

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
08.07.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 B 3/02**

(21) Anmeldenummer : **85112060.0**

(22) Anmeldetag : **24.09.85**

(54) **Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäureestern.**

(30) Priorität : **27.09.84 DE 3435388**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
30.04.86 Patentblatt 86/18

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **08.07.87 Patentblatt 87/28**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 011 712
FR-A- 2 351 932
FR-A- 2 376 226
US-A- 3 347 758
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 71, 13. Oktober 1969,
Seite 287, Nr. 70336d, Columbus, Ohio, US

(73) Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

(72) 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)

EP 0 179 289 B1

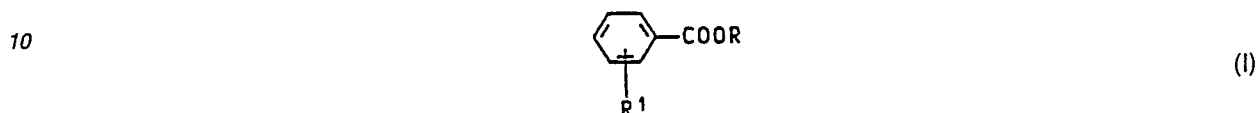
Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

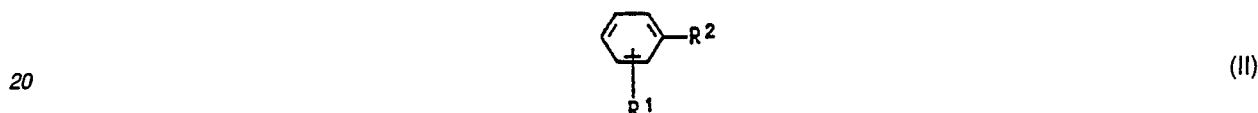
Diese Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäureestern durch Elektrooxidation von Benzolderivaten.

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

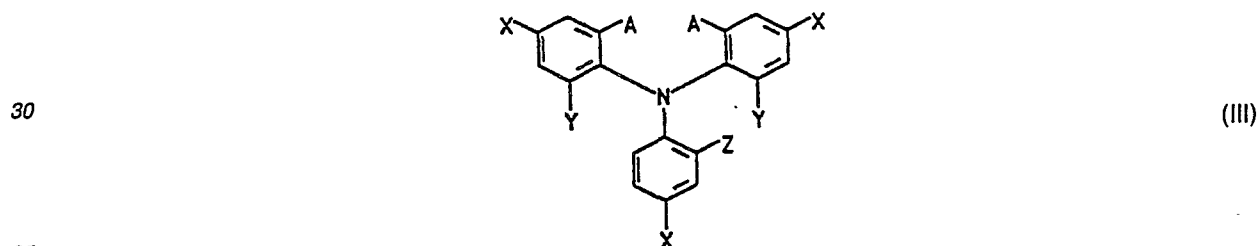
Es wurde nun gefunden, daß man aromatische Carbonsäureester der allgemeinen Formel



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



25 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 besonders vorteilhaft herstellen kann, wenn man die Elektrooxidation in Gegenwart einer Triarylaminderivat der allgemeinen Formel

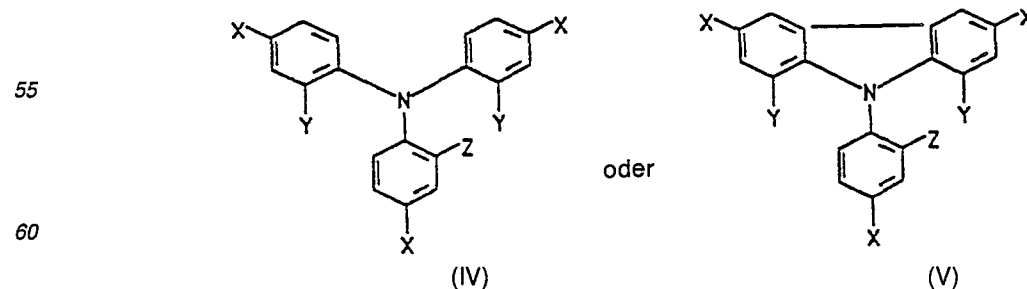


35 in der beide A entweder Wasserstoffatome oder zusammen eine Einfachbindung, X ein Halogenatom oder einen $\text{H}_3\text{COC}-$ oder $\text{NC}-$ Rest, Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom bedeuten, durchführt. Nach dem neuen Verfahren erhält man die Carbonsäureester überraschenderweise in guter Selektivität.

40 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. Methoxi- oder Ethoxigruppen. Aryl- und Aryloxigruppen sind z. B. Phenyl- und Phenoxigruppen. Als Acyl- und Acyloxigruppen seien z. B. $-\text{CO}-\text{CH}_3$ oder $-\text{COOCH}_3$ genannt.

