

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82106344.3

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 B 3/02**

(22) Anmeldetag: 15.07.82

(30) Priorität: 19.08.81 DE 3132726

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.03.83 Patentblatt 83/9

(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: **Roos, Hans, Dr.**  
**Sonnenwendstrasse 37**  
**D-6702 Bad Duerkheim(DE)**

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

(54) **Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten Benzaldehyden.**

(57) Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten Benzaldehyden durch Elektrooxidation von Alkylbenzolen unter Verwendung von Graphitanoden, die mit Metalloxiden oder Carbiden beschichtet sind.

Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten Benzaldehyden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektro-  
5 chemischen Herstellung von alkylsubstituierten Benzaldehyden.

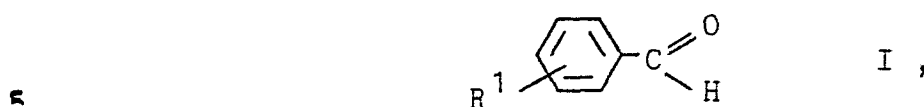
Die Elektrosynthese von alkylsubstituierten Benzaldehyden durch anodische Oxidation der entsprechenden Alkylbenzole ist aus Helv. Chem. Acta 9, 1097 (1926) bekannt. Bei diesem  
10 Verfahren, bei dem die Elektrooxidation in schwefelsaurer Lösung durchgeführt wird, werden die Aldehyde nur in sehr geringer Selektivität gebildet. In der US-PS 4 148 696 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man die Elektrooxidation mit einem Elektrolyten durchführt, der neben dem Alkylbenzol  
15 Wasser, Methylenchlorid, Propionsäure und Natriumpropionat sowie als Phasentransferreagentien quartäre Ammoniumsalze enthält. Auch bei diesem Verfahren entstehen die Aldehyde nur in geringen Ausbeuten. Die Aufarbeitung der Elektrolyse-  
20 austräge und die Rückführung des Elektrolyten sind so aufwendig, daß sie einer Durchführung dieser Synthese in der Technik im Wege stehen. In der DE-OS 2 855 508 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man die Elektrooxidation der Alkylbenzole in Wasser und Alkansäuren vornimmt. Hierbei werden die alkylsubstituierten Benzaldehyde in  
25 guten Ausbeuten erhalten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die Abnahme der Stromausbeuten bei sehr hohen Umsätzen. Weiterhin weisen die Graphitanoden im Langzeitversuch einen Graphitabtrag auf.

30 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das es gestattet, bei der Elektrooxidation von Alkylbenzolen zur Herstellung der entsprechenden Benzaldehyde die Benzaldehyde auch bei hohen Umsätzen in guten Stromausbeuten und bei einer verbesserten Elektrodenstabilität

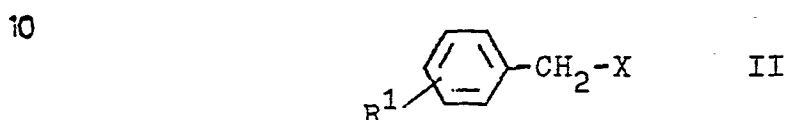
35 zu erhalten.  
Hee/P



Es wurde nun gefunden, daß man bei der Herstellung von alky substituierten Benzaldehyden der allgemeinen Formel



in der  $R^1$  ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Arylrest bedeutet, durch Elektrooxidation von Alkylbenzolderivaten der allgemeinen Formel



15 in der X für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine  $R^2\text{COO}$ -Gruppe steht und  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet, in Wasser oder einer Alkansäure die gewünschten Ergebnisse erhält, wenn man Graphitanoden verwendet, die mit Metalloxiden oder Carbiden beschichtet sind.

20 Nach dem neuen Verfahren, bei dem man die Benzaldehyde der Formel I bei hohen Umsätzen in hohen Material- und Stromausbeuten erhält, verwendet man Graphitanoden, die mit Metalloxiden, wie Rutheniumoxid, Titandioxid, Eisenoxid, Chromoxid, Kobaltoxid, Mangandioxid, Nickeloxid  
25 oder mit Carbiden, wie Wolframcarbid, beschichtet sind. Man kann auch Mischungen der genannten Beschichtungsmaterialien verwenden, wie ein Gemisch aus Eisenoxid und Kobaltoxid.

