

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 554 564 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92121990.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C25B 3/02**

(22) Anmeldetag: **24.12.92**

(30) Priorität: **22.01.92 DE 4201544**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.08.93 Patentblatt 93/32

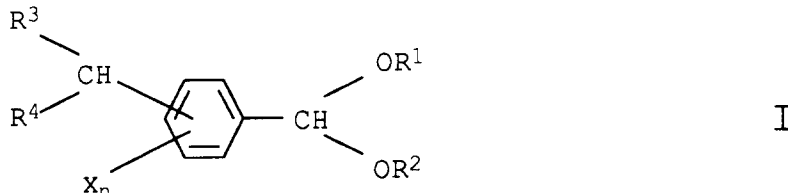
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB LI NL

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

(72) Erfinder: **Hermeling, Dieter, Dr.**
Viernheimer Strasse 8
W-6710 Frankenthal(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Benzaldehydacetalen.**

(57) Verfahren zur Herstellung von Benzaldehydacetalen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

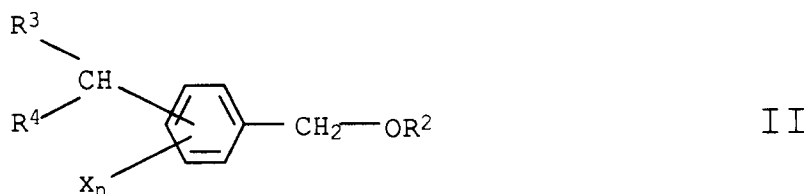
R¹ n-Alkyl

R² ein Kohlenwasserstoffrest

R³, R⁴ Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste, Cyangruppen oder Alkoxycarbonylgruppen

X inerte Substituenten

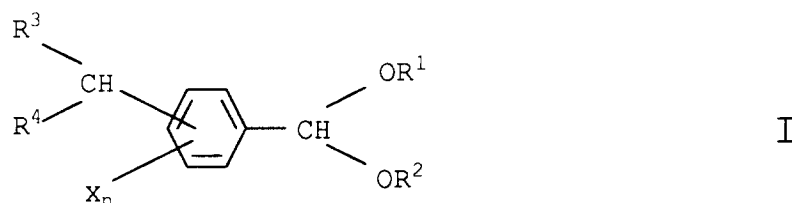
n 0 bis 3, wobei die Substituenten X im Falle n > 1 gleich oder verschieden sein können
durch elektrochemische Oxidation eines Benzylethers der allgemeinen Formel II



in Gegenwart eines Alkanols R¹-OH sowie in Gegenwart eines Hilfselektrolyten, indem man im sauren, neutralen oder schwach basischen Bereich elektrolysiert.

EP 0 554 564 A1

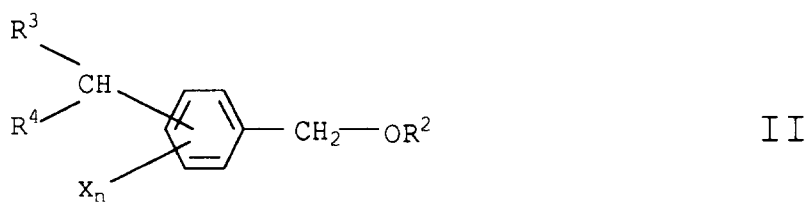
Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Benzaldehydacetalen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 15
- R¹ n-Alkyl
 - R² ein Kohlenwasserstoffrest
 - R³, R⁴ Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste, Cyangruppen oder Alkoxycarbonylgruppen
 - X inerte Substituenten
 - n 0 bis 3, wobei die Substituenten X im Falle n > 1 gleich oder verschieden sein können

20 durch elektrochemische Oxidation eines Benzylethers der allgemeinen Formel II



30 in Gegenwart eines Alkanols R¹-OH sowie in Gegenwart eines Hilfselektrolyten.

Die Acetale I dienen - vor allem in Form der entsprechenden Benzaldehyde - als Riechstoffe oder als Zwischenprodukte für Arzneimittel oder Riechstoffe. Sie sind zum Teil bekannt oder können durch bekannte Verfahren hergestellt werden.

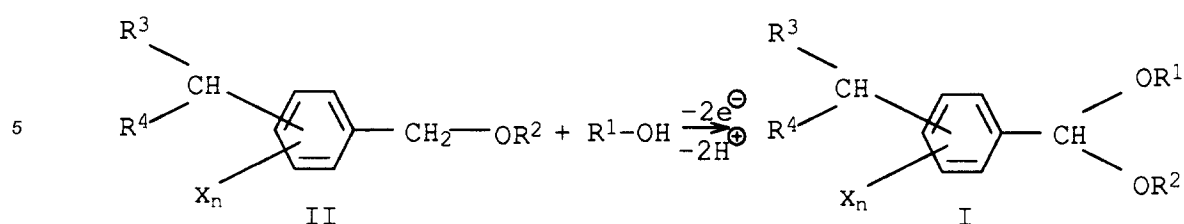
35 Die elektrochemische Oxidation von p-Methoxymethyltoluol in stark basischer Methanollösung führt nach Electrochim. Acta 29, 1639 - 41 (1984) zu einem Gemisch aus p-Methylbenzaldehyddimethylacetal und p-Xylylendimethylether im Verhältnis 10:1. Es findet hierbei teilweise eine Oxidation des Methylsubstituenten des Benzylethers statt.

