



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 637 628 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.03.2006 Patentblatt 2006/12

(51) Int Cl.:
C25B 3/02 (2006.01) C07C 67/39 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05016960.6**

(22) Anmeldetag: **04.08.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **15.09.2004 DE 102004045029**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Roske, Eckhard
67071 Ludwigshafen (DE)**
• **Pütter, Hermann, Dr.
67433 Neustadt (DE)**
• **Richter, Ingo, Dr.
68723 Schwetzingen (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetal**

(57) Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetal, wobei man ein Glyoxaldialkylacetal in Gegenwart eines Alkylalkohols und eines ionogenen Halogenids elektrochemisch oxidiert.

EP 1 637 628 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetal.

[0002] Die elektrochemische Herstellung von aliphatischen Carbonsäureestern aus aliphatischen Aldehyden, die in alpha-Stellung zur Oxogruppe eine Methylengruppe tragen, ist aus folgenden Veröffentlichungen bekannt:

[0003] In J. Org. Chem. 50, 1985, 4967-4969 ist der Einsatz von KBr als Mediator für diese Reaktion beschrieben

[0004] Aus Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 1982, 335-336 ist die Verwendung von NaCN als Mediator bekannt.

[0005] Die elektrochemische Herstellung von aliphatischen Carbonsäureestern aus aliphatischen Aldehyden, die in alpha-Stellung zur Oxogruppe eine Hydroxylgruppe tragen, ist aus folgenden Veröffentlichungen bekannt:

[0006] J. Org. Chem. 53, 1988, 218-219 beschreibt die Reaktion mediert mit KI unter Zusatz von NaOMe ausgehend.

[0007] Die DE-A-38 14 498 betrifft die Verwendung von ionogenen Bromiden oder Chloriden als Mediator bei dieser Reaktion.

[0008] Aus DE-A-10209195 ist die Herstellung von Trialkylorthoformiaten durch elektrochemische Oxidation von Glyoxaltetraalkylacetalen bekannt.

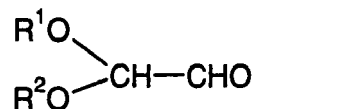
[0009] Es ist weiterhin bekannt, dass die elektrochemische Umsetzung von aliphatischen Ketonen bzw. Aldehyden je nach Reaktionsbedingungen und Substituenten zu verschiedenen Reaktionen an der Carbonylgruppe führen kann. Es lassen sich der Literatur jedoch keine Hinweise entnehmen, wie die Reaktion gesteuert werden kann, aus Glyoxal oder einem Glyoxalderivat Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetal herzustellen ohne dass dabei z.B. folgende Reaktionen ablaufen würden:

- Oxidation zu Oxalsäure(derivaten)
- Hydrolyse der Acetalfunktion
- Oxidative Spaltung der C-C-Funktion
- Acetalisierung der Carbonylfunktion
- Hydrodimerisierung der Carbonylfunktion

[0010] Aufgabe war es deshalb, ein elektrochemisches Verfahren Herstellung von Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetal mit hohen Ausbeuten und hoher Selektivität bereitzustellen.

[0011] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetal, wobei man ein Glyoxaldialkylacetal in Gegenwart eines Alkylalkohols und einem ionogenen Halogenid elektrochemisch oxidiert, gefunden.

[0012] Bevorzugt setzt man ein Glyoxaldialkylacetal der allgemeinen Formel I ein,



in der R¹ und R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeuten oder gemeinsam eine C₁- bis C₄-Alkylengruppe bilden.

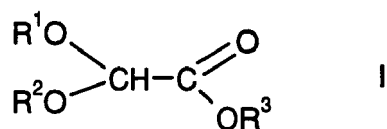
[0013] Bevorzugt stehen R¹ und R² für Methyl oder Ethyl oder gemeinsam für Ethylen.

[0014] Besonders günstig lassen sich solche Verbindungen, ggf. als Mischung mit Wasser und dem Alkylalkohol, herstellen, indem man eine Mischung aus Glyoxal und Wasser und ggf. Glyoxaltetraalkylacetal in Anwesenheit eines Alkylalkohols bis zum Erreichen des Reaktionsgleichgewichts umsetzt. Das ggf. vorhandene Glyoxaltetraacetal trägt Alkoxygruppen, die von dem eingesetzten Alkylalkohol abgeleitet sind. Aus der Reaktionsmischung wird anschließend das Glyoxaltetraacetal und etwaig noch vorhandenes Glyoxal und ggf. Wasser und der Alkylalkohol entfernt. Details zu dieser Methode sind in der DE-A-196 51 325 beschrieben.

[0015] Als Alkylalkohol setzt man bevorzugt einen C₁- bis C₄-Alkylalkohol oder ein C₂- bis C₄-Alkandiol ein. Bevorzugt ist Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol.

