

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3906153号

(P3906153)

(45) 発行日 平成19年4月18日(2007.4.18)

(24) 登録日 平成19年1月19日(2007.1.19)

(51) Int. Cl.

C 2 5 B 3/02 (2006.01)

F I

C 2 5 B 3/02

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-545221 (P2002-545221)	(73) 特許権者	595123069
(86) (22) 出願日	平成13年11月22日 (2001.11.22)		ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2004-514791 (P2004-514791A)		BASF Aktiengesellschaft
(43) 公表日	平成16年5月20日 (2004.5.20)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ルートビヒシャフェン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/013587		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開番号	W02002/042524	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成14年5月30日 (2002.5.30)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成16年7月27日 (2004.7.27)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	100 58 304.0		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成12年11月24日 (2000.11.24)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機合成のためのカソード共反応を用いたアノード酸化法によるアルコキシ化カルボニル化合物の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 2 - ジ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) エタンまたは 1, 2 - ジ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) プロパン、 1, 1, 2, 2 - テトラ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) エタン、 1, 1, 2, 2 - テトラ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) プロパン、または 2, 3 ジ - (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) ブタン (化合物 I I) を、 C₁ ~ C₆ - アルキルアルコール (化合物 I I I) の存在下にアノード酸化することにより、ホルムアルデヒドジ (C₁ ~ C₆ - アルキル) アセタール、トリ (C₁ ~ C₆ - アルキル) オルトホルメート、アセトアルデヒドジ (C₁ ~ C₆ - アルキル) アセタールまたはトリ (C₁ ~ C₆ - アルキル) オルトアセテート (化合物 I) を製造する方法であって、その際、カソード減極剤として芳香族炭化水素化合物、活性オレフィン、芳香族カルボン酸およびその誘導体、カルボニル化合物、イミン、ヘテロ環、ナフタレンまたは環置換ナフタレン誘導体 (化合物 I V) を使用し、未分割の電界セル中で C₁ ~ C₆ - アルキルアルコールの存在下にアノード酸化およびカソード還元を実施する、ホルムアルデヒドジ (C₁ ~ C₆ - アルキル) アセタール、トリ (C₁ ~ C₆ - アルキル) オルトホルメート、アセトアルデヒドジ (C₁ ~ C₆ - アルキル) アセタールまたはトリ (C₁ ~ C₆ - アルキル) オルトアセテート (化合物 I) の製法。

【請求項 2】

前記化合物 I がトリメチルオルトホルメートまたはホルムアルデヒドジメチルアセタールであり、これらの化合物が混合物として形成されていてもよいことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

カソード減極作用が、下記の反応：

- a) マレイン酸または酸官能基がアルキルエステルの形で存在しているマレイン酸誘導体の、ヒドロダイマー化によるテトラアルキルブタンテトラカルボキシレートへの変換
- b) フタル酸またはフタル酸誘導体以外のベンゼンモノカルボン酸、ベンゼンジカルボン酸またはベンゼントリカルボン酸あるいは酸官能基がアルキルエステルの形で存在するこれらの化合物の誘導体または芳香核の置換された誘導体の、アセタールの形でホルミル基が存在している相当のモノホルミルベンゼン化合物、ジホルミルベンゼン化合物およびトリホルミルベンゼン化合物への変換、
- c) アクリル酸、アルキルアクリレート、アクリルアミドまたはアクリロニトリルまたはそのホモログの、相当のヒドロダイマー生成物への変換 10
- d) フタル酸、アルキルフタレートまたは芳香核の置換されたこれらの化合物の誘導体の、フタリドまたは環 - 置換フタリド誘導体、シクロヘキサン 1, 2 - ジカルボン酸、シクロヘキセン 1, 2 - ジカルボン酸、ジアルキルシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボキシレートまたはジアルキルシクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボキシレート、ならびに芳香核の置換されたフタル酸誘導体の置換パターンに相当してシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環の置換された誘導体への変換
- e) ナフタレンまたは環 - 置換ナフタレン誘導体の、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレンまたは相当の 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン誘導体への変換、
- f) ピリジンまたは環 - 置換ピリジン誘導体の、1, 4 - ジヒドロピリジンまたは相当の 1, 4 - ジヒドロピリジン誘導体への変換、 20
- の 1 つであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