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

50 Triarylaminderivat der Formel III sind Verbindungen der Formeln



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

5 Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin und Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin bevorzugt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt keine besondere Elektrolysezelle, bevorzugt wird eine ungeteilte Durchflußzelle eingesetzt. Als Anoden 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.

10 Graphit, Eisen, Stahl, Nickel oder auch Edelmetalle, wie Platin, geeignet.

Der bei der Elektrooxidation eingesetzte Elektrolyt hat beispielsweise folgende Zusammensetzung :

- 1 bis Gew.-% Ausgangsverbindung der Formel II
- 30 bis 96 Gew.-% Alkanol mit oder ohne Kolösungsmittel
- 15 0,5 bis 5 Gew.-% Triarylaminverbindung der Formel III
- 0,5 bis 4 Gew.-% Leitsalz

Als Leitsalze kommen die in der organischen Elektrochemie üblichen Leitsalze, wie Salze der Tetrafluorbor-säure, Salze von Alkyl- oder Arylsulfonsäuren oder Salze von Alkylschwefelsäuren sowie

20 Salze der Perchlorsäure in Betracht. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Elektronenüberträgers 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.

25 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 5 °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

30 erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit bietet, die Benzolderivate der Formel II weitgehend umzusetzen, ohne daß es zu einer Verschlechterung der Selektivität der Elektrooxidation kommt. Die Aufarbeitung der Elektrolyseaussträge nimmt man nach an sich bekannten Methoden vor. Zweckmäßigerweise wird der Elektrolyseausstrag destillativ aufgearbeitet. Überschüssiges Alkanol und evtl. eingesetztes Kolösungsmittel werden zunächst abdestilliert, Leitsalz und Triarylaminverbindung

35 werden abfiltriert und die aromatischen Carbonsäureester werden reindestilliert. Alkanol, Kolösungsmittel, Leitsalz und Triarylaminverbindung können zur Elektrolyse zurückgeführt werden. Nach 2 500 regenerativen Zyklen konnte noch kein nennenswerter Verlust an Triarylaminverbindung festgestellt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Carbonsäureester sind Riechstoffe sowie

40 Vorprodukte für Farbstoffe und Pharmaka.

Beispiel 1

Elektrosynthese von Benzoesäuremethylester

45

Zelle : Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel

Anode : Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff Ø = 26 mm ; Höhe = 50 mm.

Kathode : Platindraht

Einsatz :

50 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin

920 mg (10 mmol) Toluol

Elektrolyt :

CH₃OH/CH₂Cl₂ (3 : 1) ; 1,5 Gew.-% NaClO₄ ; 0,7 Gew.-%

Tris (2,4-dibromphenyl)amin ; 1 Gew.-% Toluol

55 Stromdichte : 0,5 bis 0,7 A/dm²

Elektrolyse mit 15,5 F/Mol Toluol

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

60 durch Kugelrohrdestillation abgetrennt und gereinigt.

Ergebnis :

Umsatz : 80 %

Ausbeute an Benzoesäuremethylester : 1,037 g $\hat{=}$ 76 %

Selektivität : 95 %.

65

Beispiel 2

Elektrosynthese von p-Methylbenzoesäuremethylester

- 5 Zelle : Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
 Anode : Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\varnothing = 26$ mm ; Höhe = 50 mm.
 Kathode : Platindraht
 Einsatz :
 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
 1,06 g (10 mmol) p-Xylol
 10 Elektrolyt :
 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 : 1) ; 1,5 Gew.-% NaClO_4 ; 0,7 Gew.-%
 Tris(2,4-dibromphenyl)amin ; 1 Gew.-% p-Xylol
 Stromdichte : 0,5 bis 0,7 A/dm²
 15 Elektrolyse mit 9,7 F/Mol p-Xylol
 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 : 95 %
 Ausbeute an p-Methylbenzoesäuremethylester : 1,101 g $\hat{=}$ 73 %
 Selektivität : 77 %.

Beispiel 3

Elektrosynthese von 4-t-Butylbenzoesäuremethylester

- 30 Zelle : Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
 Anode : Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\varnothing = 26$ mm ; Höhe = 50 mm.
 Kathode : Platindraht
 Einsatz :
 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
 1,480 g (10 mmol) 4-t-Butyltoluol
 35 Elektrolyt :
 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 : 1) ; 1,5 Gew.-% NaClO_4 ; 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
 40 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 :
 45 Umsatz : 98 %
 Ausbeute an 4-tert.-Butylbenzoesäuremethylester : 1,382 g $\hat{=}$ 72 %
 Selektivität : 73 %.