[0016] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem man als Alkylalkohol Methanol in Kombination mit Glyoxaldimethylacetal einsetzt.

[0017] Bevorzugte Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetale sind somit solche der allgemeinen Formel II



in der R¹ und R² die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I haben und R³ sich von der Alkylgruppe des eingesetzten Alkylalkohols ableitet, also C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet.

[0018] Der Alkylalkohol wird im Allgemeinen mindestens in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Die Mengenverhältnisse Glyoxaldialkylacetal zu Alkylalkohol betragen deshalb bevorzugt 1 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 50 : 1. Die eingesetzten Mengen an Alkylalkohol können deutlich über den stöchiometrisch erforderlichen Mengen liegen, nämlich insbesondere dann, wenn der Alkylalkohol als Lösungsmittel für das Glyoxaldialkylacetal und die anderen Bestandteile des Elektrolyten eingesetzt wird.

[0019] Als ionogenes Halogenid wird bevorzugt ein Iodid, Bromid oder Chlorid eingesetzt. Die ionogenen Halogenide sind üblicherweise die Salze der Halogenwasserstoffsäuren oder die Halogenwasserstoffsäuren selbst.

[0020] Besonders bevorzugt ist ein ionogenes Halo-

genid ausgewählt aus der Gruppe Iodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Alkalisalze der drei vorgenannten Säuren, Erdalkalisalze der drei vorgenannten Säuren und quartäre Ammoniumsalze der drei vorgenannten Säuren.

[0021] Als Alkalisalze kommen bevorzugt die Natrium- oder Kaliumsalze in Betracht.

[0022] Als quartäre Ammoniumsalze eignen sich solche mit NH_4 , oder Mono- Di- Tri- oder C_1 - bis C_6 -Alkylammonium als Kation oder Kationen abgeleitet von Pyridin, Imidazol oder Methylimidazol.

[0023] Die ionogenen Halogenide sind im Elektrolyten im Allgemeinen in Mengen von, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-% enthalten.

[0024] 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. Beispielfhaft genannt seien Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethoxyethan, Dimethylcarbonat oder Propylencarbonat. Ggf. wird als Lösungsmittel auch Wasser in einer Konzentration von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Elektrolyten, eingesetzt.

[0025] Zur Verbesserung der Leitfähigkeit können dem Elektrolyten Leitsalze zugesetzt werden. Bevorzugte Leitsalze sind Alkali, Tetra(C_1 - bis C_6 -alkyl)ammonium-, bevorzugt Tri(C_1 - bis C_6 -alkyl)-methylammoniumsalze. Als Gegenion kommen Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Halogenide, Phosphate, Carbonate, Alkylphosphate, Alkylcarbonate, Nitrat, Alkoholate, Tetrafluorborat oder Perchlorat in Betracht. Besonders bevorzugt ist $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$.

[0026] Daneben eignen sich als Leitsalze auch ionische Flüssigkeiten als Leitsalze. Geeignete ionische Flüssigkeiten sind beschrieben in "Ionic Liquids in Synthesis", Hrsg. Peter Wasserscheid, Tom Welton, Verlag Wiley VCH, 2003, Kap. 1 bis 3 sowie der DE-A-102004011427.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen üblichen geteilten oder ungeteilten Elektrolysezellentypen durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man kontinuierlich mit ungeteilten Durchflusszellen.

[0028] Besonders geeignet sind bipolar geschaltete Kapillarspaltzellen oder Plattenstapelzellen, bei denen die Elektroden als Platten ausgestaltet sind und planparallel angeordnet sind (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1999 electronic release, Sixth Edition, VCH-Verlag Weinheim, Volume Electrochemistry, Chapter 3.5. special cell designs sowie Chapter 5, Organic Electrochemistry, Subchapter 5.4.3.2 Cell Design). Als Elektrodenmaterial ist Graphit bevorzugt.

[0029] Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle wie Platin oder Metalloxide wie Ruthenium oder Chromoxid oder Mischoxide des Typs RuO_xTiO_x . Bevorzugt sind Graphit oder Kohlelektroden.

[0030] Als Kathodenmaterialien kommen beispiels-

weise 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.

[0031] Die Stromdichten, bei denen man das Verfahren durchführt, betragen im allgemeinen 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 100, besonders bevorzugt 25 bis 50 mA/cm^2 . Die Temperaturen betragen üblicherweise -20 bis 60, bevorzugt -10 bis 35°C. Im Allgemeinen wird bei Normaldruck gearbeitet. Höhere Drücke werden bevorzugt dann angewandt, wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet werden soll, um eine Sieden der Ausgangsverbindungen bzw. des Lösungsmittels zu vermeiden.