一連の連結された積み重ね電極を有する、積み重ねプレートセル中で方法を実施することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

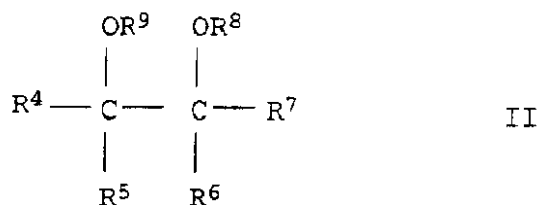
【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一般式 II (化合物 II) :

【0002】

【化 2】

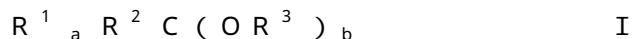


30

【0003】

[式中、

- R⁴、R⁵、R⁶ および R⁷ は、それぞれ水素または C₁ ~ C₆ - アルキルであり、 40
- R⁵ および R⁶ は、それぞれ水素、C₁ ~ C₆ - アルキルまたは C₁ ~ C₆ - アルコキシであり、
- R⁸ および R⁹ は、それぞれ C₁ ~ C₆ - アルキルである]のジェミナルなアルコキシ化合物を、C₁ ~ C₆ - アルキルアルコール (化合物 III) の存在下にアノード酸化することにより、式 I (化合物 I) :



[式中、

- R¹ および R² は、それぞれ水素原子または C₁ ~ C₆ - アルキルであり、
- R³ は、それぞれの場合に独立して C₁ ~ C₆ - アルキルであり、
- a は、0 または 1 であり、

50

b は、2 または 3 であるが、ただし、a および b の合計は 3 である] のアルコキシル化カルボニル化合物を製造する方法に関し、この際、カソード減極剤として電気化学還元に適した常用の有機化合物（化合物 I V）を使用し、未分割の電解セル中で C₁ ~ C₆-アルキルアルコールの存在下にアノード酸化およびカソード還元を実施する。

【0004】

カソード反応とアノード反応を同時に利用することによる有機化合物の製造は、そのエネルギー効率の高さから、これまでも徹底的に調査すべき課題とされてきた（M. M. Baizer, Organic Electrochemistry, 3rd Ed. (Eds. H. Lund and M. M. Baizer), Marcel Dekker, Chapter 35, New York 1991 参照）。

【0005】

科学的な文献（Nonaka and Li, Electrochemistry, 67, 1999, Jan., 4~10）が、根本的に、共生産の可能性の高さを指摘しているにもかかわらず、明確な技術的教示は、ほんの僅かなしかも一般的に特殊な例としてしか見出せない。

【0006】

幾つかの混合物（DE-A-19618854）を除いて、共生産電気合成は、大規模工業における実際的な使用が不可能であるという技術的欠点を伴う。欠点には、特に、得られる反応混合物の困難な分離、その時々における対電極での反応物と生成物との化学反応が含まれ、このために、未分割の電気分解セル中で反応を実施する際には所望の主生成物の収量がかなり低下する。分割された電気分解セルを使用することでこのような欠点が回避されるのは事実であるが、そのようなセルの設計には多くの資本が集中する。特に有機電解質では、市販のイオン交換膜が、非常に僅かではあるが、継続的に工業使用することが不可能な安定剤を含有する。

【0007】

J. Amer. Chem. Soc., (1975) 2546 および J. Org. Chem., 61 (1996) 3256 および Electrochim. Acta 42, (1997) 1933 には、アルコキシル官能基を有する炭素原子間 C-C 単結合が酸化的に開裂できる、電気化学的方法が開示されている。

【0008】

DE-A-10043789 は、本発明の優先日には未公開であるが、アルコキシル化ジケトンからのオルトエステルの製造を記載している。

【0009】

しかし、最後の 2 つの引用文献は、これらの方法が共生産電気合成の分野で有用である可能性を示唆している。

【0010】

本発明の課題は、アノード酸化によるアルコキシル化カルボニル化合物の製造とカソード還元による高質な有機化合物の製造とを組合せることを可能にし、これまでの共生産合成の前記欠点を有さず、特に、所望の主生成物を高い収率で得ることのできる共生産電気合成法を提供することである。

