

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84106858.8

⑤¹ Int. Cl.⁴: **C 25 B 3/02**

⑱ Anmeldetag: 15.06.84

⑳ Priorität: 22.06.83 DE 3322399

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.85 Patentblatt 85/1

㉔ 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)

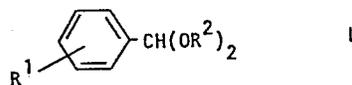
⑦² Erfinder: **Hannebaum, Heinz**
Ostring 56
D-6700 Ludwigshafen(DE)

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

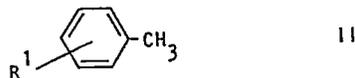
⑦² Erfinder: **Gramlich, Walter, Dr**
Auf der Hoehe 11
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

⑤⁴ Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyddialkylacetalen.

⑤⁷ Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyddialkylacetalen der Formel



in der R¹ und R² Alkylreste bedeuten, durch Elektrooxidation von Alkyltoluolen der Formel



bei der man einen Elektrolyten verwendet, der 60 bis 90 Gew.% an einem Alkanol der Formel R²OH, 8,5 bis 40 Gew.% an dem Alkyltoluol und 0,01 bis 1,5 Gew.% an einer HO₃S-Gruppen enthaltenden Säure enthält.

Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyddialkylacetalen

Diese Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten Benzaldehyddialkylacetalen durch Elektrooxidation von Alkyltoluolen.

Aus J. Chem. Soc. Perkin I. 1978, 708 ist bekannt, daß man p-Methoxytoluol bzw. p-Xylol durch anodische Oxidation in Anisaldehyddimethylacetal bzw. 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal überführen kann. Bei dieser Elektrooxidation, die in Methanol und in Gegenwart von Natriummethylat oder Lutidin durchgeführt wird, betragen die Ausbeuten nur 57 bis 66 %. Außerdem ist die Aufarbeitung des basischen Elektrolyten umständlich. In der EP-PS 12 240 wird ein Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyddialkylacetalen beschrieben, bei dem man die Elektrooxidation der Toluole in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsulfonaten und -phosphaten als Leitsalze durchführt. Um ein Absinken des pH-Wertes auf unter 7 zu verhindern, gibt man z.B. Collidin als Hilfsbase zum Elektrolyten. Bei der Elektrooxidation von p-Xylol und 4-tert.-Butyltoluol werden nach dieser Methode nur Ausbeuten von 64 und 55 % erreicht. Bessere Ausbeuten werden nur erzielt, wenn man die niedersiedenden Nebenprodukte zunächst an Pd-Katalysatoren hydriert und dann zur Elektrolyse zurückführt. Führt man die Elektrooxidation nach dem in der DE-PS 28 48 397 beschriebenen Verfahren durch, bei dem man diese Nachteile durch Verwendung von Kaliumfluorid als Leitsalz vermeidet, so werden jedoch bei der Elektrooxidation von p-Xylol schlechtere Ausbeuten als bei der Elektrooxidation von p-Methoxytoluol erhalten.

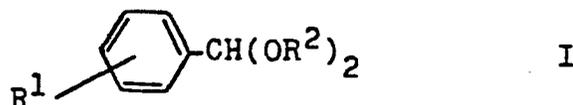
Aus der EP-PS 30 588 und der DE-OS 29 48 455 ist bekannt, daß man die Elektrooxidation von 4-tert.-Butyltoluol zu 4-tert.-Butylbenzaldehyd in Emulsionen durchführen kann, die HO₃S-Gruppen enthaltenden Säuren enthalten. Befriedigende Ausbeuten werden bei diesen Verfahren jedoch nur bei niedrigen 4-tert.-Butyltoluolumsätzen erreicht. Die Synthese erfordert eine technisch aufwendige, geteilte Zelle. Außerdem sind die verwendeten Bleidioxidanoden im Dauerversuch nicht stabil, so daß sich diese Verfahren nicht im technischen Maßstab haben realisieren lassen.

In der FR-PS 2 351 932 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man Toluole anodisch an Pt-Elektroden oxidiert. Bei diesem Verfahren, bei dem man Produktgemische aus Benzaldehyd und Anisaldehyd in sehr schlechten Ausbeuten (12 bis 20 %) erhält, verwendet man Elektrolyte, die aus dem Toluol, einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Methanol und einer HO₃S-Gruppen enthaltenden Säure bestehen. Bei der Elektrooxidation von p-Xylol (s. Beispiel 11) erhält man nach diesem Verfahren

Hee/P

fahren ein Gemisch, das neben Ether- und Esterverbindungen auch 4-Methylbenzaldehyd jedoch kein 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal enthält.

