(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 283 807**
A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88103423.5**

(22) Anmeldetag: **05.03.88**

(51) Int. Cl.4: **C25B 3/02** , //C07C43/315, C07C87/60

(30) Priorität: **14.03.87 DE 3708337**

(43) Veröffentlichungstag der.Anmeldung: **28.09.88 Patentblatt 88/39**

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

(71) Anmelder: **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)

(54) Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen.

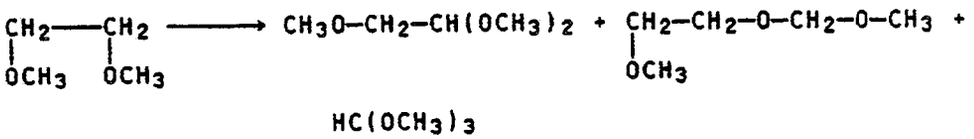
(57) Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen durch Elektrooxidation von 1-Methoxi-2-alkoxiethan in Gegenwart von Alkanolen und bestimmter Triarylaminverbindungen.

EP 0 283 807 A1

Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen.

Die Erfindung betrifft ein neues elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen.

Die Elektrooxidation von 1,2-Dimethoxiethan ist z.B. aus der DE-OS 30 00 243 bekannt. Bei diesem Verfahren entstehen entsprechend nachfolgendem Reaktionsschema eine Reihe von Nebenprodukten



$HC(OCH_3)_3$

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das es ermöglicht, Methoxiacetaldehyddialkylacetale mit größerer Selektivität herzustellen.

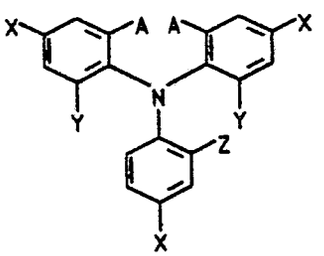
Es wurde nun gefunden, daß man Methoxiacetaldehyddialkylacetale der allgemeinen Formel

$CH_3O\text{-}CH_2\text{-}CH(OR)_2$ I

durch Elektrooxidation von Verbindungen der Formel

$CH_3O\text{-}CH_2\text{-}CH_2OR$ II

in Gegenwart eines Alkanols der Formel ROH, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, mit erheblich höherer Selektivität erhält, wenn man die Elektrooxidation in Gegenwart einer Triarylaminverbindung der Formel



III,

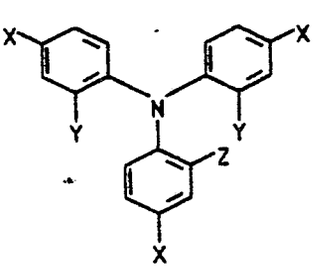
in der beide A entweder Wasserstoffatome oder zusammen eine Einfachbindung, X ein Halogenatom oder einen H_3COC-, NO_2-oder NC-Rest, Y ein Wasserstoffatom, einen NO_2-oder CH_3COC-Rest oder ein Halogenatom und Z ein Wasserstoffatom, einen NO_2-Rest oder ein Halogenatom bedeuten, durchführt.

Es ist zwar aus der US-PS 4 612 092 bekannt, daß man Alkylbenzole, wie Toluol oder p-Xylol, in Gegenwart von Alkanolen und Triarylaminen der Formel III zu Benzoesäureestern elektrolysieren kann. Demgegenüber ist das vorteilhafte Ergebnis des Verfahrens dieser Erfindung aber überraschend, weil hier die Acetale in hohen Selektivitäten entstehen und nicht zu den entsprechenden Estern weiter oxidiert werden.

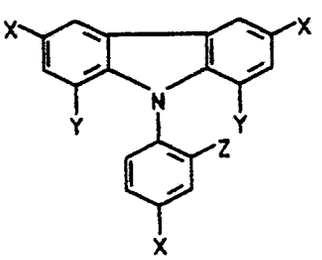
In der Ausgangsverbindung II steht R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R ist z.B. einer der Reste: $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ oder $-C_4H_9$. Bevorzugtes Ausgangsmaterial ist 1,2-Dimethoxiethan.

Als Alkanole der Formel ROH kommen z.B. Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol und vorzugsweise Methanol in Betracht.

Triarylaminverbindungen der Formel III sind Verbindungen folgender Struktur



oder



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-bromphenylamin, 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.

Dem Elektrolyten werden die in der organischen Elektrochemie üblichen Leitsalze, wie Salze der Tetrafluorborsäure, Salze von Alkyl-oder Arylsulfonsäuren oder Salze von Alkylschwefelsäuren sowie Salze der Perchlorsäure zugesetzt. Weiterhin kommen Alkoholate, wie $NaOCH_3$ und $KOCH_3$ 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 Alkohol z. B. in Mengen bis zu 60 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Alkanol zugegeben.

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

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
0,3 bis 5 Gew.% Triarylaminverbindungen der Formel III
0,3 bis 4 Gew.% Leitsalz

Man elektrolysiert bei Stromdichten von 0,25 bis 10 A/dm², vorteilhaft von 0,5 bis 5 A/dm², bevorzugt bei 1,0 bis 4 A/dm². Die Ladungsmenge beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 F pro Mol Ausgangsstoff.