【0011】

この課題は、前記方法により解決された。

【0012】

1, 2 - ジ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) エタンまたは 1, 2 - ジ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) プロパンまたは 1, 1, 2, 2 - テトラ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) エタンまたは 1, 1, 2, 2 - テトラ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) プロパン (化合物 I I) を使用するのが特に有利である。この方法で製造される化合物 I は相当のホルムアルデヒドジ (C₁ ~ C₆ - アルキル) アセタールまたはトリ (C₁ ~ C₆ - アルキル) オルトホルメートであり、出発材料がプロパン誘導体である場合は、同様にアセトアルデヒドジ (C₁ ~ C₆ - アルキル) アセタールまたはトリ (C₁ ~ C₆ - アルキル) オルトアセテートである。前記アセタルデヒドおよび酢酸誘導体は同様に 2, 3 - ジ (C₁ ~ C₆ - アルコキシ) ブタンから製造できる。

【0013】

これは、相当の化合物 I I およびメタノールから特にホルムアルデヒドジメチルアセタ

10

20

30

40

50

ール、トリメチルオルトホルメート、アセトアルデヒドジメチルアセタールおよびトリメチルオルトアセテートを得るのに特に簡易な方法である。

【0014】

化合物IおよびIIとして、前記ジアルコキシエタンまたはテトラアルコキシエタンあるいはジテトラアルコキシプロパンまたはテトラアルコキシプロパン誘導体も有用であり、特にR⁴がR⁷と同一の意味を有し、かつR⁵がR⁶と同一の意味を有するものが有利であり、これにより後処理すべき反応混合物中に含まれる化合物の数は可能な限り少なくなる。

【0015】

一般的に、そのアルキル基がR⁸およびR⁹または(R⁵およびR⁶がそれぞれC₁~C₆-アルコキシである限りは)R⁵およびR⁶中のアルキル基と同一の意味を有するアルコールを使用する。

【0016】

有用なカソード減極剤はアノード還元上好適な常用の有機化合物、例えば芳香族炭化水素化合物、活性化オレフィン、カルボニル化合物、芳香族カルボン酸およびその誘導体およびナフタレンまたは環-置換ナフタレン誘導体である。

【0017】

本発明の方法は特に、以下の化合物または化合物のクラスを製造するのに適している；
a) マレイン酸または酸官能基がアルキルエステルの形で存在しているマレイン酸誘導体の、
20
b) フタル酸またはフタル酸誘導体以外のベンゼンモノカルボン酸、ベンゼンジカルボン酸またはベンゼントリカルボン酸あるいは酸官能基がアルキルエステルの形で存在するこれらの化合物の誘導体または芳香核の置換された誘導体の、アセタールの形でホルミル基が存在している相当のモノホルミルベンゼン化合物、ジホルミルベンゼン化合物およびトリホルミルベンゼン化合物への変換、

c) アクリル酸、アルキルアクリレート、アクリルアミドまたはアクリロニトリルまたはそのホモログの、相当のヒドロダイマー生成物への変換；有利なホモログは、一般式V



[式中、

Xは、アルコキシカルボニル、ニトリルまたはカルバミド基であり、

R¹⁰は、C₁~C₆-アルキルである]のものであり、

d) フタル酸、アルキルフタレートまたは芳香核の置換されたこれらの化合物の誘導体の、
30
e) ナフタレンまたは環-置換ナフタレン誘導体の、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンまたは相当の1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン誘導体への変換、

f) ピリジンまたは環-置換ピリジン誘導体の、1,4-ジヒドロピリジンまたは相当の1,4-ジヒドロピリジン誘導体への変換。

【0018】

反応物または生成物中のアルキルエステル基は特にC₁~C₆-アルキルエステル基である。

【0019】

前記出発化合物中の芳香環上の置換に有用な置換基は、不活性で還元困難な基、例えばC₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₆-アルコキシまたはハロゲンである。

