

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85107063.1

51 Int. Cl.⁴: **C 25 B 3/02**

22 Anmeldetag: 07.06.85

30 Priorität: 14.06.84 DE 3421976

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

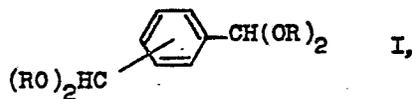
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.12.85 Patentblatt 85/51

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

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

54 Verfahren zur Herstellung von Phthalaldehydacetalen.

57 Verfahren zur Herstellung von Phthalaldehydacetalen
der Formel



in der R einen Alkylrest bedeutet, bei dem man die entsprechenden Bis-(alkoxymethyl)-benzole in Gegenwart eines Alkanols der Formel ROH elektrochemisch oxidiert.

Verfahren zur Herstellung von Phthalaldehydacetale

Diese Erfindung betrifft ein neues elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Phthalaldehydacetale.

05

Phthalaldehydacetale lassen sich z.B. durch Umsetzung von Phthalaldehyden mit o-Estern herstellen (J. Chem. Soc. Perkin II, 1975, 1656). Die als Ausgangsstoffe benötigten Phthalaldehyde stellt man z.B. nach dem Sommelet-Verfahren aus Bis-(chlormethyl)-benzolen und Hexamethylen-

10

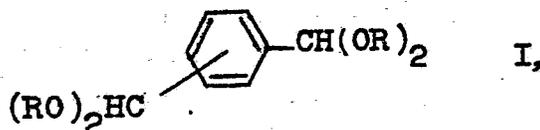
tetramin her. Dieses z.B. in J. Chem. Soc. 1950, 2141 bis 2145 beschriebene Verfahren liefert nur mäßige Ausbeuten und ist wenig umweltfreundlich. Aus der DE-OS 31 08 790 ist ein Verfahren zur Herstellung von Phthalaldehydacetale bekannt, bei dem man $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrahalogenxylole mit Alkalialkoholaten umsetzt. Von Nachteil ist bei dieser

15

Synthese die schlechte Zugänglichkeit der Tetrahalogenxylole, die bei der Halogenierung von Xylole nur in schlechten Selektivitäten im Gemisch mit Xylole verschiedenen Halogenierungsgrads entstehen.

Es wurde nun gefunden, daß man Phthalaldehydacetale der allgemeinen

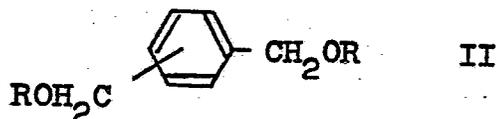
20 Formel I



25

in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, vorteilhaft dadurch herstellen kann, daß man Alkoxyethylbenzole der allgemeinen Formel

30



in Gegenwart eines Alkanols der Formel ROH, wobei R die obengenannte Bedeutung hat, elektrochemisch oxidiert. Es ist besonders überraschend, daß man nach dem Verfahren der Erfindung gezielt die Oxidationsstufe der Dialdehyd in hoher Selektivität erreicht.

Als Alkoxyethylbenzole der Formel II seien z.B. genannt: 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis-(methoximethyl)-benzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis-(ethoximethyl)-benzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis-(propoximethyl)-benzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis-(isopropoximethyl)-benzol und 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis-(tert. butoximethyl)-benzol. Alkohole der Formel ROH sind z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol.

Hee/GS

Die erfindungsgemäße elektrochemische Oxidation kann in technisch üblichen Elektrolysezellen durchgeführt werden. Besonders gut geeignet sind ungeteilte Durchflußzellen. Als Elektrolyt wird zweckmäßigerweise eine Lösung des Bis-(alkoxymethyl)-benzols der Formel II in dem Alkanol eingesetzt, die zur Verbesserung der Leitfähigkeit einen Hilfselektrolyten enthalten kann. Als Hilfselektrolyte sind z.B. Basen, wie Alkali-alkoholate, Neutralsalze wie Fluoride, Tetrafluoroborate, Sulfonate und Sulfate und Säuren wie Alkylsulfonsäuren, Alkansulfonsäuren und Schwefelsäure geeignet. Bevorzugt werden neutrale Hilfselektrolyte wie KF und $\text{KSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$ oder saure Hilfselektrolyte wie H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ eingesetzt.