Es wurde nun gefunden, daß man Benzaldehyddialkylacetale der allgemeinen Formel



10

in der R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen und R^2 Methyl oder Ethyl bedeuten, durch Elektrooxidation von Alkyltoluolen der allgemeinen Formel

15



in einem Alkanol der Formel R^2OH und in Gegenwart einer die HO_3S -Gruppe enthaltenden Säure, besonders vorteilhaft herstellen kann, wenn man die Elektrooxidation mit einem Elektrolyten durchführt, dessen Gehalt an Alkanol 60 bis 90 Gew.%, an Alkyltoluol 8,5 bis 40 Gew.% und an Säure 0,01 bis 1,5 Gew.% beträgt.

Überraschenderweise erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Benzaldehyddialkylacetale unter Vermeidung der geschilderten Nachteile auf besonders wirtschaftliche Weise und in guten Ausbeuten.

Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen sind z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-, iso- und tert.-Butylgruppen. Bevorzugte Alkyltoluole sind Xylole und Butyltoluole, wie p-Xylol und 4-tert.-Butyltoluol. Von den beiden Alkanolen ist Methanol von besonderem technischem Interesse. Als HO_3S -Gruppen enthaltende Säuren kommen z.B. Säuren der Formel $\text{R}^3-\text{SO}_3\text{H}$, in der R^3 für eine Alkyl-, Aryl-, Hydroxy oder Alkoxygruppe steht, in Betracht. Bevorzugte Säuren sind Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Methylschwefelsäure, insbesondere Schwefelsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt keine besondere Elektrolysezelle, es wird bevorzugt in ungeteilten Elektrolysezellen durchgeführt. Als Elektrolyte sind solche bevorzugt, welche einen Gehalt an Alkanol von 70 bis 90 Gew.%, an Alkyltoluol von 8,5 bis 30 Gew.% und an Säuren von 0,05 bis 1,5 Gew.% aufweisen.

Als Anoden können alle an sich üblichen Anodenmaterialien eingesetzt werden, die unter den Elektrolysebedingungen stabil sind, bevorzugt verwendet man Graphitanoden. Als Kathodenmaterialien können beispielsweise Stahl, Nickel, Edelmetalle oder Graphit verwendet werden. Die Stromdichten betragen beispielsweise 2 bis 20 A/dm², vorzugsweise wird bei Stromdichten von 2 bis 12 A/dm² elektrolysiert. Die Elektrolysetemperatur ist durch den Siedepunkt des Alkanols begrenzt. Bei der Verwendung von Methanol wird beispielsweise bei Temperaturen bis 60°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C elektrolysiert. Es wurde überraschend festgestellt, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit bietet, die Alkyltoluole und die als Zwischenstufen durchlaufenen Alkylbenzylalkylether weitgehend umzusetzen, ohne daß es zu einer erheblichen Verschlechterung der Selektivitäten der Elektrooxidation kommt. So wird die Elektrolyse z.B. mit 2,8 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6,5 F pro Mol Alkyltoluol durchgeführt. Das Verfahren kann man sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen.

Die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge ist auf sehr einfache Weise möglich. Man verfährt z.B. so, daß man die geringe Menge Säure mit einer äquivalenten Menge einer Lauge neutralisiert. So gibt man z.B. bei der Verwendung von Schwefelsäuren Natriumhydroxid oder Natriummethylat zu. Danach werden das Alkanol und evtl. noch vorhandene Alkyltoluole und Alkylbenzylalkylether abdestilliert und ggf. zur Elektrolyse zurückgeführt. Die Alkylbenzaldehyddialkylacetale können dann durch Vakuumdestillation weiter gereinigt werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich gezeigt, daß man die Elektrooxidation über längere Zeit durchführen kann, ohne daß es zu Elektrodenproblemen oder zu einer Verschlechterung der Selektivitäten bei der Elektrooxidation kommt. Das ist erstaunlich, da der technischen Durchführbarkeit einer organischen Elektrolyse oft das Verhalten der Elektroden, die insbesondere bei gleichzeitiger Rückführung des Elektrolyten zu einer höchst unerwünschten Belagbildung neigen, entgegensteht.

35

Die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Benzaldehyddialkylacetale sind wertvolle Vorprodukte für Riechstoffe und Fungizide.