Aus dialkylsubstituierten Benzolen lassen sich die Verbindungen I ebenfalls durch Elektrooxidation herstellen. Nach DE-A 3 322 399 verläuft die Oxidation von p-Xylol zu p-Methylbenzaldehyddimethylacetal mit einer Selektivität von 79 %. Bei Verzweigung eines Alkylsubstituenten wie in p-Cymol (p-Isopropyltoluol) sinkt die Selektivität der Reaktion zu Verbindungen I durch Oxidation der Isopropylgruppe aber drastisch (ES 2 009 174). Auch die Elektrooxidation von o-Xylol führt nach J. Chem. Res. (S), 228-9 (1986) zu einer Reihe von Nebenprodukten.

45 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Acetale I aus Benzylethern II selektiver und damit wirtschaftlicher zugänglich zu machen.

Demgemäß wurde eine Verbesserung des eingangs definierten Verfahrens gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elektrolyse im sauren, neutralen oder schwach basischen Bereich durchgeführt wird.

50 Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



10

Die Ausgangsverbindungen II sind bekannt und können nach bekannten Methoden, z.B. aus den entsprechend substituierten Benzylchloriden, erhalten werden.

Unter den Verbindungen I werden solche bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 15 R^1 - C_1 - C_6 -n- Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -n-Alkyl, vor allem Methyl und Ethyl;
 R^2 - C_1 - C_{12} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkyl, darunter besonders Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Amyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylbutyl;
20 - C_3 - C_8 -Cycloalkyl, vorzugsweise C_5 - C_7 -Cycloalkyl wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl;
- C_7 - C_{14} -Aralkyl, vorzugsweise C_7 - C_{10} -Aralkyl wie 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Methyl-1-phenylethyl und vor allem Benzyl;
- Aryl wie Phenyl;
 R^3, R^4 - wie R^2 ; weiterhin:
- Wasserstoff;
25 - Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, tert.-Butoxycarbonyl;
- Cyan;
X - wie R^3 ; weiterhin:
- C_1 - C_{12} -Alkoxy, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, tert.-Amyloxy, n-Hexyloxy;
30 - C_1 - C_6 -Dialkoxyalkyl, bevorzugt C_1 - C_5 -Dialkoxyalkyl wie 2,2-Dimethoxyethyl, Dimethoxymethyl, Diethoxymethyl;
- Halogen wie vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom.

Weiterhin können die Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylgruppen Substituenten tragen, wobei C_1 - C_2 -Alkylreste oder Halogen bevorzugt sind.

35 Die elektrochemischen Oxidationen können in geteilten, vorzugsweise in ungeteilten Durchflußzellen ausgeführt werden.

Der Elektrolyt setzt sich aus der Ausgangsverbindung II, einem Alkohol R^1 -OH und einem Hilfselektrolyten zusammen. Der Elektrolyt kann ein unter den Elektrolysebedingungen inertes Lösungsmittel wie Acetonitril enthalten; vorzugsweise führt man die Elektrolyse aber ohne ein solches Lösungsmittel aus.

40 Bevorzugt enthält der Elektrolyt

1-49 %, vorzugsweise 5-30 Gew.% des Benzylethers II,
50-98,9 %, vorzugsweise 70-95 Gew.% des Alkanols R^1 -OH und
0,1-5 %, vorzugsweise 0,2-3 Gew.% des Hilfselektrolyten

Als Hilfselektrolyte eignen sich besonders schwach basische oder neutrale oder saure Salze. Beispiele sind
45 Fluoride, Tetrafluoroborate, Sulfonate, Sulfate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen wie Kaliumfluorid und Natriumphenylsulfonat.

Weiterhin kommen Ammoniumsalze wie Tetramethylammoniummethylsulfat in Betracht sowie saure Verbindungen wie Schwefelsäure, Alkyl- und Arylsulfonsäuren wie Methyl- oder Benzolsulfonsäure.

Die Elektrolyse wird im sauren, neutralen oder schwach basischen Bereich ausgeführt. Dieser Bereich
50 wird durch den pH-Wert des Elektrolyten angegeben. Definitionsgemäß wird der pH-Wert des Elektrolyten so ermittelt, daß gleiche Volumina Elektrolyt und Wasser gemischt werden und der pH-Wert der entstehenden Lösung nach bekannten Methoden gemessen wird. Der gemessene pH-Wert soll kleiner als 10 sein, bevorzugt wird aber eine neutrale oder saure Lösung.

