nach der Hydrolyse der Reaktionslösung zunächst die organische Phase heiss von der wässrigen, die Aluminiumsalze enthaltenden Phase abtrennt, mit warmer verdünnter Alkalilauge das Naphthostyryl aus der organischen Phase extrahiert, den wässrig-alkalischen Extrakt von der organischen Phase abtrennt, nach Klärfiltration mit wässriger Mineralsäure erwärmt und anschliessend den kristallinen Niederschlag in üblicher Weise isoliert.

Die erforderliche Löslichkeit des Naphthostyryls in dem inerten heissen organischen Lösungsmittel ist im allgemeinen gegeben. Nur im Bereich hoher Konzentration, etwa zwischen 700 und 850 ml Gesamtvolumen an organischem Lösungsmittel, kann ein geringfügiges nachträgliches Verdünnen der Lösung erforderlich sein.

Die Phasentrennung nach der Hydrolyse wird vorteilhaft bei Temperaturen von mindestens 70 °C (insbesondere

80–110 °C), die anschliessende Extraktion mit Alkalilauge bei mindestens 40 °C (beispielsweise 50–150 °C), die Klärfiltration bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur (beispielsweise 30–150 °C) und die Säurebehandlung bei mindestens 30 °C (vorzugsweise bei 60–110 °C) durchgeführt. Bei der alkalischen Klärfiltration hat sich beispielsweise der Zusatz handelsüblicher Klär- oder Filtrierhilfsmittel wie Cellulosepulver, Tonsil, Aktivkohle und/oder Kieselgur bewährt. Bevorzugte Alkalilaugen sind Natron- und Kalilauge, bevorzugte Mineralsäuren Schwefel- und Salzsäure.

Für eine vollständige Extraktion des Naphthostyryls aus der organischen Phase sind normalerweise bereits relativ kleine Volumina an verdünnter Alkalilauge ausreichend, pro Mol 650 ml mit einem Gehalt von grössenordnungsmässig 2–5 Mol Alkalihydroxid. Grössere Volumina, z. B. 2 Liter Alkalilauge, liefern in der Regel gleiche Qualität und Ausbeute an Naphthostyryl.

Da die 1-Amino-naphthalin-8-carbonsäure (Alkalisalz) sich als luftempfindlich erwies, wird die alkalische Extraktion des Naphthostyryls und Weiterverarbeitung bis zum Ansäuern vorteilhaft in einer Inertgasatmosphäre (vorzugsweise Stickstoff) durchgeführt. Ebenso hat sich beispielsweise der Zusatz geringer Mengen an Natriumdithionit, beispielsweise 1–10 g pro Mol Naphthostyryl, als Schutz vor Autoxidation im alkalischen Medium bewährt. Die Mineralsäure wird normalerweise so bemessen, dass sie mindestens zur Neutralisation ausreicht. Vorteilhaft stellt man stark sauer ($\text{pH} \leq 2$). Die Isolierung des kristallinen Naphthostyryls aus der wässrigen Suspension kann mit Hilfe bekannter Methoden der Filtration durchgeführt werden. Anschliessend wäscht man mit Wasser salzfrei und trocknet das Produkt zweckmässig bei 70–100 °C im Vakuum.

Ein besonders einfaches, vorteilhaftes Aufarbeitungsverfahren, bei dem sowohl die Zwischenisolierung des Rohproduktes als auch die alkalische Reinigung entfallen, besteht darin, dass man nach der Hydrolyse der Reaktionslösung zunächst – wie vorstehend beschrieben – die organische Phase heiss von der wässrigen, die Aluminiumsalze enthaltenden Phase abtrennt, dann gegebenenfalls unter Zusatz eines Klär- und/oder Filtrierhilfsmittels über ein säurebeständiges Filter klärt, das Filtrat gegebenenfalls einengt, abkühlt und den kristallinen Niederschlag isoliert. Das in sehr guter Ausbeute erhaltene Naphthostyryl besitzt im allgemeinen einen guten Reinheitsgrad (ca. 99%).

Beispiel 1

In 700 ml (910 g) wasserfreies o-Dichlorbenzol trägt man 292,6 g (2,2 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid ein, erwärmt die Suspension mit niedriger Rührgeschwindigkeit 30 Min. auf 160 °C, lässt unter Rühren auf 150 °C abkühlen und innerhalb von 30 Min. bei 148–153 °C eine Lösung von 169 g (1 Mol) 1-Naphthylisocyanat in 460 ml (600 g) wasserfreiem o-Dichlorbenzol einlaufen. Anschliessend kühlt man auf 80 °C ab, trägt die Lösung auf eine Mischung von 560 ml Wasser und 300 g 37%ige Salzsäure aus, spült das Reaktionsgefäss mit 200 ml o-Dichlorbenzol nach, verrührt die Mischung 45 Min. bei 95 °C, lässt etwa 10 Min. absitzen, hebert den Hauptteil der organischen Oberphase ab, setzt zum restlichen Phasengemisch 50 ml Isopropanol hinzu, verrührt kurz, lässt wiederum absitzen und trennt – immer bei 95 °C – den Hauptteil der wässrigen Unterphase ab. Man wäscht das zurückbleibende Zweiphasengemisch mit 500 ml heissem Wasser, lässt die organische Phase unten absitzen und trennt sie ab.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit 800 ml Wasser versetzt, mit Natronlauge auf pH 10 gestellt, unter Stickstoff mit 168 g 45%iger Natronlauge (2 Mol) versetzt

