

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for elektrokjemisk fremstilling av 2-arylhydrokinoner fra 2-arylfenoler.

Nærmere bestemt angår oppfinnelsen kjemisk oksydasjon av 2-arylfenoler utført i en elektrokjemisk celle i hvilken de ovennevnte forbindelser overføres ved anoden til 2-aryl-benzokinoner som deretter reduseres til 2-arylhydrokinoner ved katoden.

De således erholdte arylhydrokinoner er interessante mellomprodukter for syntese av produkter som anvendes i industrien. Spesielt benyttes fenylhydrokinon industrielt som en monomer for syntese av flytende-krystall-polymerer (US patentskrifter nr. 4.159.365, 4.447.593 og 4.600.765) og dessuten som en bestanddel av fotografiske fremkallere.

Fremstilling av 2-arylhydrokinoner ut fra de tilsvarende aromatiske aminer, via diazosalt, ved arylering av benzokinon og påfølgende reduksjon av det derved erholdte arylbenzokinon til den ønskede forbindelse, er kjent (J.O.C., 1977, side 4071).

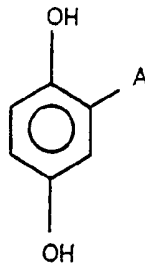
En slik type fremgangsmåte er besværlig, når den skal utnytted industrielt, som følge av det store antall trinn som er nødvendige. Dessuten gjør den bruk av potensielt kreftfremkallende forbindelser, som f.eks. aromatiske aminer.

Muligheten for å oksydere 2-arylfenoler til arylbenzokinoner med hydrogenperoxyd i nærvær av ruthenium (Tetr. Lett., 1983, side 5249) med mulighet for å danne arylhydrokinonet ved reduksjon av kinon, er likeledes kjent. Utbyttet som er oppgitt for 2-fenylkinon, er imidlertid lavt (20%).

Det har nu vist seg at 2-arylhydrokinoner kan fåes i høyt utbytte og med høy omdannelseshastighet samt med en høy grad av renhet når man starter med 2-arylfenoler med henholdsvis formel (I) og formel (II) nedenfor og gjør bruk av en elektrokjemisk oksydasjon som utføres i en vandig oppløsning inneholdende en sterk, ikke-oxiderende mineralsyre, fortrinnsvis i nærvær av et organisk oppløsningsmiddel, ved en temperatur i området fra 10 til 100°C.

Med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det således en fremgangsmåte for elektrokjemisk fremstilling av 2-arylhydrokinoner med formel (I):

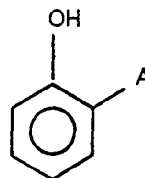
5



(I)

ved at en 2-arylfenol med formel (II):

10



(II)

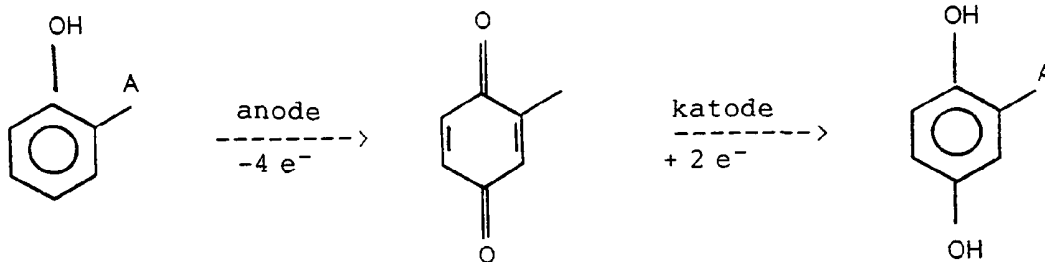
15

hvor A er fenyl, eventuelt substituert med lavere alkyl, halogen eller fenyl, underkastes elektrokjemisk oxydasjon i en vandig oppløsning inneholdende en sterk, ikke-oxyderende mineralsyre, eventuelt også i nærvær av et alkalimetallsalt av den sterke mineralsyre, ved en temperatur i området fra 10 til 100°C. Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at den elektrokjemiske oxydasjon utføres i nærvær av et dipolart, aprotisk oppløsningsmiddel og ved at det benyttes en strømtetthet på opp til 1000 mA/cm².

25

Fremstillingen av 2-arylhydrokinoner ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skjer i henhold til det følgende reaksjonsskjema:

30



35

(II) (ligning 1) (III) (ligning 2) (I)

hvor symbolet A har den ovenfor angitte betydning.

I den ovenstående formel (II) betegner A et C₆-C₁₂-arylradikal som eventuelt inneholder substituenten be-

stående av grupper som er inerte under reaksjonsbetingelsene. Særlig gode resultater oppnås ved bruk av forbindelser med formel (II) hvor A er et fenylradikal (2-fenylfenol), et nafthylradikal (2-nafthylfenol), et difenylradikal (2-difenylfenol), evetuelte substituert med én eller flere lavere alkylder, halogenatomer, osv.

Fremgangsmåten kan utføres kontinuerlig eller satsvis, og den kan dessuten også utføres i fravær av oppløsningsmidler. I henhold til en praktisk, foretrukken utførelsesform utføres fremgangsmåten i en organisk bærer, som er et oppløsningsmiddel for forbindelsen med formel (II). Acetonitril, dimethylformamid og generelt dipolare aprotiske oppløsningsmidler og blandinger av slike har vist seg å være effektive oppløsningsmidler.

Konsentrasjonen av forbindelsen (II) kan være i området fra 0,1 til 20 vekt% og er fortrinnsvis fra 0,5 til 10 vekt%, uten at disse verdier på noen måte er av avgjørende betydning.

Reaksjonen utføres fortrinnsvis som en ett-trinns fremgangsmåte i en elektrokjemisk celle med et enkelt kammer. Alternativt kan fremgangsmåten utføres i en konvensjonell celle som er inndelt i to kammere, f.eks. ved hjelp av en kationisk membran av typen "Nafion", idet man går frem på en slik måte at den anodiske reaksjon og den katodiske reaksjon (ligninger 1 og 2) finner sted samtidig i de to celle-kammere.

Det benyttes anoder bestående av grafitt eller PbO₂, idet sistnevnte fortrinnsvis er avsatt galvanisk f.eks. på grafitt, på bly eller blylegeringer eller på titan og andre ventilmetaller.

Disse anoder kan fremstilles i det vesentlige etter konvensjonelle metoder.

Katodematerialet som benyttes, er ikke av avgjørende betydning, og det kan velges blant de materialer som er i stand til å tåle prosessbetingelsene, som f.eks. Pt, grafitt, Pb og Pb-legeringer, rustfritt stål, Ni og nikkellegeringer og Cu og kobberlegeringer.

Når fremgangsmåten utføres i en celle med ett kammer, anbefales det å holde konsentrasjonen av 2-arylbenzokinon så lav som mulig i elektrolysesystemet, idet det f.eks. benyttes

en egnet utformning av cellen med en katodeoverflate som er lik eller større enn anodeoverflaten og/eller man maksimerer massetransportbetingelsene.

Under oxydasjonsreaksjonen benyttes strømtettheter i området fra 5 mA/cm² til 1000 mA/cm².

Verdiene for strømtettheten velges fortrinnsvis i området fra 20 til 500 mA/cm², idet de nedre verdier naturligvis bare representerer verdier hvor drift vil være mulig.

Utbyttene som kan oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er av størrelsesordenen 90% og høyere.

Den nødvendige mengde elektrisk ladning er minst lik den støkiometriske verdi 4 F/mol omdannet produkt (II). Normalt er verdiene i området fra 4 til 12 F/mol omdannet produkt (II), avhengig av driftsbetingelsene (cellens geometri, nærvær eller fravær og type av oppløsningsmiddel, temperatur, omring, osv.).

Som nevnt ovenfor finner reaksjonen sted i nærvær av en sterk mineralsyre (også i en blanding med et alkalimetallsalt derav, valgt blant natriumsaltene, kaliumsaltene, lithiumsaltene, osv.).

En slik syre velges fortrinnsvis blant svovelsyre og fosforsyre. Syren må ikke på noen måte forstyrre oxydasjonen av 2-arylfenol (II). Den benyttes dessuten som en vandig oppløsning.

Konsentrasjonen, uttrykt i volumdeler syre pr. volumdel av den vandige oppløsning (v/v), er i området fra 1% til 10%.

Som ovenfor angitt utføres fremgangsmåten fortrinnsvis i nærvær av et egnet organisk oppløsningsmiddel. Alternativt kan den også utføres i fravær av et slikt oppløsningsmiddel, forutsatt at substratet smelter i det ovenfor angitte temperaturområde.

Volumforholdet mellom den sure, vandige fase og det organiske oppløsningsmiddel kan variere innenfor vide grenser, f.eks. mellom 0,05 og 10 v/v.

Temperaturen ved hvilken oxydasjonsreaksjonen utføres, er i området fra 10 til 100°C, fortrinnsvis i området fra 15 til 70°C.

Konsentrasjonen av forbindelse (II) i reaksjonsblan-

dingen kan ligge innenfor et bredt område, f.eks. i området fra 0,1 til 20 vekt%, fortrinnsvis fra 0,5 til 10 vekt%.

Det er også mulig å utføre fremgangsmåten under betingelser hvor de ovennevnte parametere holdes mer konstante, ved at man gradvis tilsetter forbindelsen (II) under reaksjonsforløpet.

Etter endt oksydasjon kan reaksjonsblandingen behandles i henhold til kjente metoder. Eksempelvis kan den ekstraheres med et oppløsningsmiddel som er blandbart med vann (f.eks. methylenklorid eller et hydrocarbon). Denne ekstrakt kan reduseres med et egnet reduksjonsmiddel (f.eks. natrium-methabisulfitt i vann eller SO_2) for å overføre til det ønskede reaksjonsprodukt (I) eventuelle spor av forbindelse (III) som fortsatt kan være tilstede etter avsluttet elektrolyse.

Produktet kan så utvinnes i henhold til kjent teknikk, f.eks. ved fraksjonert destillasjon under redusert trykk, ved krystallisering eller ved søylekromatografering.

2-arylfenolforbindelsene (II) er i seg selv kjente forbindelser og/eller forbindelser som kan fremstilles i henhold til kjente metoder. Enkelte av dem fåes også i handelen (2-fenylfenol).

Eksempel 1

I en elektrokjemisk celle med ett enkelt kammer, inneholdende en sentral anode av PbO_2 (elektroavsatt på en titanrist) med et overflateareal på 32 cm^2 og to katoder bestående av en nikkelrist (med et katodisk overflateareal på 60 cm^2) innføres 3,38 g 2-fenylfenol, 120 ml acetonitril og 50 ml av en vandig oppløsning inneholdende svovelsyre i en konsentrasjon av 5% (v/v).

Elektrolysen utføres under tilførsel av en konstant strøm på 800 mA ved en termostatregulert temperatur på 50°C og under omrøring med en magnetisk drevet rører. Elektrolysetiden er 5 timer og 25 minutter.

Reaksjonsblandingen ekstraheres med ethylether, hvor-etter det foretaes vaskning med vann, deretter vaskning to ganger med en vandig oppløsning av natriummetabisulfitt og deretter tørring over vannfritt natriumsulfat.

Etter avdampning av oppløsningsmidlet utvinnes 3,83 g

av et fast produkt som hovedsakelig utgjøres av fenylhydrokinon. Ved krystallisering fra en blanding av toluen og hexan (70:30) fåes 3,07 g fenylhydrokinon. Utbyttet av krystallisert produkt, beregnet på mengden av omsatt 2-fenylfenol, er på
5 83%.

Eksempel 2

I den i eksempel 1 beskrevne elektrokjemiske celle innføres 4,2 g 2-fenylfenol, 120 ml acetonitril og 50 ml av en
10 vandig, 5% oppløsning av svovelsyre.

Elektrolysen utføres med konstant strømstyrke på 3,2 A i 85 minutter ved temperatur 50°C.

Reaksjonsblandingen ekstraheres, og ekstrakten vaskes og tørres på samme måte som i eksempel 1, hvoretter den separeres i en kromatograferingssøyle ved bruk av et elueringsmiddel bestående av 60% hexan og 40% ethylether. Det erholdes
15 0,43 g 2-fenylfenol og 3,27 g fenylhydrokinon.

Utbyttet av fenylhydrokinon, beregnet på mengden av omsatt 2-fenylfenol, er på 79,3%. Forsøket ble gjentatt med
20 tilsetning av 12,2 g 2-fenylfenol fordelt på 4 suksessive porsjoner.

Det ble oppnådd et totalt utbytte på 79%, beregnet på mengden av omsatt 2-fenylfenol.