40

Beispiel 1

Elektrolysezelle:	ungeteilte Zelle mit 9 Graphitelektroden (Fläche pro Anode: 1,7 dm ²)
05 Elektrodenabstände:	0,5 mm
Elektrolyt:	425 g p-Xylol (15,1 Gew.-%) 2 370 g Methanol (84,4 Gew.%) 14 g H ₂ SO ₄ (0,5 Gew.-%)
Stromdichte:	3,3 A/dm ²
10 Zellspannung:	56 bis 69 V
Temperatur:	20 bis 30°C
Elektrolyse mit	5,3 F/Mol p-Xylol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse mit 200 l/h über einen Wärme-
15 tauscher gepumpt.

Aufarbeitung:

Der Elektrolyt wird mit Natriummethylat neutralisiert, Methanol bei
Normaldruck abdestilliert, das ausgefallene Salz abfiltriert und das Roh-
20 acetal bei 15 bis 20 mbar und 50 bis 120°C reindestilliert. Hierbei er-
hält man 76,4 g p-Xylol, 69,1 g 4-Methylbenzylether und 366,6 g 4-Methyl-
benzaldehyddimethylacetal. Dies entspricht einer Ausbeute von 79,4 % (be-
zogen auf eingesetztes p-Xylol).

25 Beispiel 2

Elektrolysezelle:	ungeteilte Zelle mit 11 Graphitelektroden (Fläche pro Anode: 1,7 dm ²)
Elektrodenabstände:	0,5 mm
30 Elektrolyt:	425 g p-Xylol (15,1 Gew.%) 2 370 g Methanol (84,4 Gew.%) 14 g CH ₃ SO ₃ H (0,5 Gew.%)
Stromdichte:	3,3 A/dm ²
Zellspannung:	45 bis 61 V
35 Temperatur:	20 bis 30°C
Elektrolyse mit	6,3 F/Mol p-Xylol

Man elektrolysiert und arbeitet auf wie in Beispiel 1 angegeben. Dabei
erhält man 51,6 g p-Xylol, 34,4 g 4-Methylbenzylether und 366,9 g 4-
40 -Methylbenzaldehyddimethylacetal. Dies entspricht einer Ausbeute von
67,6 %.

- Beispiel 3

Elektrolysezelle:	ungeteilte Zelle mit 11 Graphitelektroden (Fläche pro Anode: 1,7 dm ²)
05 Elektrodenabstände:	0,5 mm
Elektrolyt:	425 g p-Xylol (15 Gew.%) 2 370 g Methanol (84 Gew.%) 28 g C ₆ H ₅ SO ₃ H (1 % Gew.-%)
Stromdichte:	3,3 A/dm ²
10 Zellspannung:	55 bis 62 V
Temperatur:	20 bis 30°C
Elektrolyse mit	4,7 F/Mol p-Xylol

Man elektrolysiert und arbeitet auf wie in Beispiel 1 beschrieben. Es werden 95,6 g p-Xylol, 112,2 g p-Methylbenzylmethylether und 293,3 g p-Methylbenzaldehyddimethylacetal erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 77,4 %.

Beispiel 4

20

Elektrolysezelle:	ungeteilte Zelle mit 8 Graphitelektroden (Fläche pro Anode: 1,7 dm ²)
Elektrodenabstände:	1 mm
Elektrolyt:	540 g 4-tert.-Butyltoluol (15 Gew.%) 3 051 g Methanol (84,75 Gew.%) 9 g H ₂ SO ₄ (0,25 Gew.%)
Stromdichte:	4,4 A/dm ²
Zellspannung:	54 bis 58 V
Temperatur:	25 bis 38°C
30 Elektrolyse mit	6,1 F/Mol 4-tert.-Butyltoluol

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse mit 200 l/h über einen Wärmetauscher gepumpt.

35 Aufarbeitung:

Der Elektrolyseaustrag wird mit Natriummethylat neutralisiert, Methanol bei Normaldruck abdestilliert und das ausgefallene Salz über eine Drucknutsche abgetrennt. Das Filtrat wird bei 1 bis 5 mbar und 70 bis 120°C reindestilliert. Hierbei erhält man 17,1 g 4-tert.-Butyltoluol, 89,9 g 4-tert.-Butylbenzylmethylether (die zur Elektrolyse rückgeführt werden können) und 461,6 g 4-tert.-Butylbenzaldehyddimethylacetal. Dies entspricht einer Ausbeute von 73,3 % (bezogen auf eingesetztes p-tert.-Butyltoluol).