【0020】

d) で述べたフタリドまたはフタリド誘導体に関して、これらは特にDE-A 19618

10

20

30

40

50

854に記載される化合物である。

【0021】

前記参考文献では、特に好適な出発化合物を詳細に記載している。

【0022】

電解質中のカソードおよびアノード反応のための出発化合物およびそれにより形成される生成物の相互のモル比は重要でない。

【0023】

一般的に、化合物IおよびIIのアルコール(化合物IV)に対する合計のモル比は、0.1:1~5:1の範囲、有利には0.2:1~2:1の範囲、特に有利には0.3:1~1:1の範囲である。

10

【0024】

電気分解溶液に含まれる電導度塩は、一般的にアルカリ金属、テトラ(C₁~C₆-アルキル)アンモニウムまたはトリ(C₁~C₆-アルキル)ベンジルアンモニウム塩である。有用な対イオンには、スルフェート、ヒドロジェンスルフェート、アルキルスルフェート、アルキルスルホネート、ハライド、ホスフェート、カルボネート、アルキルホスフェート、アルキルカーボネート、ニトレート、アルコキシド、テトラフルオロボレートまたはペルクロレートである。

【0025】

有用な電導度塩には、さらに、前記アニオンから誘導される酸が含まれる。

【0026】

有利であるのは、メチルトリブチルアンモニウムメトスルフェート(MTBS)、メチルトリエチルアンモニウムメトスルフェートまたはメチルトリプロピルメチルアンモニウムメトスルフェートである。

20

【0027】

電気分解溶液には、常用の補助溶剤が含まれる。これらには有機化学で一般的な高い酸化電位を有する不活性溶剤が含まれる。例えばジメチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートである。

【0028】

本発明の方法は、任意の常用の未分割電解セルタイプで実施できる。未分割のフローセルを使用して連続法で操作するのが好ましい。例えばDE-A-19533773に記載される一連の連結した積み重ね電極を有する積み重ねプレートセルが特に好適である。

30

【0029】

方法で使用する電流密度は、1~1000 mA/cm²の範囲であり、有利に10~100 mA/cm²の範囲である。温度は一般的に-20~60、有利には0~60の範囲である。方法は一般的に周囲圧力で実施される。高温で処理しなければならない場合、出発化合物または補助溶剤の沸騰を回避するため、高圧にするのが有利である。

【0030】

有用なアノード材料には、例えば貴金属、例えば白金または金属酸化物、例えば酸化ルテニウムまたは酸化クロムまたはRuO_x、TiO_xタイプの混合酸化物が含まれる。グラファイトまたは石炭の電極が有利である。

40

【0031】

有用なカソード材料には、例えば鉄、スチール、ステンレススチール、ニッケルまたは貴金属、例えば白金およびグラファイトまたは石炭材料が含まれる。アノードおよびカソードとしてグラファイトを使用する系およびアノードとしてグラファイトおよびカソードとしてニッケル、ステンレススチールまたは一般のスチールを使用する系が有利である。

【0032】

反応終了後、電解質溶液を一般的な分離方法で後処理する。このために、電気分解溶液を一般的にまず蒸留し、各成分を異なるフラクションの形で別々に取得する。さらに例えば結晶化、蒸留またはクロマトグラフィーで精製を行う。

50

【0033】

未分割セル中で、種々の有機化合物をカソードで製造しながら、化合物IのIIへのアノード酸化を良好な収率で為し得ることは、化合物Iであるアセタールおよびオルトエステル自体が反応性の化合物であることから、予測し得ないことである。

【0034】

例1

未分割のセルは11個の環状ディスク電極を有し、それぞれ表面積が約 140 cm^2 であり、外径は 14 cm であり、積み重ねの形式で配列されている。スペーサーを使用して、ディスクの間を約 1 mm 開け、環状ディスクの間には10個の間隙ができる。電極材料はグラファイトである。内部の 0.5 cm 厚のディスクは、電気分解条件下に、二極式で接続されている。最上段の電極はグラファイトプランジャーおよび表面ディスクによりアノードに接続される。最下段の電極は、電解質セルのベースプレートを通じてカソードに接続される。電解質はベースプレートの中央孔を經由してセル中に流れ、間隙の間に分配され、最上段の電極を越えてセルから除かれる。セルは電解質が再循環され、加熱されるかまたは冷却されるループ装置の一部である。