Die Elektrolysetemperaturen sind nach oben hin durch den Siedepunkt des Alkanols bzw. des Kolösungsmittels begrenzt. Zweckmäßigerweise elektrolysiert man bei Temperaturen 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. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge 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 Triarylaminoverbindung werden abfiltriert und die Methoxiacetaldehyddialkylacetale werden gereinigt, z. B. durch Destillation. Alkanol, Kolösungsmittel, Leitsalz und Triarylaminoverbindung sowie nicht umgesetzte Verbindungen der Formel II können zur Elektrolyse zurückgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Methoxiacetaldehyddialkylacetale sind wertvolle Zwischenprodukte für die Synthese von Arzneimitteln insbesondere von Sulfonamiden.

Beispiel 1

Elektrosynthese von Methoxiacetaldehyddimethylacetal

Apparatur: Ungeteilte Zelle mit 6 Elektroden, bipolare Elektrodenanordnung, Elektrodenabstände: 0,5 mm, Anoden und Kathoden: Graphit.

Zusammensetzung des Elektrolyten:
1225 g (13,61 Mol) 1,2-Dimethoxiethan
12,3 g Natriumbenzolsulfonat
12,3 g Natriummethylat
12,3 g Tris(2,4-dibromphenyl)amin
1188 g Methanol

Stromdichte: 3,3 A/dm²

Temperatur: 27 bis 28°C

Elektrolyse mit 2,2 F/Mol 1,2-Dimethoxiethan

Der Elektrolyt wird während der Elektrolyse mit 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt. Der Elektrolyseaustrag wird gaschromatographisch untersucht. Hiernach erhält man neben 938 g unumgesetzten 1,2-Dimethoxiethan 269 g $CH_3O-CH_2CH(OCH_3)_2$ und 61 g $CH_3O-CH_2-CH_2-O-CH_2-OCH_3$.

Hieraus errechnen sich:
Umsatz 1,2-Dimethoxiethan: 23,4 %
Selektivität $CH_3O-CH_2-CH(OCH_3)_2$: 70,3 %
Selektivität $CH_3O-CH_2-CH_2O-CH_2-OCH_3$: 15,9 %

Beispiel 2 (Vergleichsversuch)

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, wobei man jedoch ohne Zusatz von Tris-(2,4-dibromphenyl-)-amin arbeitet. Dabei werden folgende Ergebnisse erhalten:
Umsatz 1,2-Dimethoxiethan: 28,4 %
Selektivität $CH_3O-CH_2-CH(OCH_3)_2$: 43,8 %
Selektivität $CH_3O-CH_2-CH_2-O-CH_2OCH_3$: 42,2 %

Ansprüche

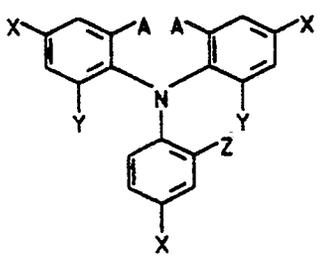
1. Verfahren zur Herstellung von Methoxiacetaldehyddialkylacetalen der Formel

$CH_3O-CH_2-CH(OR)_2$ I

durch Elektrooxidation von Verbindungen der Formel

$CH_3O-CH_2-CH_2OR$ II,

in Gegenwart eines Alkanols der Formel ROH, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrooxidation in Gegenwart einer Triarylaminverbindung der Formel



III,

in der beide A entweder Wasserstoffatome oder zusammen eine Einfachbindung, X ein Halogenatom oder einen H_3COC-, NO_2-oder NC-Rest, Y ein Wasserstoffatom, einen NO_2-oder CH_3COC-Rest oder ein Halogenatom und Z ein Wasserstoffatom, einen NO_2-Rest oder ein Halogenatom bedeuten, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung II 1,2-Dimethoxiethan verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkanol Methanol verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Triarylaminverbindung Tris-(2,4-dibromphenyl)-amin oder Tris-(2,4-dichlorphenyl)-amin verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrolyten verwendet, der einen Gehalt an Ausgangsverbindung der Formel II von 1 bis 70 Gew.%, an Alkanol, mit oder ohne Kolösungsmittel, von 30 bis 96 Gew.%, an Triarylamin der Formel III von 0,3 bis 5 Gew.% und an Leitsalz von 0,3 bis 4 Gew.% aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Stromdichten von 0,25 bis 10 A/dm^2 und mit einer Ladungsmenge von 1 bis 10 F pro Mol Ausgangsstoff der Formel II elektrolysiert.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88103423.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP - A2 - 0 152 801 (BASF) * Ansprüche 1,7 * --	1,5	C 25 B 3/02 //C 07 C 43/315 C 07 C 87/60
D,A	DE - A1 - 3 000 243 (HOECHST) * Ansprüche 1,3 * --	1,3	
D,A	US - A - 4 612 092 (DEGNER et al.) * Ansprüche 1,2,3 * ----	1,4,5	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)

C 25 B

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	13-06-1988	LUX

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, übereinstimmendes Dokument