Beispiel 4

Elektrosynthese von p-Methylbenzoesäuremethylester

- 50 Zelle : Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel
 Anode : Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\varnothing = 26$ mm ; Höhe = 50 mm.
 55 Kathode : Platindraht
 Einsatz :
 720 mg (1 mmol) Tris(2,4-dibromphenyl)amin
 1,66 g (10 mmol) 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal
 Elektrolyt :
 60 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 : 1) ; 1,5 Gew.-% NaClO_4 ; 0,7 Gew.-%
 Tris(2,4-dibromphenyl)amin ; 1,6 Gew.-% 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal
 Stromdichte : 0,5 bis 0,7 A/dm²
 Elektrolyse mit 3,3 F/Mol 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal
 Temperatur : 30 °C
 65 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 %

5 Ausbeute an p-Methylbenzoesäuremethylester : 1,28 g $\cong$ 85 %

Selektivität : 98 %.

Beispiel 5

10 Elektrosynthese von 4-tert.-Butoxybenzoesäuremethylester

Zelle : Ungeteilte Becherglaszelle mit Kühlmantel

Anode : Zylinder aus glasartigem Kohlenstoff $\varnothing$ = 26 mm ; Höhe = 50 mm.

Kathode : Platindraht

15 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.-%

20 Tris(2,4-dibromphenyl)amin ; 2,2 Gew.-% 4-tert.-Butoxybenzaldehyddimethylacetal

Stromdichte : 0,5 bis 0,7 A/dm²

Elektrolyse mit 4 F/Mol 4-tert.-Butoxybenzaldehyddimethylacetal

Temperatur : 30 °C

25 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 : 96 %

Ausbeute an 4-tert.-Butoxybenzoesäuremethylester : 1,86 g $\cong$ 89 %

30 Selektivität : 93 %.

Beispiel 6 (Vergleichsversuch)

Elektrosynthese von p-Methylbenzoesäuremethylester

35

Zelle : Ungeteilte Becherglaszelle mit 11 bipolaren Graphitelektroden

Anode : Graphit

Kathode : Graphit

Elektrolyt :

40 3 204 g CH₃OH

360 g (2,17 mol) 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal

36 g KSO₃C₆H₅

Stromdichte : 3,3 A/dm²

Elektrolyse mit 10 F/Mol 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal

45 Temperatur 25 bis 30 °C.

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

Aufarbeitung : Nach Beendigung der Elektrolyse wird Methanol bei Normaldruck abdestilliert, das Leitsalz abfiltriert und das Filtrat bei 2 mbar und 73 bis 152 °C fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man neben 56,6 g unumgesetzten 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal 21 g 4-Methylbenzoesäuremethylester.

50

Ergebnis :

Umsatz : 84 %

Ausbeute an 4-Methylbenzoesäuremethylester : 6 %

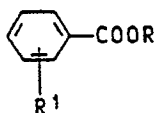
Selektivität : 8 %.

55

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aromatischer Carbonsäureester der allgemeinen Formel

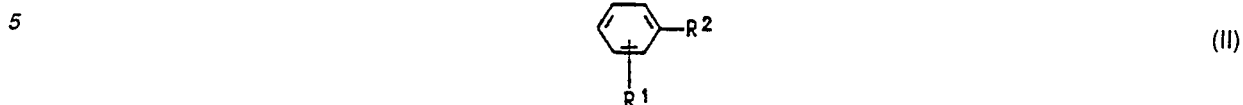
60



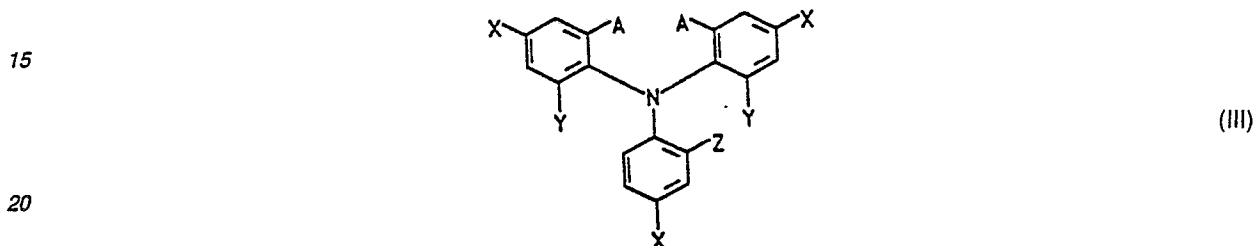
65

(I)

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 —CH(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



25 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.

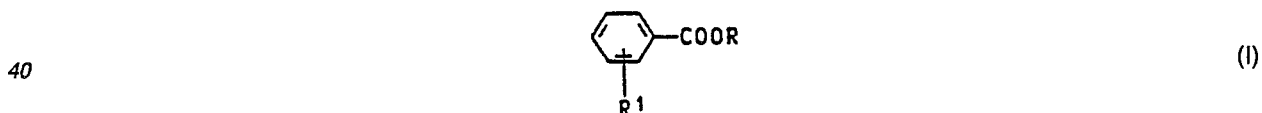
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Triarylamminverbindung Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin oder Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin verwendet.

