



EP 1 362 022 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.11.2007 Patentblatt 2007/48

(21) Anmeldenummer: **01980340.2**

(22) Anmeldetag: **05.09.2001**

(51) Int Cl.:
C07C 43/32 (2006.01) **C25B 3/02 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/010216

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/020446 (14.03.2002 Gazette 2011/02)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORTHOCARBONSÄURETRIALKYLESTERN

METHOD FOR PRODUCING ORTHOCARBONIC ACID TRIALKYL ESTERS

PROCEDE DE PRODUCTION DE TRIALKYLESTERS D'ACIDE ORTHOCARBOXYLIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(30) Priorität: **06.09.2000 DE 10043789**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.2003 Patentblatt 2003/47

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft 67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- FISCHER, Andreas 68165 Mannheim (DE)**
- PÜTTER, Hermann 67433 Neustadt (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 179 289 **EP-A- 0 212 509**
EP-A- 0 393 668

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Orthocarbonsäuretrialkylestern (Orthoester O) durch elektrochemische Oxidation von alpha-beta-Diketonen oder alpha-beta-Hydroxyketonen, wobei die Ketofunktion in Form einer von C₁- bis C₄-Alkylalkoholen abgeleiteten Ketalfunktion und die Hydroxylfunktion ggf. in Form einer von C₁- bis C₄-Alkylalkoholen abgeleiteten Etherfunktion vorliegt (Ketale K), in Gegenwart von C₁-bis C₄-Alkoholen (Alkohole A), wobei im Elektrolyten das molare Verhältnis der Summe der Orthoester O und der Ketale K zu den Alkoholen A 0,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

[0002] Nicht-elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Orthocarbonsäuretrialkylestern wie Trimethylorthoformat (TMOF) sind z.B. aus DE-A- 3606472 bekannt, wobei Chloroform zusammen mit Natriummethylat umgesetzt wird.

[0003] Weiterhin ist die Herstellung von TMOF aus Blausäure und Methanol in J. Org. Chem. 20 (1955) 1573 bekannt.

[0004] Aus J. Amer. Chem. Soc., (1975) 2546 und J. Org. Chem., 61 (1996) 3256 sowie Electrochim. Acta 42, (1997) 1933 sind elektrochemische Verfahren bekannt, mit denen C-C-Einfachbindungen zwischen C-Atomen, die je eine Alkoxyfunktion tragen, oxidativ gespalten werden können. Eine gezielte Bildung von Orthoesterfunktibnen-ist jedoch nicht beschrieben.

[0005] Aus Russ. Chem. Bull. 48 (1999) 2093 ist es bekannt, vicinale Diketone, die in Form ihrer Acetale vorliegen durch anodische Oxidation unter Einsatz hoher Ladungsmengen und in Gegenwart eines hohen Methanolüberschusses (vgl. S 2097, 1. Spalte, 5. Absatz) in den entsprechenden Dicarbonsäurediemethylester zu zersetzen.

[0006] In Canadian Journal of Chemistry, 50 (1972) 3424 wird die anodische Oxidation von Benzil-tetramethyldiketal zu Trimethyl-orthobenzoat in einem mehr als 100fachen Methanolüberschuss beschrieben. Nach Angabe der Autoren beträgt die Produktausbeute jedoch nur 62% und die Stromausbeute 5%.

[0007] In Journ. Am. Chem. Soc., (1963), 2525 wird die elektrochemische Oxidation von dem Orthochinontetramethylketal in einer basischen Methanolösung zu dem entsprechenden Orthoester beschrieben. Die Umsetzung wurde in einer basischen Methanolösung durchgeführt, wobei die Substratkonzentration 10% betrug. Die Produktausbeute betrug 77% bei einer Stromausbeute von 6 % (16 F/mol). Rein aliphatische Orthoester konnten auf elektrochemische Weise bisher nicht hergestellt werden.

[0008] Weiterhin ist aus EP 179 289 die Herstellung von Benzoesäureestern durch Elektrooxidation von Benzaldehydacetals bekannt.

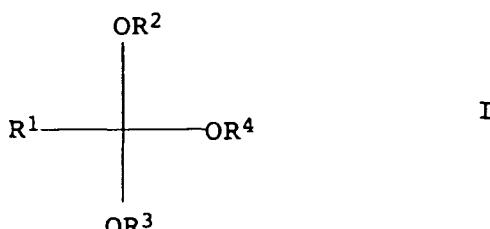
[0009] EP 212 509 lehrt die elektrochemische Oxidation von Benzaldehydacetals zu Benzoesäureestern.

[0010] In EP 393 668 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Ether des Benzylalkohols bzw. Derivate hiervon in Gegenwart von Alkohol zu den entsprechenden Acetalen des Benzaldehyds bzw. Derivate hiervon elektrochemisch oxidiert werden.

[0011] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand somit darin, ein elektrochemisches Verfahren bereitzustellen, um wirtschaftlich und insbesondere in hohen Strom- und Produktausbeuten und mit hoher Selektivität Orthocarbonsäuretrialkylester zugänglich zu machen.

