

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80107345.3

51 Int. Cl.³: **C 25 B 3/02**
C 07 C 47/542

22 Anmeldetag: 25.11.80

30 Priorität: 01.12.79 DE 2948455

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.81 Patentblatt 81/23

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Degner, Dieter, Dr.
Kurpfalzstrasse 8
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)

72 Erfinder: Siegel, Hardo, Dr.
Hans-Purmann-Allee 25
D-6720 Speyer(DE)

72 Erfinder: Hannebaum, Heinz
Ostring 56
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von 4-tert. Butylbenzaldehyd.

57 Verfahren zur Herstellung von 4-tert.-Butylbenzaldehyd durch elektrochemische Oxidation von 4-tert.-Butyltoluol in Gegenwart von Mineralsäuren und von Alkyl-, Alkenyl- oder Arylsulfonsäuren.

EP 0 029 995 A1

Verfahren zur Herstellung von 4-tert. Butylbenzaldehyd

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von 4-tert. Butylbenzaldehyd.

5

Die Elektrosynthese von substituierten Benzaldehyden durch anodische Oxidation der entsprechenden Alkylbenzole wird z.B. in Helv. Chim. Acta 9, 1097 (1926) beschrieben. Die Elektrolyse wird bei diesem Verfahren in schwefelsaurer Lösung durchgeführt. Die Benzaldehyde entstehen dabei jedoch nur in geringen Ausbeuten, und die Isolierung der Aldehyde aus den entstehenden Vielkomponentengemischen bereitet Schwierigkeiten. Aus der US-PS 4 148 696 ist bekannt, daß man Benzaldehyde durch elektrochemische Oxidation der entsprechenden Alkylaromaten herstellen kann, wenn man die Elektrolyse in Gegenwart von Fettsäuren, deren Alkali- oder Erdalkalisalzen sowie von Tetraalkylammoniumsalzen durchführt. Bei diesem Verfahren entstehen jedoch neben den Benzaldehyden auch die kern- und seitenkettensubstituierten Fettsäureester als Nebenprodukte. Weiterhin erfordert die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge eine Reihe von Trennoperationen. So müssen bei einer technischen Durchführung der Synthese die Fettsäuren und Fettsäuresalze von den Benzaldehyden abgetrennt sowie rückgeführt und danach die Benzaldehyde von den Fettsäureestern abgetrennt werden.

10

15

20

25

Es wurde nun gefunden, daß man 4-tert.-Butylbenzaldehyd durch elektrochemische Oxidation von 4-tert. Butyltoluol in Gegenwart von Mineralsäuren erheblich vorteilhafter herstellen kann, wenn man die elektrochemische Oxidation in Gegenwart von Alkyl-, Alkenyl- oder Arylsulfonsäuren durchführt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man 4-tert. Butylbenzaldehyd in hoher Ausbeute. Ein weite-

35
Hp/BL

Der wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der einfachen Aufarbeitung der Elektrolyseaus-
träge. So kann man nach Beendigung der Elektrolyse aus der
durch Phasentrennung erhaltenen organische Phase den
5 4-tert. Butylbenzaldehyd direkt durch Destillation isolie-
ren.

Das neue Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch
kontinuierlich durchgeführt werden. Die Elektrolyse er-
10 fordert keine spezielle Elektrolysezelle. Sie kann z.B. in
der technisch häufig eingesetzten Platten- und Rahmen-
zelle durchgeführt werden. Der Elektrolyt besteht aus
4-tert. Butyltoluol und einer wäßrigen Lösung einer Mine-
ralsäure, der geringe Mengen einer Alkyl-, Alkenyl- oder
15 Arylsulfonsäure zugesetzt werden. Als Mineralsäure wird
beispielsweise Schwefelsäure eingesetzt. Als Sulfonsäure
dienen vorzugsweise langkettige Alkylsulfonsäuren, Alkenyl-
sulfonsäuren oder Arylsulfonsäuren, die im Arylrest
zusätzlich Alkylgruppen tragen. Unter langkettigen Alkyl-
20 sulfonsäuren bzw. Alkenylsulfonsäuren versteht man solche
mit mindestens 6 C-Atomen. Als geeignete Sulfonsäuren
seien beispielsweise genannt: aliphatische Sulfonsäuren,
wie die Säuren der Formeln $C_{14}H_{29}SO_3H$, $C_{16}H_{33}SO_3H$ und
 $C_{17}H_{35}SO_3H$ oder aliphatisch-aromatische Sulfonsäuren, wie
25 Benzolsulfonsäuren, die am Benzolring noch Alkylreste der
Formeln $C_{10-14}H_{21-29}$ tragen, oder Butylnaphthalinsulfon-
säure. Man kann auch Gemische der Sulfonsäuren einsetzen.