Als Anodenmaterialien kommen Edelmetalle wie Platin oder Oxide wie Chrom- und Rutheniumoxid
55 sowie Mischoxide wie Ti/RuO_x in Betracht. Bevorzugtes Material ist aber Graphit.

Als Kathodenmaterial eignen sich im allgemeinen Stahl, Eisen, Kupfer, Nickel, Zink und Kohle sowie Edelmetalle wie Platin; bevorzugt wird jedoch Graphit.

Die Elektrolyse kann diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeführt werden, wobei nicht umgesetztes Ausgangsmaterial gewünschtenfalls wieder in die Reaktion zurückgeführt werden kann.

Die Stromdichte kann für das erfindungsgemäße Verfahren in weiten Grenzen von 0,1 bis 25 A/dm², vorzugsweise 1-10 A/dm² gewählt werden. Die Oxidationen werden bei Temperaturen von 0 bis 120 °C, vorzugsweise 20-80 °C durchgeführt. Dabei kann verminderter Druck oder Normaldruck herrschen. Bei Anwesenheit leichtsiedender Komponenten kann auch unter erhöhtem Druck bis 10 bar, vorzugsweise bis 3 bar gearbeitet werden. Die Ladungsmengen betragen in der Regel 1,5 bis 6 F/mol II, bevorzugt 2 bis 4 F/mol II.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung wird in bekannter Weise, vorzugsweise destillativ, vorgenommen. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine selektive Herstellung der Benzaldehydacetale I, wobei in der Regel das Produkt lediglich von nicht vollständig abreagiertem Ausgangsstoff abgetrennt zu werden braucht. Die Oxidation der Seitengruppe R³R⁴CH- ist im erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nur in minimalen Umfang zu beobachten.

Die Acetale I können in an sich bekannter Weise zu den entsprechenden Benzaldehyden hydrolysiert werden. Diese dienen zum Teil selbst als Riechstoffe, z.B. o-Tolylaldehyd und p-Tolylaldehyd, oder sie sind wertvolle Zwischenprodukte. Cuminaldehyd beispielsweise ist ein Vorprodukt zur Herstellung von (4-Isopropyl-cyclohexyl)-methanol (Mayol).

Beispiele

Beispiel 1

Elektrosynthese von 4-Isopropylbenzaldehyddimethylacetal

Apparatur: ungeteilte Zelle mit 11 bipolaren Elektroden
 Anode: Graphit
 Elektrolyt: 174 g (1,06 mol) p-Isopropylbenzylmethylether
 30 g Natriumbenzolsulfonat
 2,80 kg Methanol
 Kathode: Graphit
 Elektrolysetemperatur: 60 °C

Die Elektrolyse wurde mit 2 F/mol 4-Isopropylbenzylmethylether durchgeführt. Der Elektrolyt wurde während der Elektrolyse mit 200 l/h durch die Zelle geleitet.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde das Methanol bei Normaldruck abdestilliert, und das ausgefallene Leitsalz wurde abfiltriert. Nach der Vakuumdestillation erhielt man bei 90 %igem Umsatz 70 % p-Isopropylbenzaldehyddimethylacetal, was einer Ausbeute bezogen auf umgesetzte Ausgangsverbindung (Selektivität) von 78 % entsprach. Daneben wurden nur höhersiedende Produkte gefunden.

Beispiel 2

Elektrosynthese von 2-Methylbenzaldehyddimethylacetal

Apparatur: ungeteilte Zelle mit 8 bipolaren Elektroden
 Anode: Graphit
 Elektrolyt: 450 g (3,31 mol) 2-Methylbenzylmethylether
 18 g Natriumbenzolsulfonat
 2,53 kg Methanol
 Kathode: Graphit
 Elektrolysetemperatur: 40 °C

Die Elektrolyse wurde mit 3,8 F/mol 2-Methylbenzylmethylether durchgeführt.

Nach Durchführung und Aufarbeitung wie in Beispiel 1 wurden 73 % 2-Methylbenzaldehyddimethylacetal erhalten (Selektivität 76 %). Daneben wurden nur höhersiedende Produkte gefunden.

Beispiel 3

Elektrosynthese von 4-(Dimethoxymethyl)phenyllessigsäuremethylester

- 5 Apparatur: ungeteilte Zelle mit 11 bipolaren Elektroden
 Anode: Graphit
 Elektrolyt: 67 g (345 mmol) 4-(Methoxymethyl)phenyllessigsäuremethylester
 8 g Natriumbenzolsulfonat
 700 g Methanol
 10 Kathode: Graphit
 Elektrolysetemperatur: 25 °C

Die Elektrolyse wurde mit 3,25 F/mol 4-(Methoxymethyl)phenyllessigsäuremethylester durchgeführt. Der Elektrolyt wurde mit 20 l/h durch die Zelle geleitet. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 wurden 63 % 4-(Dimethoxymethyl)phenyllessigsäuremethylester isoliert (Selektivität 72 %). Daneben wurden nur höhersiedende Produkte gefunden.