[0012] Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Orthoestern O der allgemeinen Formel I,



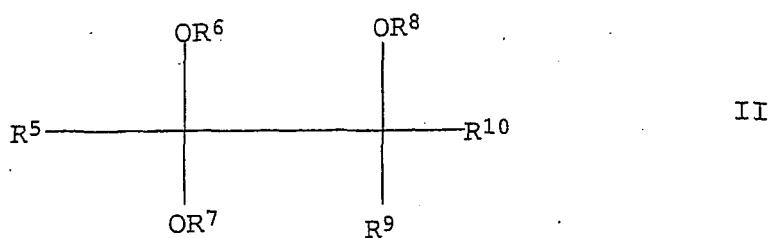
50 wobei die Reste die folgende Bedeutung haben

R¹: wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₂- bis C₂₀-Alkinyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, C₄- bis C₂₀-Cycloalkyl-alkyl, C₄- bis C₁₀-Aryl oder ggf. 1 bis 3-fach substituiert durch C₁- bis C₈ Alkoxy oder C₁- bis C₈-Alkoxycarbonyl

55 R², R³: C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, und C₄- bis C₂₀-Cycloalkyl-alkyl oder R² und R³ gemeinsam eine C₂- bis C₁₀-Alkylen bilden

5 R⁴: C₁- bis C₄-Alkyl.

10 [0014] Hierfür geht man von Ketalen II der allgemeinen Formel II aus



15 wobei die Reste die folgende Bedeutung haben

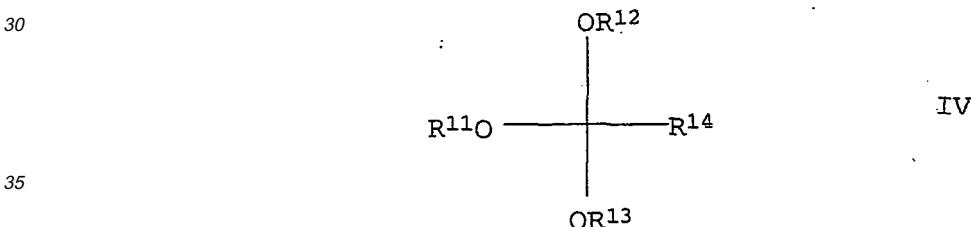
20 R⁵, R¹⁰: die gleiche Bedeutung wie R¹

25 R⁶, R⁷: die gleiche Bedeutung wie R²

20 R⁸: Wasserstoff unter der Bedingung, dass R⁹ die gleiche Bedeutung wie R¹ hat, oder die gleiche Bedeutung wie R²

25 R⁹: die gleiche Bedeutung wie R¹ oder -O- R².

25 [0015] Es ist gleichfalls möglich, die Orthoester I in Form einer Mischung mit Ketalen IV der allgemeinen Formel IV zu erhalten,



40 wobei die Reste die folgende Bedeutung haben:

40 R¹¹: die gleiche Bedeutung wie R⁴

45 R¹²: die gleiche Bedeutung wie R²

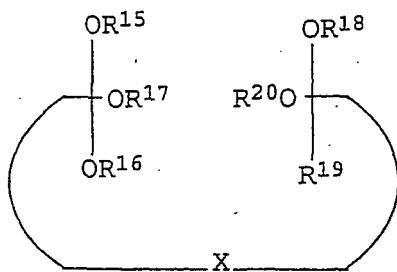
45 R¹³, R¹⁴: die gleiche Bedeutung wie R¹

50 [0016] Hierfür geht man von Ketalen II aus, bei denen es sich um solche handelt, bei denen R⁹ ausschliesslich die gleiche Bedeutung wie R¹ hat.

50 [0017] Besonders günstig lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Orthoestern der allgemeinen Formel Ia (Orthoester Ia) einsetzen

5

10



Ia

bei denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

R¹⁵, R¹⁶: die gleiche Bedeutung wie R²

15

R¹⁸: die gleiche Bedeutung wie R²

R¹⁷, R²⁰: die gleiche Bedeutung wie R⁴,

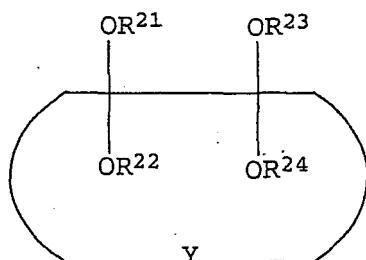
20 R¹⁹: die gleiche Bedeutung wie R² und

X C₂- bis C₁₂-Alkylen bedeutet (Orthoester Ia),

25

[0018] Hierzu geht man von Ketalen der allgemeinen Formel IIa aus,

30



IIa

35

bei denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

R²¹, R²²: die gleiche Bedeutung wie R²

40

R²³: die gleiche Bedeutung wie R⁸

R²⁴: die gleiche Bedeutung wie R⁹ und

45

Y die gleiche Bedeutung wie X hat (Ketale IIa)

50

[0019] Die erfindungsgemäß eingesetzten Ketale sind nach allgemein bekannten Herstellverfahren zugänglich. Sofern es sich um solche mit funktionellen Gruppen handelt, lassen sich diese am einfachsten herstellen, indem man von einer Vorstufe ausgeht, die an der Stelle der gewünschten funktionellen Gruppe eine C-C-Doppelbindung trägt und diese anschließend nach Standardmethoden funktionalisiert (s. Synthesis, (1981) 501 - 522).