und 1 Stde. auf 95 °C erwärmt. Man lässt etwa 1 Stde. absitzen, trennt die organische Unterphase weitgehend ab, verrührt die zurückbleibende Suspension mit 5 g Kieselgur und 5 g Cellulosepulver, filtriert – immer unter N₂ –, wäscht den Filtrerrückstand mit 100 ml Wasser nach, lässt aus dem Filtrat die restliche organische Unterphase vollständig ab, erwärmt die alkalisch-wässrige Lösung mit 4 g Natriumdisulfid wieder auf 95 °C, lässt sie in 600 g 90 °C heisse 18%ige Salzsäure einlaufen, rührt 30 Min. bei 90–95 °C nach, kühlt auf 50 °C ab, saugt den kristallinen Niederschlag

ab, wäscht ihn mit Wasser salzfrei und trocknet ihn bei 80 °C im Vakuum.

Ausbeute: 135 g = 80% d.Th. Reingehalt: 99,7%

Setzt man anstelle von o-Dichlorbenzol ein Gemisch isomerer Dichlorbenzole (80% o-, 15% m-, 5% p-) ein, so erhält man das gleiche Ergebnis. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Beispiele zeigen, welche Ausbeuten erhalten werden, wenn einzelne Parameter – bei sonst gleicher Arbeitsweise – geändert werden. Der Reingehalt der Präparate liegt jeweils über 99%.

Beispiel		Ausbeute	(d. Theorie)
2	Reaktionstemperatur 140–145 °C	129 g	(76%)
3	155–160 °C	128 g	(76%)
4	144–156 °C	135 g	(80%)
5	Dauer der Zugabe der 1-Naphthylisocyanatlösung	45 Min.	132 g (78%)
6		60 Min.	126 g (75%)
7		80 Min.	128 g (76%)
8	Nachreaktion bei 148–153 °C	10 Min.	129 g (76%)
9		20 Min.	128 g (76%)
10		30 Min.	115 g (68%)
11	Extraktion mit NaOH: 252 g 45%ig (3 Mol und 1000 ml Wasser (ansäuern mit 900 g 10%iger HCl)	135 g	(80%)
12	Extraktion mit NaOH: 336 g 45%ig (4 Mol) und 1200 ml Wasser (ansäuern mit 1200 g 18%iger HCl)	135 g	(80%)
13	Extraktion mit NaOH: 420 g 45%ig (5 Mol) und 1400 ml Wasser (ansäuern mit 1500 g 18%iger HCl)	135 g	(80%)
14	Extraktion mit NaOH: 80 g (2 Mol) / 600 ml H ₂ O	135 g	(80%)
15	Extraktion mit KOH: 112 g (2 Mol) / 1000 ml H ₂ O	135 g	(80%)
16	Extraktion mit NaOH: 15 Std. 40 °C	135 g	(80%)
17	12 Std. 50 °C	135 g	(80%)
18	6 Std. 60 °C	135 g	(80%)
19	1,5 Std. 80 °C	135 g	(80%)
20	1 Std. 110 °C	135 g	(80%)
21	HCl-Behandlung nach der Extraktion pH ≤ 2		
22	24 Std. 25 °C	135 g	(80%)
23	12 Std. 30 °C	135 g	(80%)
24	4,5 Std. 40 °C	135 g	(80%)
25	1,5 Std. 50 °C	135 g	(80%)
26	0,5 Std. 60 °C	135 g	(80%)
27	15 Min. 80 °C	135 g	(80%)
28	5 Min. 100 °C	135 g	(80%)
29	3 Min. 110 °C	135 g	(80%)
30	30 Std. 60 °C (ph = 6)	135 g	(80%)
31	20 Std. 80 °C	135 g	(80%)
32	1 Std. 100 °C	135 g	(80%)
33	600 g 24%ige Schwefelsäure anstelle von 18%iger HCl ohne Isopropanolzusatz	133 g	(79%)
34	n-Propanol anstelle von Isopropanol	135 g	(80%)
35	2-Methoxyäthanol anstelle von Isopropanol	135 g	(80%)
36	2-Äthoxyäthanol anstelle von Isopropanol	135 g	(80%)
37	Äquival. Menge AlBr ₃ anstelle von AlCl ₃	135 g	(80%)
38	zur Reaktion verwendete o-Dichlorbenzoldmenge: 900 ml (für AlCl ₃) + 600 ml (für Isocyanat)	135 g	(80%)