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.

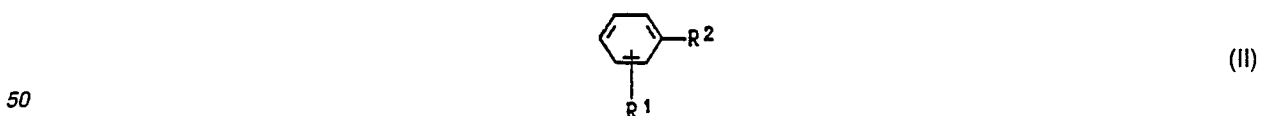
30

35 Claims

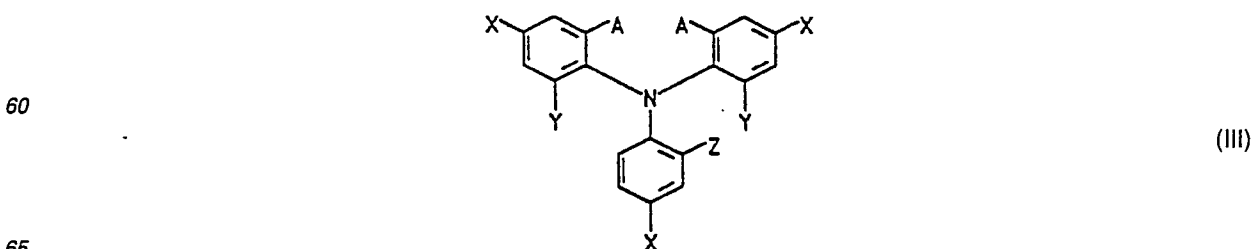
1. A process for the preparation of an aromatic carboxylate of the general formula



45 where R is alkyl of 1 to 4 carbon atoms and R¹ is hydrogen, halogen, alkyl, aryl, hetaryl, alkoxy, aryloxy, acyl, acyloxy or cyano, by electrooxidation of a benzene derivative of the general formula



55 where R² is methyl or a radical of the formula —CH(OR)₂ and R and R¹ have the above meanings, with an alcohol of the formula ROH, wherein the electrooxidation is carried out in the presence of a triaryamine compound of the general formula



where the two radicals A either are each hydrogen or together form a single bond, X is halogen, H_3COC- or $NC-$, and Y and Z are each hydrogen or halogen.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the triarylamine compound used is tris-(2,4-dibromophenyl)-amine or tris-(2,4-dichlorophenyl)-amine.

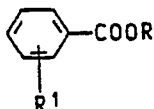
5 3. A process as claimed in claim 1, wherein the electrolyte used contains from 1 to 70 % by weight of a benzene derivative of the formula II, from 30 to 96 % by weight of an alkanol, with or without a co-solvent, from 0.5 to 5 % by weight of a triarylamine compound, and from 0.5 to 4 % by weight of a conductive salt.

10

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'esters aromatiques d'acides carboxyliques de formule générale

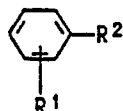
15



(I)

20 dans laquelle R représente un radical alkyle à 1-4 atomes de C et R' représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical alkyle, aryle, hétéro-aryle, alcoxy, aryloxy, acyle, acyloxy ou cyano, par électro-oxydation de dérivés du benzène de formule générale

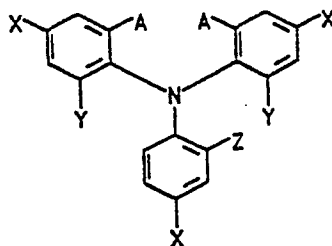
25



(II)

30 dans laquelle R² est mis pour un radical méthyle ou un radical de formule $-CH(OR)_2$ et R et R' ont les significations données ci-dessus, avec un alcool de formule ROH, caractérisé en ce qu'on conduit l'électro-oxydation en présence d'un composé triarylamine de formule générale

35



(III)

40

45 dans laquelle les deux symboles A représentent des atomes d'hydrogène ou forment ensemble une liaison simple, X représente un atome d'halogène ou un radical H_3COC ou NC , Y représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène et Z représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composé triarylamine, la tris-(2,4-dibromophényl)-amine ou la tris-(2,4-dichlorophényl)-amine.

50 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un électrolyte qui présente des teneurs en dérivé du benzène de formule II de 1 à 70 % en poids, en alcanol avec ou sans co-solvant de 30 à 96 % en poids, en composé triarylamine de 0,5 à 5 % en poids et en sel conducteur de 0,5 à 4 % en poids.

55

60

65