30 Die Alkylreste  $R^1$  und  $R^2$  in den Ausgangsstoffen der Formel II sind z.B. solche mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen. Als Arylreste  $R^1$  seien Phenylreste, die durch Alkyl-, Halogen-, Alkoxy- und/oder Acyloxygruppen substituiert sein können, genannt. Ausgangsstoffe der Formel II  
35



sind somit Methylbenzole, Benzylalkohole oder die Alkan-  
säureester der Benzylalkohole, die nicht substituiert sind  
oder den genannten Rest  $R^1$  enthalten, wie Toluol, p-Xylol,  
p-tert.-Butyltoluol, p-Phenyltoluol, Benzylalkohol,  
5 p-Methylbenzylalkohol, p-tert.-Butylbenzylalkohol, Benzyl-  
acetat, p-Methylbenzylacetat und p-tert.-Butylbenzylacetat.  
Von diesen Ausgangsstoffen sind p-Xylol, p-tert.-Butyl-  
toluol, p-Methylbenzylalkohol, p-tert.-Butylbenzylalkohol,  
p-Methylbenzylacetat und p-tert.-Butylbenzylacetat von  
10 besonderem technischem Interesse.

Als Alkansäuren sind Ameisensäure, Essigsäure und Propion-  
säure bevorzugt.

15 Als Elektrolyt wird ein Gemisch aus dem Benzolderivat der  
Formel II, Wasser und der Alkansäure verwendet, das zur  
Verbesserung der Leitfähigkeit zusätzlich ein Leitsalz  
enthalten kann. Als Leitsalze können dabei die in der orga-  
nischen Elektrochemie üblichen Salze eingesetzt werden,  
20 die in der zu elektrolysierenden Lösung löslich und unter  
den Versuchsbedingungen weitgehend stabil sind. Beispiele  
für Leitsalze sind Tetrafluorobarate, Fluoride, Hexa-  
fluorophosphate, Sulfate oder Sulfonate. Das Verfahren  
wird bevorzugt in ungeteilten Zellen durchgeführt.

25 Als Kathoden werden beispielsweise Graphit-, Eisen-, Stahl-,  
Blei- oder Edelmetallelektroden eingesetzt. Die Alkylbenzol-  
verbindung der Formel II wird bevorzugt zu über 80 % umge-  
setzt. Die Stromdichte beträgt bei dem Verfahren z.B.  
30 zwischen 1 und 15 A/dm<sup>2</sup>. Die Elektrolyse kann sowohl dis-  
kontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.  
Die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge erfolgt vorzugs-  
weise destillativ. Der Elektrolyt aus Wasser-Alkansäure-  
-Leitsalz wird zweckmäßigerweise zur Elektrolyse zurück-  
35 geführt.

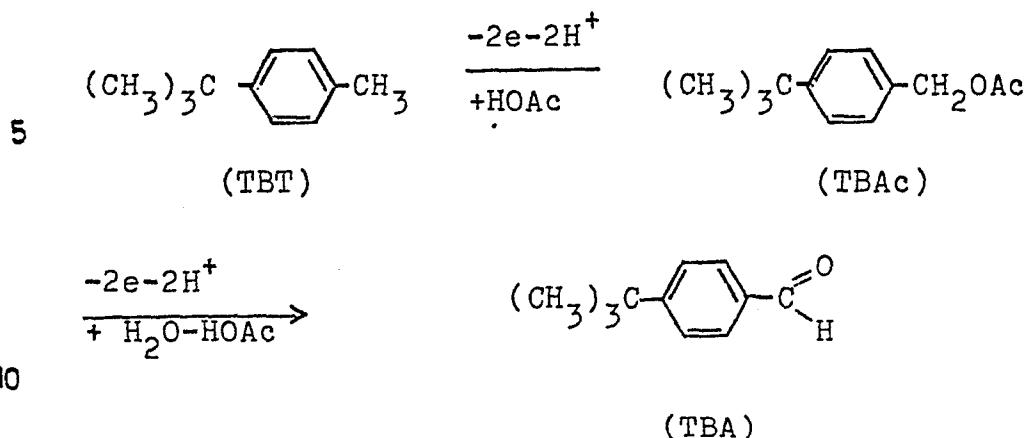


Die erfindungsgemäß zu verwendenden Graphitanoden können z.B. durch Beschichtung der Elektrodengrundkörper mit Hilfe der thermischen Spritztechnik oder auch durch thermische Zersetzung geeigneter Verbindungen angefertigt werden. Im ersten Fall werden die Oxide oder Carbide direkt in Pulverform einer Spritzanlage, bevorzugt einer Plasmaspritzanlage, zugeführt und mit deren Hilfe auf den Graphitkörper aufgebracht. Im zweiten Fall wird die Verbindung in gelöster Form auf den Graphitkörper aufgebracht und durch Einbrennen bei erhöhter Temperatur die Aktivschicht erzeugt. So wird z.B. eine Titanoxid-Schicht durch Besprühen oder Einpinseln der Elektrode mit Butyltitanat in Butanol und anschließendes Erhitzen auf 500 bis 600°C erzeugt.