[0020] Besonders vorteilhaft lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Herstellung von Orthoestern Ib einsetzen, bei denen es sich um Verbindungen der Formel I handelt, in denen

55

R¹: Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder C₄-C₂₀-Cycloalkyl-alkyl

R², R³: C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, und C₄- bis C₂₀-Cycloalkyl-alkyl oder R² und R³ gemeinsam C₂- bis C₁₀-Alkylen bilden

R⁴: C₁- bis C₄-Alkyl (Orthoester Ib)

ausgehend von Ketalen II, bei denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

5 R⁵, R¹⁰: die gleiche Bedeutung wie R¹ in Orthoester Ib

R⁶ bis R⁹: die gleiche Bedeutung wie R² oder R³ in Orthoester Ib (Ketale IIb)

10 [0021] In der Gruppe der Orthoester Ib lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere einsetzen zur Herstellung von Orthoestern Ic, bei denen es sich um Orthoester Ib handelt, in denen

R¹: Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl,

15 R², R³, R⁴: Methyl oder Ethyl bedeutet (Orthoester Ic)

ausgehend von Ketalen II, bei denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

R⁵, R¹⁰: die gleiche Bedeutung wie R¹ in Orthoester Ic

20 R⁶ bis R⁹: die gleiche Bedeutung wie R² oder R³ in Orthoester Ic (Ketale IIc).

[0022] In den Ketalen IIb und IIc haben die Reste R⁵ und R¹⁰ bevorzugt die gleiche Bedeutung.

[0023] Ganz besonders günstig lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Orthoameisensäuremethylester (TMOF) oder -ethylester oder Orthoessigsäuremethylester oder -ethylester (Orthoester Id) einsetzen (hierbei handelt es sich um Verbindungen der Formel I, wobei R¹ für Wasserstoff oder Methyl und R², R³ und R⁴ für Methyl oder R², R³ und R⁴ für Ethyl stehen), wobei als Ausgangsverbindungen 1,1,2,2-Tetramethoxyethan (TME) bzw. 1,1,2,2-Tetraethoxyethan (Ketale IId) dienen.

[0024] Im Elektrolyten beträgt das molare Verhältnis der Summe der Orthoester O und der Ketale K zu den Alkoholen A 0,2 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt 0,2 : 1 - 2 : 1 und besonders bevorzugt 0,3 : 1 bis 1 : 1.

30 [0025] Als Leitsalze, die in der Elektrolyselösung enthalten sind, handelt es sich im Allgemeinen um Alkali, Tetra(C₁-bis C₆-alkyl)ammonium- oder Tri(C₁- bis C₆-alkyl)-benzylammoniumsalze. Als Gegenion kommen Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Halogenide, Phosphate, Carbonate, Alkylphosphate, Alkylcarbonate, Nitrat, Alkoholate, Tetrafluorborat oder Perchlorat in Betracht.

[0026] Weiterhin kommen die von den vorstehend genannten Anionen abgeleiteten Säuren als Leitsalze in Betracht.

35 [0027] Bevorzugt sind Methyltributylammoniummethysulfate (MTBS), Methyltriethylammoniummethysulfat oder Methyl-tri-propylmethylammoniummethysulfate.

[0028] Gegebenenfalls setzt man der Elektrolyselösung übliche Cosolvenzien zu. Dabei handelt es sich um die in der organischen Chemie allgemein üblichen inerten Lösungsmittel mit einem hohen Oxidationspotential. Beispielhaft genannt seien Dimethylcarbonat oder Propylencarbonat.

40 [0029] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen üblichen Elektrolysezellentypen durchgeführt werden. Vorgezugsweise arbeitet man kontinuierlich mit ungeteilten Durchflusszellen.

[0030] Bei kontinuierlicher Durchführung des Verfahrens wählt man die Zulaufgeschwindigkeit der Einsatzstoffe im Allgemeinen so, dass das Gewichtsverhältnis der eingesetzten Ketale K zu den gebildeten orthoestern I im Elektrolyten 10 : 1 bis 0,05 : 1 beträgt.

45 [0031] Die Stromdichten, bei denen man das Verfahren durchführt, betragen im Allgemeinen 1 bis 1000, bevorzugt 10 bis 100 mA/cm². Die Temperaturen betragen üblicherweise -20 bis 60°C, bevorzugt 0 bis 60°C. Im Allgemeinen wird bei Normaldruck gearbeitet. Höhere Drücke werden bevorzugt dann angewandt, wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet werden soll, um ein Sieden der Ausgangsverbindungen bzw. Cosolventien zu vermeiden.

[0032] Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle wie Platin oder Metallocide wie Ruthenium oder Chromoxid oder Mischoxide des Typs RuO_xTiO_x. Bevorzugt sind Graphit oder Kohleelektroden.

50 [0033] Als Kathodenmaterialien kommen beispielsweise Eisen, Stahl, Edelstahl, Nickel oder Edelmetalle wie Platin sowie Graphit oder Kohlematerialien in Betracht. Bevorzugt ist das System Graphit als Anode und Kathode sowie Graphit als Anode und Nickel, Edelstahl oder Stahl als Kathode.

[0034] Nach Beendigung der Reaktion wird die Elektrolyselösung nach allgemeinen Trennmethoden aufgearbeitet.