Die in den Elektrolyse eingesetzten Elektrolyte haben bei-
30 spielsweise folgende Zusammensetzung: 5 bis 50 Gew.%
4-tert. Butyltoluol, 0,5 bis 10 Gew.% Schwefelsäure, 40
bis 90 Gew.% Wasser und 0,05 bis 5 Gew.% Sulfonsäure.

Geeignete Anodenmaterialien sind z.B. Bleidioxid oder mit
35 Bleidioxid beschichtetes Titan. Als Kathoden werden bei-

spielsweise Blei-, Eisen-, Stahl oder Graphitelektroden eingesetzt. Die Elektrolyse selbst wird bei Stromdichten von 1 bis 10 A/dm² und Temperaturen zwischen 10 und 90°C durchgeführt. Der 4-tert. Butyltoluolumsatz beträgt vorzugsweise 10 bis 50 %. Die Aufarbeitung der Elektrolyse-
5 austräge erfolgt vorzugsweise destillativ. Nach Phasentrennung wird die organische Phase im Vakuum destilliert.

Unumgesetztes 4-tert. Butyltoluol wird zur Elektrolyse
10 zurückgeführt.

4-tert. Butylbenzaldehyd ist ein wertvolles Zwischenprodukt für Fungizide sowie für Riechstoffe (Lilial).

15 Beispiel

Apparatur: geteilte Zelle mit Kationenaustauschermembran

Anode : PbO₂

Anolyt : 300 g 4-tert. Butyltoluol

20 1200 g 5 %ige wäßrige Schwefelsäure

15 g 30 %ige wäßrige Lösung von C₁₅H₃₁SO₃H

Katholyt: 5 %ige wäßrige Schwefelsäure

Kathode: Pb

Stromdichte: 5 A/dm²

25 Temperatur: 30 bis 32°C

Elektrolyse mit 3,3 F/Mol 4-tert. Butyltoluol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen Wärmeaustauscher gepumpt. Nach Beendigung der Elektro-
30 lyse wird eine Phasentrennung durchgeführt und die organische Phase bei zwei Torr und 60 bis 120°C fraktioniert abdestilliert. Hierbei erhält man neben 180 g unumgesetzten 4-tert. Butyltoluol 92,4 g 4-tert.-Butylbenzaldehyd. Dies entspricht einer Ausbeute von 70,4 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 4-tert. Butylbenzaldehyd durch elektrochemische Oxidation von 4-tert. Butyl-
5 toluol in Gegenwart von Mineralsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Oxidation in Gegenwart von Alkyl-, Alkenyl- oder Arylsulfonsäuren durchführt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäure Schwefelsäure verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfonsäure eine aliphatische Sulfonsäure der
15 Formel $C_{14-17}H_{29-35}SO_3H$ verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für die elektrochemische Oxidation einen Elektro-
20 lyten einsetzt, der 5 bis 50 Gew.% 4-tert. Butyltoluol, 0,5 bis 10 Gew.% Schwefelsäure, 40 bis 90 Gew.% Wasser und 0,05 bis 5 Gew.% Sulfonsäure enthält.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0029995

Nummer der Anmeldung

EP 80107345.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A1 - 2 351 932 (RHONE-POULENC) + Ansprüche 1,4,7,8 + -----	1,2,4	C 25 B 3/02 C 07 C 47/542
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 25 B C 07 C 47/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-01-1981	Prüfer HOFBAUER