Beispiel 4

Elektrosynthese von 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal

- 20 Apparatur: ungeteilte Zelle mit 11 bipolaren Elektroden
 Anode: Graphit
 Elektrolyt: 300 g (2,21 mol) 4-Methylbenzylmethylether
 30 g Natriumbenzolsulfonat
 25 Kathode: Graphit
 Elektrolysetemperatur: 52 °C

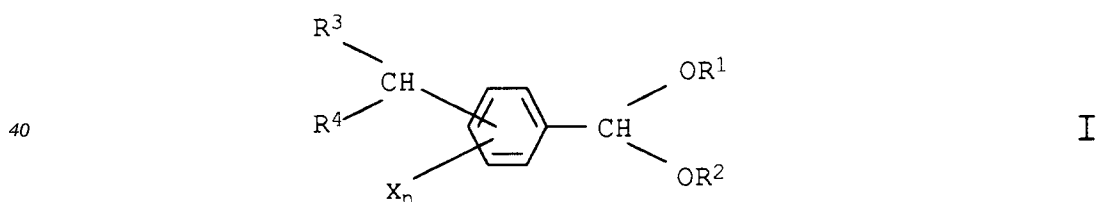
Die Elektrolyse wurde mit 2,5 F/mol 4-Methylbenzylmethylether durchgeführt.

Nach Durchführung und Aufarbeitung wie in Beispiel 1 wurden 80 % 4-Methylbenzaldehyddimethylacetal isoliert (Selektivität 88 %). Daneben wurden nur höhersiedende Produkte gefunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Benzaldehydacetalen der allgemeinen Formel I

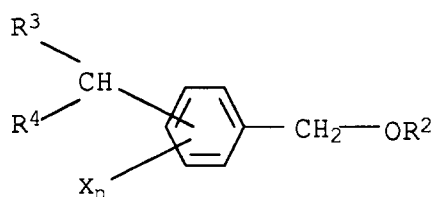
35



45 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R¹ n-Alkyl
 R² ein Kohlenwasserstoffrest
 R³, R⁴ Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste, Cyangruppen oder Alkoxy-carbonylgruppen
 X inerte Substituenten
 50 n 0 bis 3, wobei die Substituenten X im Falle n > 1 gleich oder verschieden sein können
 durch elektrochemische Oxidation eines Benzylethers der allgemeinen Formel II

55



II

in Gegenwart eines Alkanols $R^1\text{-OH}$ sowie in Gegenwart eines Hilfselektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß man im sauren, neutralen oder schwach basischen Bereich elektrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Oxidation in ungeteilten Durchflußzellen durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Oxidation an Graphitelektroden durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkanol $R^1\text{-OH}$ Methanol oder Ethanol verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 1990

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 129 795 (BASF AG) *ZUSAMMENFASSUNG; SEITE 1, ZEILE 3 - SEITE 3, ZEILE 34; BEISPIELE 1-3, 8; ANSPRÜCHE 1-1-4, 6*	1-4	C25B3/02
D	& DE-A-3 322 399 (BASF AG) ---		
P, X, L	EP-A-0 502 372 (BASF AG) * das ganze Dokument *	1-4	
X	DE-A-2 912 058 (BASF AG) * das ganze Dokument *	1-4	
X	EP-A-0 012 240 (BAYER AG) * das ganze Dokument *	1-4	
Y	EP-A-0 275 489 (BASF AG) *ZUSAMMENFASSUNG; SEITE 2, ZEILE 3 - SEITE 3, ZEILE 26; BEISPIELE 1 - 4; ANSPRUCH 8*	1-4	
Y	EP-A-0 152 801 (BASF AG) *ZUSAMMENFASSUNG; SEITE 1, ZEILE 6 - SEITE 2, ZEILE 21; BEISPIELE 1, 2, 4; ANSPRÜCHE 1-6*	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 164 705 (BASF AG) * Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 31; Ansprüche 1, 2, 4; Beispiele 1-3 *	1-4	C25B
A	EP-A-0 393 668 (BASF AG) * Seite 2, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 46 *	1-4	
A	EP-A-0 287 954 (BASF AG) * das ganze Dokument *	1-4	
A	FR-A-2 351 932 (RHONE-POULENC-INDUSTRIES) * Seite 1, Zeile 4 - Seite 2, Zeile 9 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	04 JUNI 1993	W.H.F. FISCHER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche 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, übereinstimmendes Dokument	