Der Elektrolyt hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

2 bis 30 Gew.% Bis-(alkoxymethyl)-benzol,
65 bis 98 Gew.% Alkanol
0,1 bis 5 Gew.% Hilfselektrolyt.

Als Anoden werden bei der erfindungsgemäßen Elektrolyse z.B. Edelmetalle, Metalloxide, wie RuO_2 und PbO_2 oder Graphit eingesetzt. Bevorzugtes Anodenmaterial ist Graphit. Als Kathodenmaterialien kommen z.B. Stahl, Eisen, Nickel, Blei oder Graphit in Betracht. Die Stromdichten betragen 0,1 bis 20 A/dm^2 , bevorzugt werden Stromdichten zwischen 2 und 8 A/dm^2 . Die Temperaturen liegen zweckmäßigerweise mindestens 5°C unter dem Siedepunkt des eingesetzten Alkanols, sofern die Elektrolyse drucklos durchgeführt wird. Beispielsweise elektrolysiert man bei -5 bis 55°C , vorzugsweise 10 bis 50°C . Die Elektrolyse wird mit 4 bis 12 F/Mol Bis-(alkoxymethyl)-benzol durchgeführt. Man elektrolysiert vorzugsweise mit 7 bis 10 F/Mol Bis-(alkoxymethyl)-benzol, so daß das Bis-(alkoxymethyl)-benzol weitgehend umgesetzt wird. Die Elektrolyse kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge erfolgt vorzugsweise destillativ. Nicht umgesetztes Alkanol kann ohne Reinigung zur Elektrolyse rückgeführt werden. Elektrodeninaktivierungen oder Elektrodenkorrosion werden auch bei vielfacher Wiederverwendung des Elektrolyten nicht beobachtet.

Die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlichen Phthalaldehydacetale sind Zwischenprodukte z.B. für die Herstellung von Farbstoffen und optischen Aufhellern und dienen auch zur Synthese spezieller Polymerer.

Beispiel 1

Elektrosynthese von Terephthaldialdehydtetramethylacetal

- Apparatur : ungeteilte Durchflußzelle mit 9 Graphitelektroden
- 05 Anode : Graphit
- Elektrolyt : 263 g 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol
13,2 g Schwefelsäure
2370 g Methanol
- Kathode : Graphit
- 10 Elektrolyse mit 8,3 F/Mol 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol
Stromdichte: 3,3 A/dm²
Temperatur : 22 bis 25°C.

- Bei der Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen wurde der
- 15 Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyseausstrag mit Natriummethylat neutralisiert. Dann wurde Methanol bei Normaldruck und 65 bis 75°C abdestilliert und das ausgefallene Salz bei 60 bis 70°C über eine Drucknutsche abgetrennt. Der
- 20 Rückstand wurde bei 100 bis 120°C und 3 mbar reindestilliert. Hierbei wurden 3,5 g 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol und 222,2 g Terephthaldialdehydtetramethylacetal erhalten. Hieraus errechnet sich ein Umsatz an 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol von 98,7 %, eine Ausbeute an Terephthaldialdehydtetramethylacetal von 62,1 % und eine Selektivität für Ter-
- 25 ephthaldialdehydtetramethylacetal von 62,9 %. Das zurückgewonnene 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol ließ sich erneut für eine Elektrolyse verwenden.

Beispiel 2

Elektrosynthese von Terephthaldialdehydtetramethylacetal

- 30 Apparatur : ungeteilte Durchflußzelle mit 9 Graphitelektroden
- Anode : Graphit
- Elektrolyt : 145 g 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol
20 g Kaliumbenzolsulfonat
35 2370 g Methanol
- Kathode : Graphit
- Elektrolyse mit 8,5 F/Mol 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol
Stromdichte: 3,3 A/dm²
Temperatur : 23 bis 25°C.

