

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85112060.0

Int. Cl.⁴: C 25 B 3/02

Anmeldetag: 24.09.85

Priorität: 27.09.84 DE 3435388

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.86 Patentblatt 86/18

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

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

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

Erfinder: Steckhan, Eberhard, Prof. Dr.
Jungholzweg 26
D-5309 Meckenheim(DE)

Erfinder: Grosse-Brinkhaus, Karl Heinz, Dr.
Altenbergerstrasse 389
D-4430 Steinfurt 2(DE)

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäureestern.

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäureestern durch Elektrooxidation der entsprechenden Methylbenzole oder Benzaldehyddialkylacetale in Gegenwart von Alkanolen und halogenierten Triarylaminderivaten.

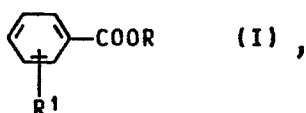
Diese Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäureestern durch Elektrooxidation von Benzolderivaten.

5

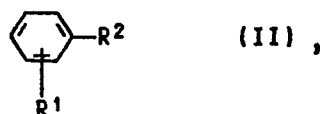
Aus J. Chem. Soc. Perkin I, 1978, 708 und der DE-PS 28 48 397 ist bekannt, daß man Toluole durch anodische Oxidation in Gegenwart von Methanol selektiv in die entsprechenden Benzaldehyddimethylacetale überführen kann. Eine elektrochemische Oxidation der Toluole oder der Benzaldehyd-

10 dialkylacetale zu den entsprechenden Estern gelingt jedoch auch bei Anwendung eines sehr hohen Stromüberschusses nur mit sehr geringer Selektivität.

Es wurde nun gefunden, daß man aromatische Carbonsäureester der allgemeinen Formel

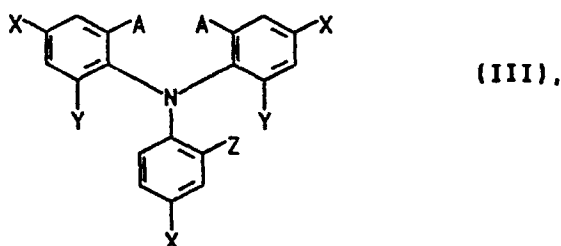


in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und R¹ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyl-, Acyloxy- oder Cyanrest bedeuten, durch Elektrooxidation von Benzolderivaten der allgemeinen Formel



in der R² für Methyl oder einen Rest der Formel -CH(OR)₂ steht und R und R¹ die obengenannte Bedeutung haben, mit einem Alkohol der Formel ROH besonders vorteilhaft herstellen kann, wenn man die Elektrooxidation in

25 Gegenwart einer Triarylaminderivatverbindung der allgemeinen Formel



in der beide A entweder Wasserstoffatome oder zusammen eine Einfachbindung, X ein Halogenatom oder einen H₃COC- oder NC-Rest, Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom bedeuten, durchführt. Nach dem neuen Verfahren erhält man die

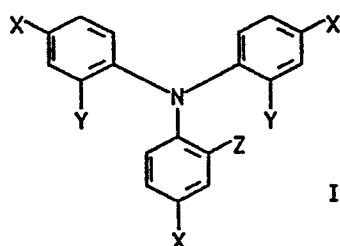
30 Carbonsäureester überraschenderweise in guter Selektivität.

Hee/P

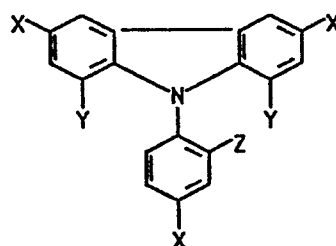
In den Benzolderivaten der Formel II steht R für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise für einen Methyl- oder Ethylrest. Als Reste R¹ kommen neben Wasserstoffatomen und Halogenatomen Alkylreste, z.B. solche mit 1 bis 6 C-Atomen in Betracht. Alkoxigruppen sind z.B. Methoxy- oder Ethoxigruppen. Aryl- und Aryloxigruppen sind z.B. Phenyl- und Phenoxigruppen. Als Acyl- und Acyloxigruppen seien z.B. -CO-CH₃ oder -COOCH₃ genannt.

Ausgangsstoffe der Formel II sind z.B. Toluole, wie Toluol, o-, m-,
 10 p-Xylol, 4-tert. Butyltoluol, 4-Methoxitoluol, 4-Chlortoluol, 4-Bromtoluol oder Benzaldehyddialkylacetale, wie Benzaldehyddimethylacetal, Benzaldehyddiethylacetal, 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal, 4-tert. Butylbenzaldehyddimethylacetal, 4-tert. Butoxibenzaldehyddimethylacetal, 4-Methoxibenzaldehyddimethylacetal, 4-Brombenzaldehyddimethylacetal,
 15 4-Chlorbenzaldehyddimethylacetal. Von den Alkanolen der Formel ROH wird Methanol bevorzugt.