55 Hierzu wird die Elektrolyselösung im Allgemeinen zunächst destilliert und die einzelnen Verbindungen werden in Form von unterschiedlichen Fraktionen getrennt gewonnen. Eine weitere Reinigung kann beispielsweise durch Kristallisation, Destillation oder chromatographisch erfolgen.

Experimenteller Teil

Beispiel 1:

5 [0035] Es wurde eine ungeteilte Zelle mit Graphitelektroden in bipolarer Anordnung eingesetzt. Die gesamte Elektrodenfläche betrug 0,145 m² (Anode und Kathode). Als Elektrolyt wurde eine Lösung bestehend aus 2 Mol Methanol auf 1 Mol TME eingesetzt, welche 2 Gew.-% MTBS als Leitsalz enthielt. Die Elektrolyse erfolgte bei 300 A/m² und es wurde eine Ladungsmenge von 2 F bezogen auf TME durch die Zelle geleitet. Die Temperatur während der Elektrolyse betrug 20°C. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Elektrolyseprodukte mittels Gaschromatographie quantitativ und mittels GC-MS-Kopplung qualitativ bestimmt. Es war bei einem Umsatz an TME von 69 % TMOF mit einer Selektivität von 77 % entstanden. Die Nebenprodukte waren vor allem Methylformiat sowie Methylal.

Beispiel 2:

15 [0036] In einer Elektrolysezelle mit einer Elektrodenfläche von 316,4 cm², sonst wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 240,3 g 1,1,2-Trimethoxyethan, 320 g Methanol und 5,8 g Ammoniumtetrafluoroborat eingesetzt und einer Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolysebedingungen waren wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhielt im Elektrolyseaustausch 9,5 GC-Flächen-% Formaldehyddimethylacetal und 5,9 GC-Flächen-% Trimethylorthoformiat.

Beispiel 3:

20 [0037] In einer Elektrolysezelle mit einer Elektrodenfläche von 298,8 cm², sonst wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 89,9 g 2,2,3,3-Tetramethoxybuten (80 %ig, hergestellt aus Diacetyl und Trimethylorthoformiat), 64 g Methanol und 1,7 g Ammoniumtetrafluoroborat umgesetzt. Die Elektrolysebedingungen waren wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhielt im Elektrolyseaustausch nach einem Stromeinsatz von 2. Faraday 1,7 GC-Flächen-% Trimethylorthoacetat, nach 8 F Stromeinsatz 18 GC-Flächen-%.

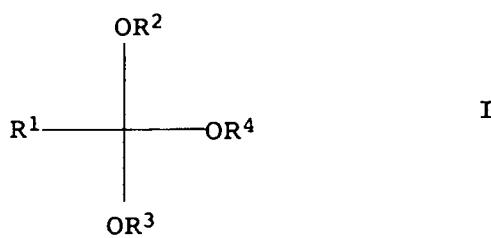
Beispiel 4:

30 [0038] In einer kontinuierlich betriebenen Elektrolyse erhielt man bei einer Stromdichte von 310 A/m² an Graphitelektroden und einem Zulauf von Methanol zu 1,1,2,2-Tetramethoxyethan von 1,5 mol zu 1 mol und einem MTBS-Gehalt von 8 Gew.-% im Elektrolyseaustausch bei einem Umsatz von 41 % TME eine Selektivität zu TMOF von 95 % und eine Stromausbeute für TMOF von 78 %.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Orthocarbonsäuretrialkylestern (Orthoester O) durch elektrochemische Oxidation von alpha-beta-Diketonen oder alpha-beta-Hydroxyketonen, wobei die Ketofunktion in Form einer von C₁- bis C₄-Alkylalkoholen abgeleiteten Ketalfunktion und die Hydroxylfunktion ggf. in Form einer von C₁- bis C₄-Alkylalkoholen abgeleiteten Etherfunktion vorliegt (Ketale K), in Gegenwart von C₁-bis C₄-Alkoholen (Alkohole A), wobei im Elektrolyten das molare Verhältnis der Summe aus Orthoester O und der Ketale K zu den Alkoholen A 0,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Orthoestern O um Verbindungen der allgemeinen Formel I handelt,



wobei die Reste die folgende Bedeutung haben

EP 1 362 022 B1

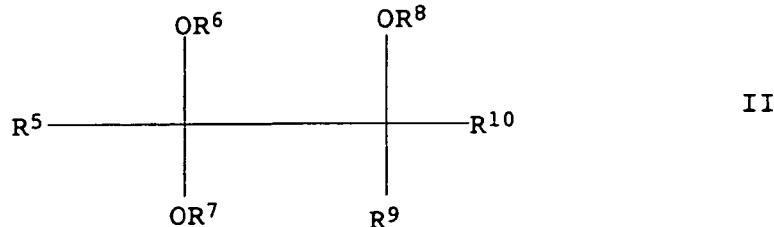
5 R¹: Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₂- bis C₂₀-Alkinyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, C₄- bis C₂₀-Cycloalkyl-alkyl, C₄- bis C₁₀-Aryl oder ggf. 1 bis 3-fach substituiert durch C₁- bis C₈-Alkoxy oder C₁- bis C₈-Alkoxycarbonyl

R², R³: C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, und C₄- bis C₂₀-Cycloalkyl-alkyl oder R² und R³ gemeinsam C₂- bis C₁₀-Alkylen bilden