10

【0035】

テトラメトキシエタン 975 g 、ジメチルマレアート 936 g 、メチルトリブチルアンモニウムメトスルフェートの 60% メタノール溶液 170 g およびメタノール 419 g を 3 A の電流強さで電気分解した。電気分解の間、電流強さは 2.5 A に低下し、間隙あたりの電荷は 5 V から 6 V に増加した。

20

【0036】

全体でジメチルマレアートの変換が 95% に達するまで電気分解を継続した。温度： 38 、ポンプ速度 183 l/h 。

【0037】

電気分解流出液は、メチルブタンテトラカルボキシレート 24.4% 、トリメチルオルトホルメート 14.2% 、テトラメトキシエタン 25.6% およびジメチルマレアート 1.7% を含有した。オルトエステル形成の選択性は 82% であった。電解質流出液の組成は、ガスクロマトグラフィーで測定され、面積パーセントで記載される(GC面積%)。

【0038】

ジメチルマレアートを基礎とする電流効率は 80% であった。副生成物には、ジメチルサクシネートおよびジメチル2-メトキシサクシネート(合計： 11%)が含まれた。

30

【0039】

例2

例1のセルを使用し、間隙の数を7とする。

【0040】

テトラメトキシメタン 1062 g 、メチルベンゾエート 303 g 、 60% メチルトリブチルアンモニウムメトスルフェート溶液 225 g およびメタノール 910 g を 3 A で電気分解した。間隙あたりの電圧を 5 V に保持し、温度は 30 、ポンプ速度は 190 l/h であった。電気分解終了後、トリメトキシメタン $10.0\text{ GC面積}\%$ およびベンズアルデヒドジメチルアセタール $13.2\text{ 面積}\%$ が電解質中に形成され；テトラメトキシエタンは 42.5% から $25.6\text{ GC面積}\%$ まで分解され、メチルベンゾエートは 95% を上回って変換され、 $0.4\text{ GC面積}\%$ まで低下した。電解質中の低沸点副生成物としては、 $2.2\text{ GC面積}\%$ のメチルホルメートを含有した。

40

【0041】

例3

例2のセルを使用した。

【0042】

テトラメトキシメタン 1200 g 、ジメチル o -フタレート 776 g 、メタノール 385 g 中の 60% メチルトリブチルアンモニウムメトスルフェート溶液 166 g を、 2.6 A で電気分解した。間隙あたりの電圧は、 $5.1\sim 5.3\text{ V}$ に保持され、温度は 30 および

50

ポンプ速度は170 l/hであった。変換率をGCでモニターした。理論上の電流量の120%に相当する2.4 Fの後に、テトラメトキシメタン変換率は66%、トリメトキシメタン28.4%が溶液に形成され、ジメチルオ-フタレート変換率は88%であり、これは90%の選択性でフタリドへ変換された。

【0043】

例4

セルおよびセル回路は例1と同様の構造を有した；直径が65 mmで、表面積が31.6 cm²である11個の電極が10個の間隙を形成する。

【0044】

テトラメトキシメタン229 g、ペンテンニトリル229 gおよびメタノール114 g中の60%メチルトリブチルアンモニウムメトスルフェート溶液28.8 gを25 l/hの速度で23で循環させ、初期電流強さは1 Aであった。セル電圧を50 Vより下に保ち、最終電流強さは0.55 Aであった。

【0045】

10時間後に電気分解を停止し、その際、テトラメトキシエタンの64%およびペンテンニトリルの76%が変換された。トリメチルオルトホルメート、メチルホルメートおよびホルムアルデヒドジメチルアセタールがアノードで、1:0.17:0.1の割合で形成された。カソードでの主生成物は、3.4-ジエチルアジポニトリル、ペンタンニトリルおよび3-メトキシペンタンニトリルであり、割合は1:0.3:0.8であった。蒸留処理により、ペンテンニトリルのヒドロ二量体化生成物、すなわち3.4-ジエチルアジポニトリルが97%の純度で得られた。

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ヘルマン ピュッター
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ハールター シュトラーセ 1アー
- (72)発明者 アンドレアス フィッシャー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ダウナー シュトラーセ 27

審査官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開昭57-188684(JP,A)
特開昭57-188685(JP,A)
特開平03-190838(JP,A)
特表平08-504001(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25B 1/00-15/08
C07C 43/10,43/315