Triarylaminderbindungen der Formel III sind Verbindungen der Formeln



IV oder



V

20 Sie enthalten als Halogenatome z.B. F-, Cl- oder Br-Atome. Verbindungen der Formel III sind z.B. Tris-(4-bromphenyl)-amin, Bis-(4-bromphenyl)-(2,4-dibromphenyl)-amin, Bis-(2,4-dibromphenyl)-(4-bromphenyl)-amin, Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin, Tris-(4-chlorphenyl)-amin, Bis-(4-chlorphenyl)-(2,4-dichlorphenyl)-amin, Bis-(2,4-dichlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-amin und Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin, von denen Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin und Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin bevorzugt sind.
 25

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt keine besondere Elektrolysezelle, bevorzugt wird eine ungeteilte Durchflußzelle eingesetzt. Als Anoden
 30 können alle an sich üblichen Anodenmaterialien eingesetzt werden, die unter den Elektrolysebedingungen stabil sind, wie Edelmetalle, z.B. Gold oder Platin. Bevorzugt verwendet man Graphit sowie glasartigen Kohlenstoff. Als Kathodenmaterial sind u.a. Graphit, Eisen, Stahl, Nickel oder auch Edelmetalle, wie Platin, geeignet.

35

Der bei der Elektrooxidation eingesetzte Elektrolyt hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

- 1 bis 70 Gew.-% Ausgangsverbindung der Formel II
30 bis 96 Gew.-% Alkanol mit oder ohne Kolösungsmittel
0,5 bis 5 Gew.-% Triarylamminverbindung der Formel III
0,5 bis 4 Gew.-% Leitsalz

5

Als Leitsalze kommen die in der organischen Elektrochemie üblichen Leitsalze, wie Salze der Tetrafluorborsäure, Salze von Alkyl- oder Arylsulfonsäuren oder Salze von Alkylschwefelsäuren sowie Salze der Perchlorsäure in Betracht. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Elektronenüberträgers

- 10 können dem Elektrolyten Kolösungsmittel zugesetzt werden. Als Kolösungsmittel kommen z.B. Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan oder Nitrile, wie Acetonitril in Betracht. Die Kolösungsmittel werden dem Alkanol z.B. in Mengen bis zu 60 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Alkanol zugegeben.

15

Man elektrolysiert bei Stromdichten von 0,25 bis 5 A/dm², bevorzugt bei 0,5 bis 3 A/dm².

- Die Elektrolysetemperaturen sind nach oben hin durch den Siedepunkt des Alkanols bzw. des Kolösungsmittels begrenzt. Zweckmäßigerweise elektrolysiert man bei Temperaturen von z.B. 10 bis 50°C unterhalb des Siedepunktes des Elektrolyten. Bei Verwendung von Methanol wird z.B. bei Temperaturen bis 60°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C, elektrolysiert. Es wurde überraschend festgestellt, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit
- 20 bietet, die Benzolderivate der Formel II weitgehend umzusetzen, ohne daß es zu einer Verschlechterung der Selektivität der Elektrooxidation kommt.

- Die Aufarbeitung der Elektrolysenausträge nimmt man nach an sich bekannten Methoden vor. Zweckmäßigerweise wird der Elektrolyseaustrag destillativ aufgearbeitet. Überschüssiges Alkanol und evtl. eingesetztes Kolösungsmittel werden zunächst abdestilliert, Leitsalz und Triarylamminverbindung werden abfiltriert und die aromatischen Carbonsäureester werden reindestilliert. Alkanol, Kolösungsmittel, Leitsalz und Triarylamminverbindung können zur Elektrolyse zurückgeführt werden. Nach
- 30 2500 regenerativen Zyklen konnte noch kein nennenswerter Verlust an Triarylamminverbindung festgestellt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Carbonsäureester sind Riechstoffe sowie Vorprodukte für Farbstoffe und Pharmaka.

Beispiel 1

Elektrosynthese von Benzoessäuremethylester

- 5 Zelle: Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
Anode: Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\varnothing = 26 \text{ mm}$;
Höhe = 50 mm.
Kathode: Platindraht
Einsatz: 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
10 920 mg (10 mmol) Toluol
Elektrolyt: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 : 1); 1,5 Gew.-% NaClO_4 ; 8,7 Gew.-%
Tris(2,4-dibromphenyl)amin; 1 Gew.-% Toluol
Stromdichte: 0,5 bis 0,7 A/dm²
Elektrolyse mit 15,5 F/Mol Toluol
15 Temperatur: 30°C
Aufarbeitung: Die Elektrolyselösung wird auf das halbe Volumen eingeeengt,
mit 20 ml Wasser versetzt und mit Pentan perforiert. Nach
Trocknen und Abrotieren des Pentans werden die Produkte
durch Kugelrohrdestillation abgetrennt und gereinigt.
20 Ergebnis:
Umsatz: 80 %
Ausbeute an Benzoessäuremethylester: 1,037 g $\hat{=}$ 76 %
Selektivität: 95 %.