[0032] Der pH-Wert des Elektrolyten wird bevorzugt auf 6 bis 14, besonders bevorzugt auf 6 bis 8 eingestellt, was bei Bedarf im Allgemeinen durch Zugabe einer Bronstedt-Base oder -Säure geschieht.

[0033] Nach Beendigung der Reaktion wird die Elektrolytlösung nach allgemeinen Trennmethode aufgearbeitet. Hierzu werden aus der Elektrolyselösung die Halogenide ggf. z.B. zunächst mittels Extraktion oder Filtration entfernt. Zur weiteren Aufarbeitung wird die Elektrolyselösung im Allgemeinen zunächst destilliert und die einzelnen Verbindungen in Form von unterschiedlichen Fraktionen getrennt gewonnen. Eine weitere Reinigung kann beispielsweise durch Kristallisation, Extraktion, Destillation oder chromatographisch erfolgen.

Experimenteller Teil

Beispiel 1

[0034] Es wurde eine ungeteilte Plattenstapelzelle mit Graphitelektroden eingesetzt. Es wurden 60 g Glyoxal-dimethylacetal in 540 g Methanol und 6 g NaBr bei einer Temperatur von 20°C umgesetzt. Die Elektrolyse erfolgte bei 3,4 A/dm^2 und es wurde eine Ladungsmenge von 3 F bezogen auf das eingesetzte Glyoxal-dimethylacetal durch die Zelle geleitet. Man erhielt im Elektrolyseausstrag 94 GC-Flächen-% an Dimethoxyessigsäuremethylester. Nach Entfernung des Lösemittels im Wasserstrahlvakuum und fraktionierender Destillation wurde das Produkt in einer Ausbeute von 77% isoliert.

Beispiel 2

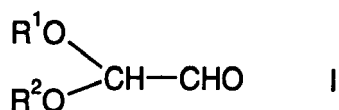
[0035] Es wurde eine ungeteilte Plattenstapelzelle mit Graphitelektroden eingesetzt. Es wurden 75 g Glyoxal-dimethylacetal in 660 g Methanol und 15 g NaI bei einer Temperatur von 18-25°C umgesetzt. Die Elektrolyse erfolgte bei 6,3 A/dm^2 und es wurde eine Ladungsmenge von 2,5 F bezogen auf das eingesetzte Glyoxal-dimethylacetal durch die Zelle geleitet. Man erhielt im Elektrolyseausstrag 78 Gew.-% an Dimethoxyessigsäuremethylester.

Beispiel 3

[0036] Es wurde eine ungeteilte Plattenstapelzelle mit Graphitelektroden eingesetzt. Es wurden 280 g Glyoxal-dimethylacetal in 2522 g Methanol und 57 g NaI bei einer Temperatur von 20°C umgesetzt. Das eingesetzte Glyoxal-dimethylacetal hatte einen Wassergehalt von 16,2%. Der Gesamtelektrolyt enthielt 1,7% Wasser. Die Elektrolyse erfolgte bei 6,3 A/dm² und es wurde eine Ladungsmenge von 2,5 F bezogen auf das eingesetzte Glyoxal-dimethylacetal durch die Zelle geleitet. Man erhielt im Elektrolyseauszug 7,4 Gew.-% an Dimethoxyessigsäuremethylester. Bei 700-250 mbar wurde Methanol abdestilliert und der Rückstand bei 16 mbar fraktionierend destilliert. Isolierte Ausbeute 68% (Reinheit > 97%).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäurealkylesterdialkylacetal, wobei man ein Glyoxaldialkylacetal in Gegenwart eines Alkylalkohols und eines ionogenen Halogenids elektrochemisch oxidiert. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man ein Glyoxaldialkylacetal der allgemeinen Formel I einsetzt, 25



in der R¹ und R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeuten oder gemeinsam eine C₁- bis C₄-Alkylengruppe bilden. 30

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Alkylalkohol einen C₁- bis C₄-Alkylalkohol oder ein C₂- bis C₄-Alkandiol einsetzt. 40
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Alkylalkohol Methanol einsetzt und Glyoxal-dimethylacetal. 45
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als ionogenes Halogenid ein Iodid, Bromid oder Chlorid einsetzt. 50
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als ionogenes Halogenid eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe Iodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Alkalisalze der drei vorgenannten Säuren, Erdalkalisalze der drei vorgenannten Säuren und quartäre Ammoniumsalze der drei vorgenannten Säuren. 55

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das Verfahren in einer bipolar geschalteten Kapillarspaltzelle oder Plattenstapelzelle durchführt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das Glyoxaldialkylacetal bereitstellt, indem man eine Mischung aus Glyoxal, Wasser und ggf. Glyoxaltetraalkylacetal in Anwesenheit eines Alkylalkohols bis zum Erreichen des Reaktionsgleichgewichts umsetzt.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Elektroden Graphitelektroden einsetzt.