R⁴: C₁- bis C₄ Alkyl,

ausgehend von Ketalen II der allgemeinen Formel II

10



15

20

wobei die Reste die folgende Bedeutung haben

R⁵, R¹⁰: die gleiche Bedeutung wie R¹

R⁶, R⁷: die gleiche Bedeutung wie R²

25

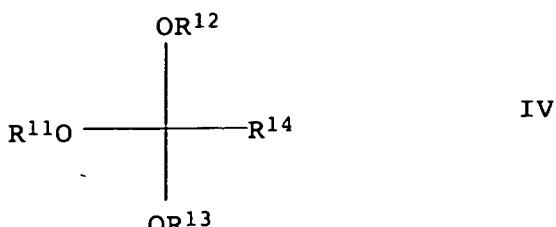
R⁸: Wasserstoff unter der Bedingung, dass R⁹ die gleiche Bedeutung wie R¹ hat, oder die gleiche Bedeutung wie R²

R⁹: die gleiche Bedeutung wie R¹ oder -O-R².

30

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Orthoester I der allgemeinen Formel I in Form einer Mischung mit Ketalen IV der allgemeinen Formel IV

35



40

wobei die Reste die folgende Bedeutung haben:

R¹¹: die gleiche Bedeutung wie R⁴

R¹²: die gleiche Bedeutung wie R²

45

R¹³, R¹⁴: die gleiche Bedeutung wie R¹

gebildet werden, ausgehend von Ketalen II, bei denen es sich um solche handelt, bei denen R⁹ ausschliesslich die gleiche Bedeutung wie R¹ hat.

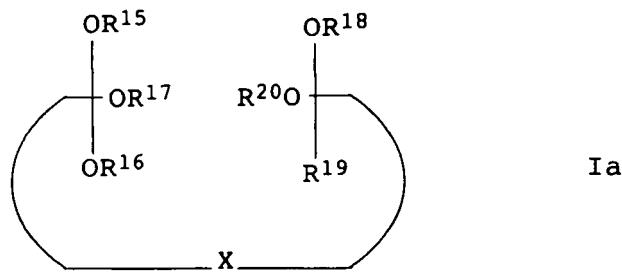
50

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Orthoestern O um Verbindungen der allgemeinen Formel Ia, handelt,

55

5

10



bei denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

15

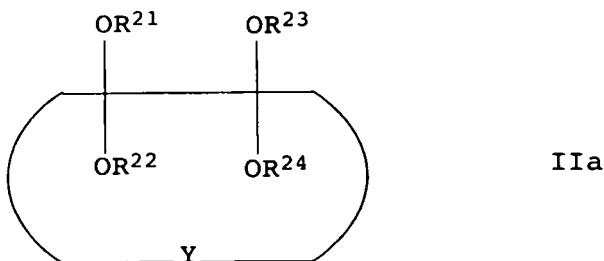
R¹⁵, R¹⁶: die gleiche Bedeutung wie R²
 R¹⁸: die gleiche Bedeutung wie R²
 R¹⁷, R²⁰: die gleiche Bedeutung wie R⁴,
 R¹⁹: die gleiche Bedeutung wie R² und
 X C₂- bis C₁₂-Alkylen bedeutet (Orthoester Ia),

20

ausgehend von Ketalen der allgemeinen Formel IIa

25

30



bei denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

35

R²¹, R²²: die gleiche Bedeutung wie R²
 R²³: die gleiche Bedeutung wie R⁸
 R²⁴: die gleiche Bedeutung wie R⁹ und
 Y die gleiche Bedeutung wie X hat (Ketale IIa).

40

5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei es sich bei den Orthoestern I um Verbindungen handelt, in der

R¹: Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl,
 R², R³, R⁴: Methyl oder Ethyl (Orthoester Ic),

45

ausgehend von Ketalen II, bei denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

R⁵, R¹⁰: die gleiche Bedeutung wie R¹ in Orthoester Ic
 R⁶ bis R⁹: die gleiche Bedeutung wie R² oder R¹ in Orthoester Ic (Ketale IIc).

50

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei es sich bei den Orthoestern I um Orthoameisensäuremethyl- oder ethylester oder Orthoessigsäuremethyl- oder ethylester (Orthoester Id) handelt, ausgehend von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan bzw. 1,1,2,2-Tetraethoxyethan (Ketale IId) bzw. 1,1,2,2-Tetramethoxypropan bzw. 1,1,2,2-Tetraethoxypropan, bzw. 2,2,3,3-Tetramethoxybutan bzw. 2,2,3,3-Tetraethoxybutan.

55

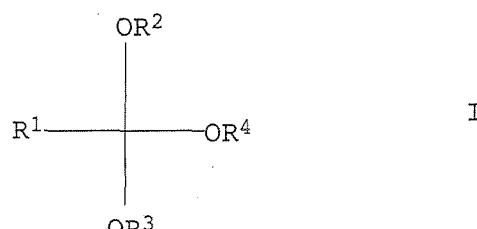
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man das Verfahren in einem Elektrolyten ausführt, der als Leitsalz Tetra (C₁- bis C₆-alkyl)ammonium- oder Tri(C₁- bis C₆-alkyl)-benzylammoniumsalze mit Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Arylsulfaten, Halogeniden, Phosphaten, Carbonaten, Alkylphosphaten, Alkylcarbonaten, Nitrat, Alko-

holaten, Tetrafluorborat oder Perchlorat als Gegenion.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man als Leitsalz Methyltributyammoniummethysulfat, Methyl-tripropylammoniummethysulfat, Methyltriethylammoniummethysulfat oder Tetramethylammoniummethysulfat einsetzt.
- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle ausführt.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die Ladungsmenge pro Mol umgesetztem alpha-beta-Diketon oder alpha-beta-Hydroxyketon 2 bis 4 F beträgt.