25 Beispiel 2

Elektrosynthese von p-Methylbenzoessäuremethylester

- Zelle: Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
30 Anode: Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\varnothing = 26 \text{ mm}$;
Höhe = 50 mm.
Kathode: Platindraht
Einsatz: 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
1,06 g (10 mmol) p-Xylol
35 Elektrolyt: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 : 1); 1,5 Gew.-% NaClO_4 ; 8,7 Gew.-%
Tris(2,4-dibromphenyl)amin; 1 Gew.-% p-Xylol
Stromdichte: 0,5 bis 0,7 A/dm²
Elektrolyse mit 9,7 F/Mol p-Xylol
Temperatur: 30°C
40 Aufarbeitung: Die Elektrolyselösung wird auf das halbe Volumen eingeeengt,
mit 20 ml Wasser versetzt und mit Pentan perforiert. Nach
Trocknen und Abrotieren des Pentans werden die Produkte
durch Kugelrohrdestillation abgetrennt und gereinigt.

Ergebnis:**Umsatz:** 95 %**Ausbeute** an p-Methylbenzoesäuremethylester: 1,101 g $\hat{=}$ 73 %**Selektivität:** 77 %.**5****Beispiel 3****Elektrosynthese von 4-t-Butylbenzoesäuremethylester**

- 10 Zelle:** Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
Anode: Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\emptyset$ = 26 mm;
Höhe = 50 mm.
Kathode: Platindraht
Einsatz: 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
15 1,480 g (10 mmol) 4-t-Butyltoluol
Elektrolyt: CH₃OH/CH₂Cl₂ (3 : 1); 1,5 Gew.-% NaClO₄; 0,7 Gew.-%
Tris(2,4-dibromphenyl)amin; 1,5 Gew.-% 4-t-Butyltoluol
Stromdichte: 0,5 bis 0,7 A/dm²
Elektrolyse mit 11,1 F/Mol 4-t-Butyltoluol
20 Temperatur: 30°C
Aufarbeitung: Die Elektrolyselösung wird auf das halbe Volumen eingeeengt,
mit 20 ml Wasser versetzt und mit Pentan perforiert. Nach
Trocknen und Abrotieren des Pentans werden die Produkte
durch Kugelrohrdestillation abgetrennt und gereinigt.
- 25 Ergebnis:**
Umsatz: 98 %
Ausbeute an 4-tert.-Butylbenzoesäuremethylester: 1,382 g $\hat{=}$ 72 %
Selektivität: 73 %.

30 Beispiel 4**Elektrosynthese von p-Methylbenzoesäuremethylester**

- Zelle:** Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
35 Anode: Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\emptyset$ = 26 mm;
Höhe = 50 mm.
Kathode: Platindraht
Einsatz: 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
1,66 g (10 mmol) 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal
40 Elektrolyt: CH₃OH/CH₂Cl₂ (3 : 1); 1,5 Gew.-% NaClO₄; 0,7 Gew.-%
Tris(2,4-dibromphenyl)amin; 1,6 Gew.-% 4-Methylbenzaldehyd-
dimethylacetal

- Stromdichte: 0,5 bis 0,7 A/dm²
Elektrolyse mit 3,3 F/Mol 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal
Temperatur: 30°C
Aufarbeitung: Die Elektrolyselösung wird auf das halbe Volumen eingeeengt,
mit 20 ml Wasser versetzt und mit Pentan perforiert. Nach
Trocknen und Abrotieren des Pentans werden die Produkte
durch Kugelrohrdestillation abgetrennt und gereinigt.
- Ergebnis:
Umsatz: 87 %
- 10 Ausbeute an p-Methylbenzoesäuremethylester: 1,28 g $\hat{=}$ 85 %
Selektivität: 98 %.