- 40 Bei der Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen wurde der Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt. Der Elektrolyseausstrag wurde wie

in Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Zugabe von Natriummethylat aufgearbeitet. Bei der Aufarbeitung wurden 0,4 g 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol und 158,2 g Terephthalaldehydtetramethylacetal erhalten. Hieraus errechnet sich ein Umsatz an 1,4-Bis-(methoxymethyl)-benzol von 99,7 %, eine Ausbeute an Terephthalaldehydtetramethylacetal von 80,1 % und eine Selektivität für Terephthalaldehydtetramethylacetal von 80,4 %. Das zurückgewonnene Methanol und Kaliumbenzolsulfonat ließen sich erneut für eine Elektrolyse verwenden.

10 Beispiel 3

Elektrosynthese von o-Phthaldialdehydtetramethylacetal

Apparatur : ungeteilte Durchflußzelle mit 9 Graphitelektroden

Anode : Graphit

15 Elektrolyt : 263 g 1,2-Bis-(methoxymethyl)-benzol
20 g Kaliumbenzolsulfonat
2370 g Methanol

Kathode : Graphit

Elektrolyse mit 8,5 F/Mol 1,2-Bis-(methoxymethyl)-benzol

20 Stromdichte: 3,3 A/dm²

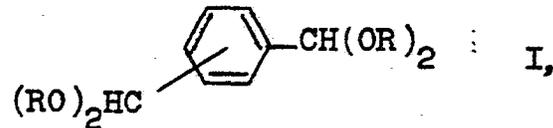
Temperatur : 28 bis 30°C.

Bei der Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen wurde der Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde vom Elektrolyseausstrag Methanol bei Normaldruck und 65 bis 80°C abdestilliert. Das ausgefallene Kaliumbenzolsulfonat wurde über eine Drucknutsche abgetrennt und das Filtrat bei 100 bis 120°C und 5 mbar fraktioniert destilliert. Hierbei wurden 3,8 g 1,2-Bis-(methoxymethyl)-benzol und 230,3 g o-Phthaldialdehydtetramethylacetal erhalten. Hieraus errechnet sich ein Umsatz an 1,2-Bis-(methoxymethyl)-benzol von 98,6 %, eine Ausbeute an o-Phthaldialdehydtetramethylacetal von 64,3 % und eine Selektivität für o-Phthaldialdehydtetramethylacetal von 65,3 %. Zurückgewonnenes Kaliumbenzolsulfonat und Methanol ließen sich erneut für eine Elektrolyse verwenden.

Patentansprüche

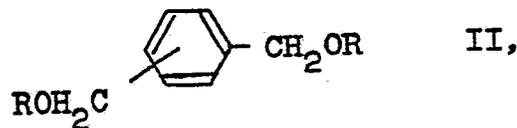
1. Verfahren zur Herstellung von Phthalaldehydacetalen der allgemeinen Formel

05



- 10 in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxy-methylbenzole der allgemeinen Formel

15



20 in Gegenwart eines Alkanols der Formel ROH, wobei R die obengenannte Bedeutung hat, bei Stromdichten zwischen 0,1 und 20 A/dm² und bei Temperaturen bis zu 5°C unter der Siedetemperatur des Alkanols elektrolysiert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in einer ungeteilten Durchflußzelle durchführt.
- 25 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrolyten mit der Zusammensetzung 2 bis 30 Gew.% Bis-(alkoxy-methyl)-benzol, 65 bis 98 Gew.% Alkanol und 0,1 bis 5 Gew.% eines Hilfselektrolyten verwendet.
- 30 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hilfselektrolyte KF, KSO₃C₆H₅, H₂SO₄, CH₃SO₃H oder C₆H₅SO₃H einsetzt.