Claims

- 15 1. A process for the preparation of trialkyl orthocarboxylates (orthoesters O) by the electrochemical oxidation of alpha, beta-diketones or alpha,beta-hydroxyketones, the keto group being present in the form of a ketal group derived from C₁- to C₄-alkyl alcohols and the hydroxyl group if appropriate being present in the form of an ether group derived from C₁- to C₄-alkyl alcohols (ketals K), in the presence of C₁- to C₄-alcohols (alcohols A), the molar ratio of the sum of the orthoesters O and the ketals K to the alcohols A in the electrolyte being 0.2:1 to 5:1.
- 20 2. The process according to claim 1 wherein the orthoesters O are compounds of general formula I:



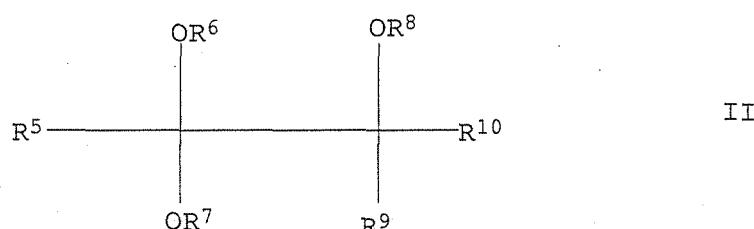
in which the radicals are defined as follows:

35 R¹ is hydrogen, C₁- to C₂₀-alkyl, C₂- to C₂₀-alkenyl, C₂- to C₂₀-alkynyl; C₃- to C₁₂-cycloalkyl, C₄- to C₂₀-cycloalkylalkyl, C₄- to C₁₀-aryl or optionally monosubstituted to trisubstituted by C₁ to C₈-alkoxy or C₁- to C₈-alkoxycarbonyl;

40 R² and R³ are C₁- to C₂₀-alkyl, C₃- to C₁₂-cycloalkyl or C₄- to C₂₀-cycloalkylalkyl, or R² and R³ together form C₂- to C₁₀-alkylene; and

R⁴ is C₁- to C₄-alkyl,

45 starting from ketals II of general formula II:



in which the radicals are defined as follows:

55 R⁵ and R¹⁰ are as defined for R¹;

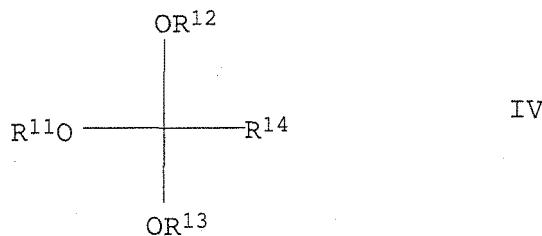
R⁶ and R⁷ are as defined for R²;

R⁸ is hydrogen if R⁹ is as defined for R¹, or is as defined for R²; and

R⁹ is as defined for R¹ or is -O-R².

3. The process according to claim 2 wherein the orthoesters I of general formula I are formed as a mixture with ketals IV of general formula IV:

5



10

in which the radicals are defined as follows:

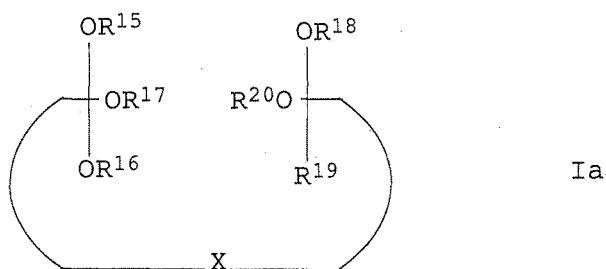
15

R¹¹ is as defined for R⁴;
 R¹² is as defined for R²; and
 R¹³ and R¹⁴ are as defined for R¹,

20 starting from ketals II in which R⁹ is exclusively as defined for R¹.

4. The process according to claim 1 wherein the orthoesters I are compounds of general formula Ia:

25



30

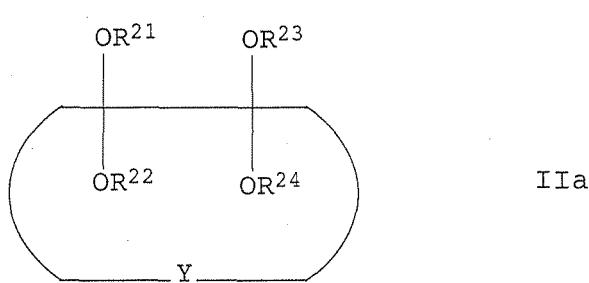
35 in which the radicals are defined as follows:

R¹⁵ and R¹⁶ are as defined for R²;
 R¹⁸ is as defined for R²;
 R¹⁷ and R²⁰ are as defined for R⁴;
 40 R¹⁹ is as defined for R²; and
 X is C₂ to C₁₂-alkylene (orthoesters Ia),

40

starting from ketals of general formula IIa:

45



50

55 in which the radicals are defined as follows:

R²¹ and R²² are as defined for R²;

R²³ is as defined for R⁸;
 R²⁴ is as defined for R⁹; and
 Y is as defined for X (ketals IIa).