Beispiel 5

15 Elektrosynthese von 4-tert.-Butoxybenzoesäuremethylester

- Zelle: Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
Anode: Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\emptyset$ = 26 mm;
Höhe = 50 mm.
- 20 Kathode: Platindraht
Einsatz: 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
2,24 g (10 mmol) 4-tert.-Butoxybenzaldehyddimethylacetal
Elektrolyt: CH₃OH/CH₂Cl₂ (3 : 1); 1,5 Gew.-% NaClO₄; 0,7 Gew.-%
Tris(2,4-dibromphenyl)amin; 2,2 Gew.-% 4-tert.-Butoxybenz-
aldehyddimethylacetal
- 25 Stromdichte: 0,5 bis 0,7 A/dm²
Elektrolyse mit 4 F/Mol 4-tert.-Butoxybenzaldehyddimethylacetal
Temperatur: 30°C
Aufarbeitung: Die Elektrolyselösung wird auf das halbe Volumen eingeeengt,
mit 20 ml Wasser versetzt und mit Pentan perforiert. Nach
Trocknen und Abrotieren des Pentans werden die Produkte
durch Kugelrohrdestillation abgetrennt und gereinigt.
- 30 Ergebnis:
Umsatz: 96 %
- 35 Ausbeute an 4-tert.-Butoxybenzoesäuremethylester: 1,86 g $\hat{=}$ 89 %
Selektivität: 93 %.

Beispiel 6 (Vergleichsversuch)

40 Elektrosynthese von p-Methylbenzoesäuremethylester

- Zelle: Ungeteilte Becherglaszelle mit 11 bipolaren
Graphitelektroden

Anode: Graphit
Kathode: Graphit
Elektrolyt: 3204 g CH₃OH
360 g (2,17 mol) 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal
5 36 g KSO₃C₆H₅
Stromdichte: 3,3 A/dm²
Elektrolyse mit 10 F/Mol 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal
Temperatur 25 bis 30°C.
Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse mit 200 l/h
10 über einen Wärmeaustauscher gepumpt.
Nach Beendigung der Elektrolyse wird Methanol bei Normal-
Aufarbeitung: druck abdestilliert, das Leitsalz abfiltriert und das Fil-
trat bei 2 mbar und 73 bis 152°C fraktioniert destilliert.
Hierbei erhält man neben 56,6 g unumgesetzten 4-Methylbenz-
15 aldehyddimethylacetal 21 g 4-Methylbenzoesäuremethylester.
Ergebnis:
Umsatz: 84 %
Ausbeute an 4-Methylbenzoesäuremethylester: 6 %
Selektivität: 8 %.

Patentansprüche

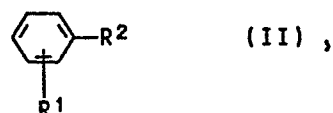
1. Verfahren zur Herstellung aromatischer Carbonsäureester der allgemeinen Formel

5



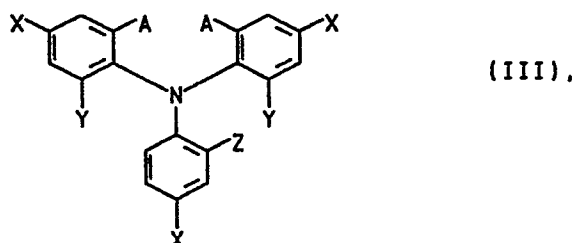
in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und R¹ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyl-, Acyloxy- oder Cyanrest bedeuten, durch Elektrooxidation von Benzolderivaten der allgemeinen Formel

10



in der R² für Methyl oder einen Rest der Formel $-\text{CH}(\text{OR})_2$ steht und R und R¹ die obengenannte Bedeutung haben, mit einem Alkohol der Formel ROH, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrooxidation in Gegenwart einer Triarylamminverbindung der allgemeinen Formel

15



in der beide A entweder Wasserstoffatome oder zusammen eine Einfachbindung, X ein Halogenatom oder einen $\text{H}_3\text{COC}-$ oder $\text{NC}-$ Rest, Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom bedeuten, durchführt.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Triarylamminverbindung Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin oder Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin verwendet.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrolyten verwendet, der einen Gehalt an Benzolderivat der Formel II von 1 bis 70 Gew.-%, an Alkanol mit oder ohne Lösungsmittel, von 30 bis 96 Gew.-%, an Triarylamminverbindung von 0,5 bis 5 Gew.-% und an Leitsalz von 0,5 bis 4 Gew.-% aufweist.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 71, 13. Oktober 1969, Seite 287, Nr. 70336d, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 68 14 683 (TOYO RAYON CO., LTD.) 21-06-1968 * Insgesamt *	1	C 25 B 3/02
A	--- EP-A-0 011 712 (BASF AG) & DE - A - 2 848 397 (Kat. D)		
A	--- US-A-3 347 758 (KOEHL)		
A	--- FR-A-2 376 226 (BASF AG)		
A	--- FR-A-2 351 932 (RHONE POULENC INDUSTRIES) * Seite 3, Zeilen 16-30; Beispielen 10, 11 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 25 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-01-1986	
		Prüfer COOK S.D.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			