Die genannten beschichteten Anoden ergeben beim Verfahren der Erfindung überraschenderweise eine Verbesserung der Selektivität sowie eine Erhöhung der Stromausbeuten auch bei hohen Umsätzen. Hierdurch vereinfacht sich die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge wesentlich. Weiterhin lassen sich mit den beschichteten Graphitelektroden längere Laufzeiten infolge des geringeren Abtrags erreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll im folgenden an der Elektrosynthese von 4-tert. Butylbenzaldehyd näher erläutert werden:

Reaktionsverlauf:



Apparatur: ungeteilte Zelle

Anoden: beschichtete Graphitanoden (Beschichtung  
s. Tabelle)

Elektrolyt: 16,2 Gew.% 4-tert. Butyltoluol (TBT)  
1,6 Gew.%  $\text{NaBF}_4$   
8,2 Gew.% Wasser  
74,0 Gew.% Essigsäure (HOAc)

20 Kathoden: Graphit  
Stromdichte: 5,3 A/dm<sup>2</sup>  
Temperatur: 55 bis 65°C

25 Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse über einen  
Wärmetauscher gepumpt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird  
Wasser und Essigsäure bei Normaldruck abdestilliert,  
 $\text{NaBF}_4$  abfiltriert und der rohe 4-tert. Butylbenzaldehyd  
(TBA) bei 2 bis 20 Torr und 40 bis 125°C reindestilliert.

30 Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zu-  
sammengestellt:



35  
r  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Tabelle: Elektrosynthese 4-tert. Butylbenzaldehyd

Bei- Anodenbeschichtung Elektrolyse mit Umsatz (%) Ausbeute (%) Stromausbeute (%)  
spiel auf Graphit Q (F/Mol TBT) TBT TBAC TBA TBA

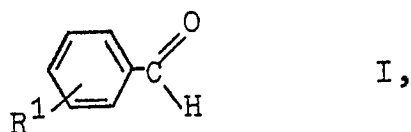
|   |                                       |     |     |      |      |      |
|---|---------------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| 1 | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 5,0 | 100 | 90,4 | 86,7 | 66,7 |
| 2 | Wolframcarbid                         | 5,0 | 100 | 95,2 | 80,3 | 63,1 |
| 3 | Nickeloxid                            | 5,0 | 100 | 80,6 | 84,4 | 62,2 |
| 4 | MnO <sub>2</sub>                      | 5,0 | 100 | 70,3 | 85,3 | 59,9 |
| 5 | Titandioxid                           | 5,0 | 100 | 83,3 | 83,5 | 62,4 |
| 6 | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (70%)  | 4,9 | 100 | 84,5 | 82,6 | 63,3 |
|   | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (30 %) |     |     |      |      |      |
| 7 | RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>    | 5,0 | 100 | 89,0 | 77,0 | 61,0 |

Ver-  
gleich unbeschichtet

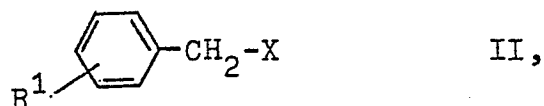
5,5 100 93,1 71,3 50,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten Benzaldehyden der allgemeinen Formel



- 10 in der R¹ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Arylrest bedeutet, durch Elektrooxidation von Alkylbenzolderivaten der allgemeinen Formel



- 20 in der X für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine R²COO-Gruppe steht und R² ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet, in Wasser und einer Alkansäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Graphitanoden verwendet, die mit Metalloxiden oder Carbiden beschichtet sind.

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Graphitanoden verwendet, die mit Rutheniumoxid, Titandioxid, Eisenoxid, Chromoxid, Kobaltoxid, Mangan-  
dioxid, Nickeloxid oder Wolframcarbid beschichtet sind.

30

35





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0072914

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6344

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                     |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                 | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> ) |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| D, A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | ---<br>EP-A-0 012 942 (BASF)<br><br>& DE - A - 2 855 508                                            |                                           | C 25 B 3/02                                           |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | ---<br>EP-A-0 004 386 (DIAMOND SHAMROCK TECHNOLOGIES)                                               |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | ---<br>DE-A-2 113 795 (DIAMOND SHAMROCK CORP.)                                                      |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | ---<br>DE-A-2 600 631 (BITZER)<br><br>* Seite 11, Abschnitt 1 *<br><br>-----                        |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                     |                                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )    |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                     |                                           | C 25 B                                                |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                     |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>15-11-1982 | Prüfer<br>GRUNDKE H.H.                                |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| <table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table> |                                                                                                     |                                           |                                                       | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | A : technologischer Hintergrund |  | O : mündliche Offenbarung |  | P : Zwischenliteratur | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze |  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument                                                           |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument                                                         |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A : technologischer Hintergrund                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                     |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| O : mündliche Offenbarung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                     |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| P : Zwischenliteratur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                 |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                     |                                           |                                                       |                                    |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |