

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819439.7

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329556C

[22] 申请日 2001.11.22 [21] 申请号 01819439.7

[30] 优先权

[32] 2000.11.24 [33] DE [31] 10058304.0

[86] 国际申请 PCT/EP2001/013587 2001.11.22

[87] 国际公布 WO2002/042524 德 2002.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.23

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·普特尔 A·费歇尔

[56] 参考文献

CN1058302C 2000.11.8

DE3000243A1 1981.7.9

CN1270588A 2000.10.18

审查员 李春竹

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

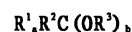
权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

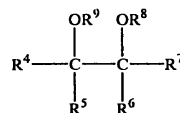
通过阳极氧化反应方法并利用阴极有机合成
共反应生产烷氧基化羰基化合物的方法

[57] 摘要

生产通式 I 的烷氧基化羰基化合物(化合物 I)的方法;该化合物 I 由通式 II 的偕烷氧基化合物(化合物 II)的阳极氧化反应得到;该阳极氧化反应在 C₁-C₆烷基醇(化合物 III)的存在下进行;使用了常用的有机化合物(化合物 IV)作为阴极去极化剂;阴极氧化反应和阳极还原反应在未隔开的电解池中 C₁-C₆烷基醇的存在下进行;其中,通式 I 中 R¹和 R²代表氢或 C₁-C₆烷基, R³各自独立地代表 C₁-C₆烷基, a 为 0 或 1, b 为 2 或 3, 并且 a 与 b 之和必须为 3;通式 II 中 R⁴、R⁵、R⁶和 R⁷代表氢或 C₁-C₆烷基, R⁵和 R⁶代表 C₁-C₆烷基或 C₁-C₆烷氧基。 R¹R²C(OR³)_b I



I



II

1. 制备甲醛缩二(C₁至C₆烷基)醇、原甲酸三(C₁至C₆烷基)酯、乙醛缩二(C₁至C₆烷基)醇或原乙酸三(C₁至C₆烷基)酯的方法,该方法是在C₁至C₆烷基醇的存在下,使用适用于电化学还原反应、常用的有机化合物作为阴极去极化剂,通过阳极氧化相应的1,2-二(C₁至C₆烷氧基)乙烷或1,2-二(C₁至C₆烷氧基)丙烷、1,1,2,2-四(C₁至C₆烷氧基)乙烷或1,1,2,2-四(C₁至C₆烷氧基)丙烷或2,3-二(C₁至C₆烷氧基)丁烷而进行的,且阳极氧化反应和阴极还原反应在未隔开的电解池中、在C₁至C₆烷基醇的存在下进行。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述甲醛缩二(C₁至C₆烷基)醇、原甲酸三(C₁至C₆烷基)酯、乙醛缩二(C₁至C₆烷基)醇或原乙酸三(C₁至C₆烷基)酯以这些化合物的混合物的形式形成。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述甲醛缩二(C₁至C₆烷基)醇为甲醛缩二甲醇。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述原甲酸三(C₁至C₆烷基)酯为原甲酸三甲酯。

5. 根据权利要求1至4中任一项的方法,其中所述作为阴极去极化剂的化合物:芳香烃化合物、活化烯烃、芳香羧酸及其衍生物、羰基化合物、亚胺、杂环、马来酸或马来酸衍生物、萘或核位取代萘的衍生物。

6. 根据权利要求5的方法,其中阴极去极化是以下转化中之一:

a) 由马来酸或马来酸衍生物,其中酸官能团的形式为烷基酯,通过加氢二聚化反应转化为丁烷四羧酸四烷基酯

b) 由除邻苯二甲酸或邻苯二甲酸衍生物外的苯单-、二-、或三羧酸或苯单-、二-、或三羧酸衍生物,其中酸官能团的形式为烷基酯,或芳香核取代的衍生物,转化为对应的单-、二-、和三甲酰基苯化合物,其中酰基团以缩醛的形式存在;

c) 由丙烯酸、丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺或丙烯腈或此类化合物的同系物转化为对应的加氢二聚化反应产物;

d) 由邻苯二甲酸、 γ 邻苯二甲酸烷基酯或此类化合物的芳香核取代的衍生物转化为 2-苯并[c]呋喃酮或芳香核取代 2-苯并[c]呋喃酮衍生物、环己烷基-或环己烯基-1,2-二羧酸、环己烷基-或环己烯基-1,2-二羧酸二烷基酯或对应于苯二甲酸的芳香核取代的衍生物的取代模式的、在环己烷基或环己烯基环上取代的衍生物;

e) 由萘或核取代萘衍生物得到 1,2,3,4-四氢萘或对应的 1,2,3,4-四氢萘衍生物

f) 由吡啶或核取代吡啶衍生物得到 1,4-二氢吡啶或对应的 1,4-二氢吡啶衍生物。

7. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的方法,该方法在层叠板电解池中用串连的层叠电极实施。

8. 根据权利要求 5 的方法,该方法在层叠板电解池中用串连的层叠电极实施。

9. 根据权利要求 6 的方法,该方法在层叠板电解池中用串连的层叠电极实施。

通过阳极氧化反应方法并利用阴极有机合成 共反应生产烷氧基化羰基化合物的方法

本发明涉及制备通式 I 的烷氧基化羰基化合物（化合物 I）的方法，其中化合物 I 为：



其中：

R^1 和 R^2 各自为氢或 C_1-C_6 烷基，

R^3 各自独立地为 C_1-C_6 烷基，

a 为 0 或 1 且

b 为 2 或 3，

且 a 与 b 之和必须为 3；

该化合物 I 由通式 II 的双烷氧基化合物（化合物 II）的阳极氧化反应得到；其中化合物 II 为：



其中

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自为氢或 C_1-C_6 烷基，且

R^5 和 R^6 各自为 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基。

该阳极氧化反应在 C_1-C_6 烷基醇（化合物 III）的存在下进行，包括使用含常用的、适用于电化学还原反应的有机化合物（化合物 IV）的阴极去极化剂进行反应，并使阳极氧化反应和阴极还原反应在未隔开的电解池中，在 C_1-C_6 烷基醇的存在下进行。

由于其特别高的能量效率，通过同时利用阴极反应和阳极反应制备有

机化合物已经成为深入研究工作的焦点（参看《有机电化学》(Organic Electrochemistry)第三版第 35 章，M. M. Baizer 著，H. Lund 和 M. M. Baizer 编，1991 年纽约 Marcel Dekker 出版）。

尽管已有科学文献（参看《电化学》(Electrochemistry)第 67 卷 1999 年 1 月第 4 至 10 页，Nonaka 和 Li 著）指出原则上存在许多共生产的可能，在科学文献中仅能发现少数几个真正的工业实例，而且经常是特例。

除少数几种混合物（参看 DE-A-19618854）外，有人已经确认共生产电合成是与实际上排除了其大规模工业应用的可能性的技术缺陷相联系的。这种技术缺陷特别包括，所产生的反应混合物难以分离，以及反应物和生成物在各自的反电极上发生化学反应。由此，当反应在不隔开的电解池中进行时，所希望的有价值的产物的产率大幅度下降。使用隔开的电解池的确可以避免这些缺陷，但如此设计的电解池是需要非常大量的资本的。特别对于有机电解质，商品化的离子交换膜仅具有非常有限的稳定性，而这排除了其连续工业使用的可能性。

《美国化学会志》(J. Amer. Chem. Soc.) 1975 年第 2546 页和《有机化学杂志》(J. Org. Chem.)第 61 卷第 3256 页（1996 年）以及《电化学杂志》(Electrochim. Acta)第 42 卷第 1933 页（1997 年）公开了通过氧化反应可使各自带有烷氧基官能团的碳原子之间的 C-C 单键断开的电化学方法。

在本发明的优先日期前尚未公开的 DE-A-1043789 描述了源于烷氧基化二酮的原酸酯的生产。

但是，上面引用的两份参考文献都没有建议这些生产过程在共生产电合成领域可能有用。

本发明的目的在于提供结合了通过阳极氧化反应制备烷氧基化羰基化合物和通过阴极还原反应制备高附加值有机化合物的共生产电合成方法，该方法没有常见的共生产方法的上述缺陷，并且，特别地，以高产率产生了所希望的有价值的产物。

我们发现这一目的可以通过以下描述的方法实现。

使用 1,2-二(C₁-C₆ 烷氧基)乙烷或 1,2-二(C₁-C₆ 烷氧基)丙烷或

1, 1, 2, 2-四(C₁-C₆烷氧基)乙烷或1, 1, 2, 2-四(C₁-C₆烷氧基)丙烷(化合物 II)是特别有益的。经该方法产生的化合物 I 为对应的甲醛缩二(C₁-C₆烷基)醇或原甲酸三(C₁-C₆烷基)酯, 以及(当丙烷衍生物被用作起始原料时)乙醛缩二(C₁-C₆烷基)醇或原乙酸三(C₁-C₆烷基)酯。上述乙醛和乙酸衍生物也可由 2, 3-二(C₁-C₆烷氧基)丁烷制备。

这是一种由对应的化合物 II 和甲醇得到甲醛缩二甲醇、原甲酸三甲酯、乙醛缩二甲醇、原乙酸三甲酯的特别简单的方法。

除了上述二-或四-烷氧基乙烷或-丙烷衍生物, 有用的化合物 I 和 II 特别包括 R⁴与 R⁷的意义相同且 R⁵与 R⁶的意义相同的化合物, 从而使反应混合物中需要进行后处理的化合物的数量可以被减至最小。

一般使用烷基与 R⁸和 R⁹或(如果 R⁵和 R⁶各自为 C₁-C₆烷氧基的话) R⁵和 R⁶中的烷基的意义相同的醇。

有用的阴极去极化剂是常用的适用于阳极还原反应的有机化合物, 例如芳香烃化合物、活化烯烃、羰基化合物、芳香羧酸及其衍生物, 以及萘或环上取代的萘衍生物、亚胺、杂环、马来酸及其衍生物、吡啶或其环取代衍生物。

本发明的方法在制备以下化合物或化合物类中特别有用:

a) 由马来酸或马来酸衍生物(其中酸官能团的形式为烷基酯), 通过加氢二聚化反应, 得到丁烷四羧酸四烷基酯,

b) 由除邻苯二甲酸或邻苯二甲酸衍生物外的苯单-、二-、或三羧酸或苯单-、二-、或三羧酸衍生物(其中酸官能团的形式为烷基酯)或芳香环取代衍生物, 得到对应的单-、二-、和三甲酰基苯化合物(其中酰基团以缩醛的形式存在),

c) 由丙烯酸、丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺或丙烯腈或其同系物得到对应的加氢二聚化反应产物; 其中优选的同系物符合通式 V,



其中 X 是烷氧羰基、腈或脲基团, 并且 R¹⁰是 C₁-C₆烷基,

d) 由邻苯二甲酸、邻苯二甲酸烷基酯或其芳香环取代衍生物, 得到 2-

苯并[c]呋喃酮或环取代 2-苯并[c]呋喃酮衍生物、环己烷基-或环己烯基-1,2-二羧酸、环己烷基-或环己烯基-1,2-二羧酸二烷基酯或对应于邻苯二甲酸的芳香环取代衍生物的取代模式的、在环己烷基或环己烯基环上取代的衍生物。

e) 由萘或环取代萘衍生物, 得到 1,2,3,4-四氢萘或对应的 1,2,3,4-四氢萘衍生物,

f) 由吡啶或环取代吡啶衍生物, 得到 1,4-二氢吡啶或对应的 1,4-二氢吡啶衍生物,

特别地, 反应物或产物中的烷基酯基团是 C_1-C_6 烷基酯基团。

在上述起始化合物中的芳香环取代中有用的取代基包括惰性的、不易还原的基团, 例如 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_6 烷氧基或卤素。

d) 中提及的 2-苯并[c]呋喃酮或 2-苯并[c]呋喃酮衍生物是特别在 DE-A-19618854 中描述的化合物。

所述参考文献也提供了对特别适用的起始化合物的更详细的描述。

阴极和阳极反应的起始化合物以及由此形成的在电解液中的产物的相互之间的摩尔比是不重要的。

化合物 I 和 II 的总量与醇(化合物 IV)的摩尔比一般应在 0.1:1 至 5:1 的范围中, 优选在 0.2:1 至 2:1 的范围中, 特别优选在 0.3:1 至 1:1 的范围中。

电解溶液中所含的导电盐一般为碱金属、四(C_1-C_6 烷基)铵或三(C_1-C_6 烷基)苄铵的盐。有用的反离子包括硫酸根、硫酸氢根、烷基硫酸根、烷基磺酸根、卤素、磷酸根、碳酸根、烷基磷酸根、烷基碳酸根、硝酸根、醇盐、四氟硼酸根或高氯酸根。

有用的导电盐还包括由上述阴离子衍生而得的酸。

优选甲基硫酸甲基三丁基铵(MTBS)、甲基硫酸甲基三乙基铵或甲基硫酸甲基三丙基甲基铵。

电解溶液可以包括常用的共溶剂。这些共溶剂是有机化学中常用的、具有高氧化电势的惰性溶剂, 其例子包括碳酸二甲酯和碳酸亚丙基酯。

本发明的方法可以在任何类型的未隔开的电解池中实施。优选使用未

本发明的方法可以在任何类型的未隔开的电解池中实施。优选使用未隔开的流通池进行连续操作。特别适用的是例如 DE-A-19533773 中描述的、具有串连的层叠电极的层叠板池。

该方法中电流密度一般在 1 至 1000 mA/cm² 的范围内, 优选在 10 至 100 mA/cm² 的范围内。温度一般在 -20 至 60℃ 的范围内, 优选在 0 至 60℃ 的范围内。该方法一般在大气压强下实施。为了避免起始化合物和共溶剂的沸腾, 优选将更高的压强留待使用更高的温度时来用。

可用的阳极材料包括例如贵金属(例如铂)或金属氧化物(例如钨或铬的氧化物)或 RuO_xTiO_x 型的混合氧化物。优选石墨或碳精电极。

有用的阴极材料包括例如铁、钢、不锈钢、镍或贵金属(例如铂)以及石墨或碳素材料。优选以石墨为阳极和阴极和以石墨为阳极、以镍、不锈钢或普通钢为阴极的体系。

反应结束后, 电解液溶液以一般分离方法进行后处理。为此, 一般首先将电解溶液蒸馏, 各化合物以不同馏分的形式分别得到。可以通过例如结晶、蒸馏或层析实施进一步的提纯。

出乎意料的是, 由于化合物 I (缩醛和原酸酯) 本身是活性的化合物, 在未隔开的电解池中, 在多种有机化合物的阴极生产的存在下, 化合物 II 经阳极氧化生成化合物 I 的反应以优良的产率完成。

实施例 1

未隔开的电解池具有 11 个环形圆盘电极, 每个电极表面积约为 140 cm², 外径 14 cm, 电极层叠排列成一叠。用隔离物将圆盘隔开间距约 1 mm, 因此环形圆盘间有 10 个缝隙。电极材料为石墨。在电解过程中, 处于内部的厚 0.5 cm 的圆盘以双极串联的形式连接。最上面的电极依靠石墨插棒和表面圆盘作为阳极连接。最下面的电极通过电解池的底盘作为阴极而连接。电解液从底盘的中间孔流入电解池, 随即分布于缝隙中, 并从最上面的电极的上方离开电解池。该池是将电解液循环、加热和冷却的环路设备的一部分。

将 975 g 四甲氧基乙烷、936 g 马来酸二甲酯、170 g 60% 甲基硫酸甲

基三丁基铵的甲醇溶液和 419 g 甲醇在 3 A 电流强度电解。在电解的过程中，将电流强度减少至 2.5 A 并将每一缝隙的电压由 5 V 升至 6 V。

总之，继续电解至马来酸二甲酯的转化率为 95%。温度：38℃，泵唧速度：183 升/小时。

电解排出液含有 24.4% 丁烷四羧酸甲酯、14.2% 原甲酸三甲酯、25.6% 四甲氧基乙烷和 1.7% 马来酸二甲酯。原酸酯生成的选择性为 82%。电解排出液的组成用气相色谱法测定，并以面积百分率（GC 面积%）报告。

基于马来酸二甲酯的电流产率为 80%。副产物包括丁二酸二甲酯和 2-甲氧基丁二酸二甲酯（共 11%）。

实施例 2

使用实施例 1 中的电解池，缝隙数为 7。

将 1062 g 四甲氧基乙烷、303 g 苯甲酸甲酯、225 g 60% 甲基硫酸甲基三丁基铵溶液和 910 g 甲醇以 3 A 电流电解。每一缝隙的电压被保持在 5 V 以下，温度为 30℃，泵唧速度为 109 升/小时。电解结束后，电解液中形成了 10.0 GC 面积%的三甲氧基甲烷和 13.2 GC 面积%的苯甲醛缩二甲醇；四甲氧基乙烷被由 42.5% 降解为 25.6 GC 面积%，多于 95% 的苯甲酸甲酯被转化，从而使苯甲酸甲酯的面积减至 0.4 GC 面积%。低沸点副产物包括甲酸甲酯，在电解质中对应于 2.2 GC 面积%。

实施例 3

使用实施例 2 中的电解池。

将 1200 g 四甲氧基甲烷、776 g 邻苯二甲酸二甲酯、溶于 385 g 甲醇的 166 g 60% 甲基硫酸甲基三丁基铵溶液用 2.6 A 电流电解。每一缝隙的电压被保持在 5.1-5.3 V，温度为 30℃，泵唧速度为 170 升/小时。使用 GC 监测转化过程。2.4F（对应于理论电量的 120%）后，四甲氧基甲烷转化率为 66%，溶液中形成了 28.4% 三甲氧基甲烷，邻苯二甲酸二甲酯转化率为 88%，并被以 90% 的选择性转化为 2-苯并[c]呋喃酮。

实施例 4

电解池和电解池环路的构造与实施例 1 类似, 11 个 65 mm 直径、表面积 31.6 cm^2 的电极形成 10 个缝隙。

将 229 g 四甲氧基乙烷、229 g 戊烯腈和溶于 114 g 甲醇的 28.8 g 60% 甲基硫酸甲基三丁基铵溶液, 以 25 升/小时的速率在 23°C 下循环, 且起始电流强度为 1 A。电解池电压被维持在 50 V 以下, 且最终电流强度为 0.55 A。

10 小时后停止电解, 此时, 64% 四甲氧基乙烷和 76% 戊烯腈已被转化。在阳极处以 1: 0.17: 0.1 的比例形成了原甲酸三甲酯、甲酸甲酯和甲醛缩二甲醇。阴极处的主要产物为 3, 4-二乙基己二腈、戊腈和 3-甲氧基戊腈, 其比例为 1: 0.3: 0.8。经蒸馏后处理得到戊烯腈的加氢二聚化产物, 即 3, 4-二乙基己二腈, 其纯度为 97%。