Beispiel 39

Man setzt 169 g Naphthylisocyanat mit 292,6 g AlCl₃ in der in Beispiel 1 angegebenen Weise um und arbeitet folgendermaßen auf:

Man trägt die 80 °C heisse Reaktionslösung auf eine Mischung von 560 ml Wasser und 20 g 37%ige Salzsäure aus, spült das Reaktionsgefäß mit 200 ml o-Dichlorbenzol nach, erhitzt die Mischung 5 Std. zum Sieden, gibt 640 ml Wasser

zu, erhitzt eine weitere Std. zum Sieden, lässt etwa 5 Min. absitzen, trennt bei 95–100 °C die organische Unterphase ab, setzt 800 ml Wasser hinzu und arbeitet genauso weiter, wie in Beispiel 1 angegeben.

Ausbeute: 135,5 g (80% d.Th.)
Reingehalt: 99,5%

Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn man die Phasentrennung bei 70–80 °C durchführt.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man die Hydrolyse von vornherein mit 1200 ml Wasser und 20 g 37%iger HCl (5 Std. zum Sieden erhitzen) durchführt.

Beispiel 40

In 500 ml (650 g) wasserfreies o-Dichlorbenzol trägt man 292,6 g (2,2 Mol) wasserfreies AlCl_3 ein, erwärmt die Suspension mit niedriger Rührgeschwindigkeit kurz auf 160 °C, bis das AlCl_3 gelöst ist, lässt unter Rühren auf 150 °C abkühlen und innerhalb von 30 Min. bei 148–153 °C eine Lösung von 169 g (1 Mol) 1-Naphthylisocyanat in 420 ml (540 g) wasserfreiem o-Dichlorbenzol einlaufen. Anschließend kühlt man auf 80 °C ab, trägt die Lösung auf eine Mischung von 3000 g Eiswasser und 300 g 37%ige HCl so aus, dass die Temperatur unter 30 °C gehalten wird, verrührt 2 Std. bei Temperaturen von unter 30 °C, saugt den kristallinen Niederschlag ab, wäscht ihn mit 5 l Wasser und trocknet ihn bei 90 °C im Vakuum.

Ausbeute: 135,7 g Naphthostyryl (= 80% d. Th.)

Reingehalt: 96%

Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn man anstelle von o-Dichlorbenzol Chlorbenzol oder Chlortoluol einsetzt und die Reaktion im geschlossenen Reaktionsgefäß durchführt.

Setzt man anstelle von 292,6 g (2,2 Mol) 333 g (2,5 Mol) AlCl_3 in 570 ml o-Dichlorbenzol ein, so erhält man 134 g (79% d. Th.) Naphthostyryl mit 96% Reingehalt.

Bei Verwendung von 240 g (1,8 Mol) AlCl_3 in 350 ml o-Dichlorbenzol und Zulaufenlassen einer Lösung von 169 g 1-Naphthylisocyanat in 350 ml o-Dichlorbenzol erhält man

108 g (64% d. Th.) Naphthostyryl mit 94% Reingehalt. Das gleiche Ergebnis (108 g) wird erhalten, wenn man zum Lösen des Naphthylisocyanats nur 300 ml o-Dichlorbenzol und zum Lösen des AlCl_3 400 ml verwendet.

Beispiel 41

Man setzt 169 g Naphthylisocyanat mit 292,6 g AlCl_3 in der in Beispiel 1 angegebenen Weise um und arbeitet folgendermassen auf:

Man trägt die 80 °C heisse Reaktionslösung auf eine Mischung von 1200 ml Wasser und 20 g 37%ige HCl aus, spült das Reaktionsgefäß mit 200 ml o-Dichlorbenzol nach, erhitzt die Mischung 6 Std. zum Sieden, lässt etwa 5 Min. absetzen, trennt die organische Unterphase ab, versetzt diese mit 10 g Tonsil und 30 g Cellulosepulver, destilliert bei 90–95 °C (40–50 Torr) wasserhaltiges Lösungsmittel ab, bis das Destillat klar übergeht, filtriert die Lösung über ein säurebeständiges Filter, wäscht mit 50 ml heissem o-Dichlorbenzol nach, dampft die vereinigten Filtrate bei 90–95 °C (40–50 Torr) bis auf die Hälfte ihres Volumens ein, kühlt unter Rühren auf 20 °C, saugt den kristallinen Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig kaltem Toluol und trocknet ihn bei 85 °C im Vakuum.

Ausbeute: 132 g Naphthostyryl (= 78% d. Th.);

Reingehalt: 99,1%

Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn man anstelle von o-Dichlorbenzol gleiche Volumina 1,2,4-Trichlorbenzol oder Dichlortoluol (Isomerengemisch) einsetzt, oder wenn man 3 Std. bei 150 °C im geschlossenen Reaktionsgefäß hydrolysiert.