Beispiel 5

- Elektrolysezelle: ungeteilte Zelle mit 6 Graphitelektroden
(Fläche pro Anode: 1,7 dm²)
- 05 Elektrodenabstände: 1 mm
- Elektrolyt: wie Beispiel 4
- Stromdichte: 5,9 A/dm²
- Zellspannung: 38 V
- Temperatur: 35 bis 40°C
- 10 Elektrolyse mit 6,1 F/Mol 4-tert.-Butyltoluol

Man elektrolysiert und arbeitet auf wie in Beispiel 4 angegeben. Es werden 10,7 g 4-tert.-Butyltoluol, 37,2 g 4-tert.-Butylbenzylmethylether und 483,4 g 4-tert.-Butylbenzaldehyddimethylacetal erhalten. Dies entspricht 15 einer Ausbeute von 69 %.

Beispiel 6

- Elektrolysezelle, Elektrodenabstände und Elektrolyt wie in Beispiel 5
- 20
- Stromdichte: 10 A/dm²
- Zellspannung: 49 bis 56 V
- Temperatur: 45°C
- Elektrolyse mit 6 F/Mol 4-tert.-Butyltoluol

25

Man elektrolysiert und arbeitet auf wie in Beispiel 4 beschrieben. Es werden 12,9 g 4-tert.-Butyltoluol, 70,2 g 4-tert.-Butylbenzylmethylether und 470 g 4-tert.-Butylbenzaldehyddimethylacetal erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 71,4 %.

30

Beispiel 7

- Elektrolysezelle: ungeteilte Zelle mit 11 Graphitelektroden
(Fläche pro Anode: 1,7 dm²)
- 35 Elektrodenabstände: 0,5 mm
- Elektrolyt: wie in Beispiel 4
- Stromdichte: 2,94 A/dm²
- Zellspannung: 53 bis 54 V
- Temperatur: 24 bis 35°C
- 40 Elektrolyse mit 5 F/Mol 4-tert.-Butyltoluol

Man elektrolysiert und arbeitet auf wie in Beispiel 4 beschrieben. Es werden 55,9 g 4-tert.-Butyltoluol, 179,1 g 4-tert.-Butylbenzylmethylether

und 303,5 g 4-tert.-Butylbenzaldehyddimethylacetal erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 64,4 %.

Beispiel 8

05

Elektrolysezelle: ungeteilte Zelle mit 11 Graphitelektroden
(Fläche pro Anode: 1,7 dm²)

Elektrodenabstände: 0,5 mm

Elektrolyt: 419 g 4-tert.-Butylbenzylmethylether (15 Gew.%)
10 7 g H₂SO₄ (0,25 Gew.%)
2 370 g Methanol (84,75 Gew.%)

Stromdichte: 2,94 A/dm²

Zellspannung: 40 bis 44 V

Temperatur: 22 bis 27°C

15 Elektrolyse mit 3 F/Mol 4-tert.-Butylbenzylmethylether

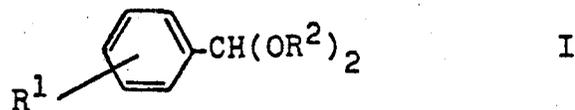
Man elektrolysiert und arbeitet auf wie in Beispiel 4 beschrieben. Es werden 11,8 g 4-tert.-Butylbenzylmethylether und 353,6 g 4-tert.-Butylbenzaldehyddimethylacetal. Dies entspricht einer Ausbeute von 74,3 %.

20

Patentansprüche

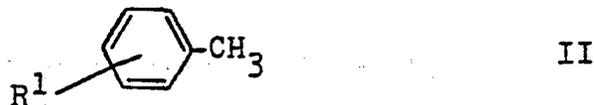
1. Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyddialkylacetalen der allgemeinen Formel

05



- 10 in der R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen und R^2 Methyl oder Ethyl bedeuten, durch Elektrooxidation von Alkyltoluolen der allgemeinen Formel

15



- 20 in einem Alkanol der Formel R^2OH und in Gegenwart einer die HO_3S -Gruppe enthaltenden Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrooxidation mit einem Elektrolyten durchführt, dessen Gehalt an Alkanol 60 bis 90 Gew.%, an Alkyltoluol 8,5 bis 40 Gew.% und an Säure 0,01 bis 1,5 Gew.% beträgt.

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrolyten verwendet, dessen Gehalt an Alkanol 70 bis 90 Gew.%, an Alkyltoluol 8,5 bis 30 Gew.% und an Säure 0,05 bis 1,5 Gew.% beträgt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse an Graphitanoden in einer ungeteilten Zelle durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als Säure Benzolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Methylschwefelsäure oder Schwefelsäure enthält.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkyltoluol p-Xylol oder 4-tert.-Butyltoluol einsetzt.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkanol Methanol verwendet.

1422