5 5. The process according to claim 2 wherein the orthoesters I are compounds in which:

R¹ is hydrogen or C₁- to C₆-alkyl; and
 R², R³ and R⁴ are methyl or ethyl (orthoesters Ic),

10 starting from ketals II in which the radicals are defined as follows:

R⁵ and R¹⁰ are as defined for R¹ in orthoesters Ic; and
 R⁶ to R⁹ are as defined for R² or R¹ in orthoesters Ic (ketals IIc).

15 6. The process according to claim 5 wherein the orthoesters I are methyl or ethyl orthoformate or methyl or ethyl orthoacetate (orthoesters Id), starting from 1,1,2,2-tetramethoxyethane or 1,1,2,2-tetraethoxyethane (ketals IId), or 1,1,2,2-tetramethoxypropane or 1,1,2,2-tetraethoxypropane, or 2,2,3,3-tetramethoxybutane or 2,2,3,3-tetraethoxybutane.

20 7. The process according to any of claims 1 to 6 which is carried out in an electrolyte containing tetra(C₁- to C₆-alkyl) ammonium or tri(C₁- to C₆-alkyl)benzylammonium salts as conducting salts with sulfate, hydrogensulfate, alkylsulfates, arylsulfates, halides, phosphates, carbonates, alkylphosphates, alkylcarbonates, nitrate, alcoholates, tetrafluoroborate or perchlorate as counterions.

25 8. The process according to any of claims 1 to 7 wherein the conducting salt used is methyltributylammonium ethylsulfate, methyltripropylammonium methylsulfate, methyltriethylammonium methylsulfate or tetramethylammonium methylsulfate.

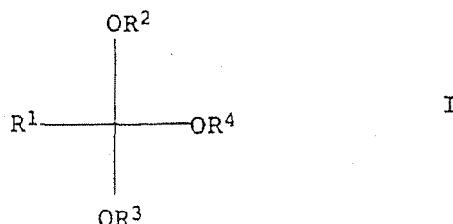
30 9. The process according to any of claims 1 to 8 which is carried out in a non-compartmentalized electrolysis cell.

35 10. The process according to any of claims 1 to 9 wherein the charge quantity per mol of converted alpha,beta-diketone or alpha,beta-hydroxyketone is 2 to 4 F.

35 Revendications

1. Procédé de préparation de trialkylesters d'acide orthocarboxylique (orthoester O) par oxydation électrochimique d'alpha-bêta-dicétones ou d'alpha-bêta-hydroxycétones, dans lequel la fonction céto est sous forme d'une fonction cétal dérivée d'alkylalcools en C₁-C₄ et la fonction hydroxy est le cas échéant sous forme d'une fonction éther dérivée d'alkylalcools en C₁-C₄ (cétals K), en présence d'alcools en C₁-C₄ (alcools A), où dans l'électrolyte, le rapport molaire de la somme d'orthoester O et des cétals K aux alcools A est de 0,2:1 à 5:1.

45 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel il s'agit, pour les orthoesters O de composés de formule générale I,



55 dans laquelle les radicaux ont la signification suivante:

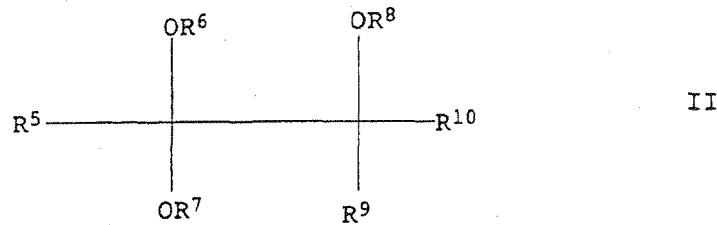
R¹: hydrogène, alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, alcinyle en C₂-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₁₂, cycloalkyl-alkyle en C₄-C₂₀, aryle en C₄-C₁₀ ou, le cas échéant, 1 à 3 fois substitué par un alcoxy en C₁-C₈ ou alcooxycar-

5 bonyle en C₁-C₈,

R², R³ : alkyle en C₁-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₁₂ et cycloalkyle-alkyle en C₄-C₂₀ ou R² et R³ forment ensemble un alkylène en C₂-C₁₀,

R⁴ : alkyle en C₁-C₄,

10 à partir de cétals II de formule générale II



dans laquelle les radicaux ont la signification suivante:

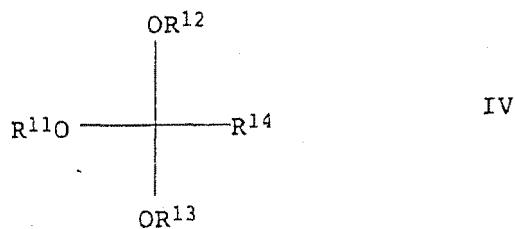
20 R⁵, R¹⁰ : la même signification que R¹

R⁶, R⁷ : la même signification que R²

R⁸ hydrogène à la condition que R⁹ ait la même signification que R¹ ou la même signification que R²

R⁹ : la même signification que R¹ ou -Q-R².

25 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel les orthoesters I de formule générale I sont formés d'un mélange de cétals IV de formule générale IV



dans laquelle les radicaux ont la signification suivante :

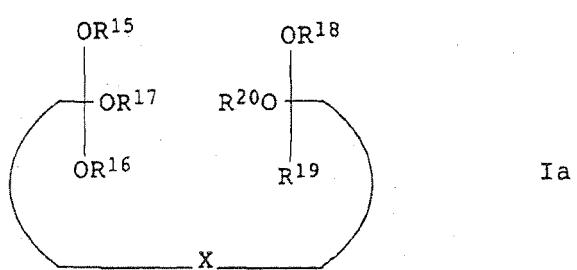
40 R¹¹ : la même signification que R⁴

R¹² : la même signification que R²

R¹³, R¹⁴ : la même signification que R¹

à partir de cétals II, dans lesquels il s'agit de ceux où R⁹ a exclusivement la même signification que R¹.

45 4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel il s'agit, pour les orthoesters O de composés de formule générale Ia,



dans lesquels les radicaux ont la signification suivante:

R¹⁵, R¹⁶: la même signification que R²

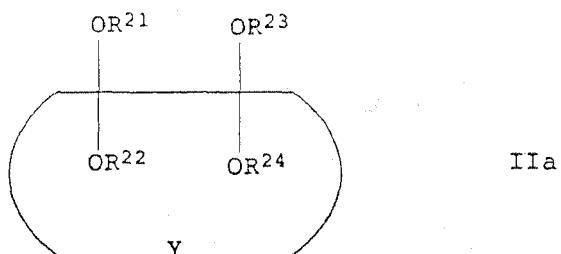
R^{18} : la même signification que R^2

R^{17}, R^{20} : la même signification que R^4

R¹⁹ : la même signification que R², et

X signifie un alkylène en C₂-C₁₂ (orthoester 1a).

à partir de cétals de formule générale IIa



dans lesquels les radicaux ont la signification suivante :

R^{21} , R^{22} : la même signification que R^2

R²³ : la même signification que R⁸

R^{24} : la même signification que R^9 , et

Y la même signification que X (cétals IIa).

5. Procédé selon la revendication 2, dans lequel il s'agit, pour les orthoesters I, de composés dans lesquels:

R¹ : hydrogène, alkyle en C₁-C₆

R², R³, R⁴ : méthyle ou éthyle (orthoester Ic),

à partir de cétals II, dans lesquels les radicaux ont la signification suivante :

R^5, R^{10} : la même signification que R^1 dans l'orthoester Ic

R^6 à R^9 : la même signification que R^2 ou R^1 dans l'orthoester Ic (cétals IIc).

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel il s'agit pour les orthoesters I de méthyl- ou éthylester d'acide ortho-formique ou méthyl- ou éthylester d'acide orthoacétique (orthoesters II), à partir de 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane ou, selon le cas, 1,1,2,2-tétraéthoxyéthane (cétals II) ou, selon le cas, 1,1,2,2-tétraméthoxypropane ou, selon le cas, 1,1,2,2-tétraéthoxypropane ou, selon le cas, 2,2,3,3-tétraméthoxybutane ou, selon le cas, 2,2,3,3-tétraéthoxybutane.

7. Procédé selon les revendications 1 à 6, qui est mis en oeuvre dans un électrolyte qui contient comme sel conducteur des sels de tétra(alkyle en C₁-C₆) ammonium ou de tri (alkyle en C₁-C₆) benzylammonium avec du sulfate, de l'hydrogénosulfate, des alkylsulfates, des arylsulfates, des halogénures, des phosphates, des carbonates, des alkylphosphates, des alkylcarbonates, du nitrate, des alcoolates, du tétrafluoroborate ou du perchlorate comme contre-ion.

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, dans lequel on utilise comme sel conducteur de l'éthylsulfate de méthyltributylammonium, du méthylsulfate de méthyltripropylammonium, du méthylsulfate de méthyltriéthylammonium ou du méthylsulfate de tétraméthylammonium.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, dans lequel le procédé est mis en oeuvre dans une cellule d'électrolyse non divisée.

55 10. Procédé selon les revendications 1 à 9, dans lequel la quantité chargée par mole d'alpha-bêta dicétone ou alpha-bêta-hydroxycétone transformée est de 2 à 4 F.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3606472 A **[0002]**
- EP 179289 A **[0008]**
- EP 212509 A **[0009]**
- EP 393668 A **[0010]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *J. Org. Chem.*, 1955, vol. 20, 1573 **[0003]**
- *J. Amer. Chem. Soc*, 1975, vol. 61, 2546 **[0004]**
- *J. Org. Chem.*, 1996, vol. 61, 3256 **[0004]**
- *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, 1933 **[0004]**
- *Russ. Chem. Bull.*, 1999, vol. 48, 2093 **[0005]**
- *Canadian Journal of Chemistry*, 1972, vol. 50, 3424 **[0006]**
- *Journ. Am. Chem. Soc*, 1963, 2525 **[0007]**
- *Synthesis*, 1981, 501-522 **[0019]**