25 Eksempel 3

I den elektrokjemiske celle beskrevet i eksempel 1 innføres 3,75 g av 2-fenylfenol, 120 ml acetonitril og 50 ml av en 5% vandig oppløsning av svovelsyre.

30 Elektrolysen utføres under de samme betingelser som i eksempel 1, men ved 15°C og i 6 timer og 40 minutter.

Reaksjonsblandingen opparbeides og separeres på samme måte som i eksempel 2. Det fåes 227 mg utgangsmateriale og 2,60 g fenylhydrokinon, svarende til et utbytte på 67,4%.

35 Eksempel 4 (Sammenligningseksempel)

I den elektrokjemiske enkeltkammercelle som er beskrevet i eksempel 1, innføres 3,6 g 2-fenylfenol og 160 ml av en 5% (v/v) vandig oppløsning av svovelsyre.

Elektrolysen utføres ved 70°C under sterkt omrøring,

slik at det oppnåes en emulsjon mellom det organiske substrat og den vandige fase. En konstant strøm på 800 mA tilføres i 8 timer og 20 minutter.

Reaksjonsblandingen blir deretter opparbeidet og separert som beskrevet i eksempel 2. Det fåes 0,70 g utgangsmateriale og 0,63 g fenylhydrokinon, svarende til et utbytte på 20%, beregnet på mengden av avsatt 2-fenylfenol.

Eksempel 5

I en elektrokjemisk celle med ett kammer, inneholdende en sentral anode av PbO_2 (elektroavsatt på en titanrist) med et overflateareal på 32 cm^2 og to katoder bestående av en nikkelrist (med et katodisk overflateareal på 16 cm^2) innføres 3 g 2-fenylfenol, 66 ml acetonitril og 30 ml av en 5% (v/v) vandig oppløsning av svovelsyre.

Elektrolysen utføres ved tilførsel av en konstant strøm på 500 mA ved en termostatregulert temperatur på 30°C og under omrøring med en magnetisk drevet rører. Elektrolysetiden er 7 timer og 20 minutter.

Reaksjonsblandingen ekstraheres med ethylether, vaskes med vann, ekstraheres deretter to ganger med en vandig oppløsning av natriummetabisulfitt og tørres over vannfritt natriumsulfat.

Etter avdampning av oppløsningsmidlet foretaes separasjon i en kromatograferingssøyle ved bruk som elueringsmiddel av en blanding av 60% hexan og 40% ethylether. Det fåes 266 mg 2-fenylfenol og 2,70 g fenylhydrokinon. Utbyttet, beregnet på mengden av omsatt 2-fenylfenol, er på 90%.

Eksempel 6

I den samme elektrokjemiske celle som beskrevet i eksempel 5 innføres 2,7 g 2-fenylfenol, 55 ml acetonitril og 50 ml av en 5% (v/v) vandig svovelsyreoppløsning.

Elektrolysen utføres ved de i eksempel 6 angitte betingelser, i 7 timer.

Reaksjonsblandingen opparbeides og separeres deretter på samme måte som i eksempel 5. Det fåes 2,40 g fenylhydrokinon, hvilket svarer til et utbytte på 81,3%.

Eksempel 7

I den i eksempel 5 beskrevne elektrokjemiske celle innføres 3,0 g 2-fenylfenol, 75 ml acetonitril og 25 ml av en 5% vandig svovelsyreoppløsning.

5 Elektrolysen utføres under betingelsene angitt i eksempel 5, idet imidlertid systemet tilføres en strøm på 800 mA i 5 timer.

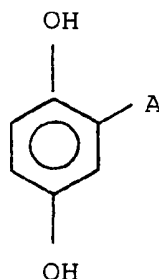
Reaksjonsblandingen opparbeides og separeres deretter på samme måte som i eksempel 5. Det fåes 220 mg av utgangs-
10 materialet og 2,27 g fenyhydrokinon, hvilket svarer til et utbytte på 74,7%.

P a t e n t k r a v

15

1. Fremgangsmåte for elektrokjemisk fremstilling av 2-arylhydrokinoner med formel (I):

20

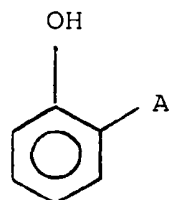


(I)

25

ved at en 2-arylfenol med formel (II):

30



(II)

hvor A er fenyl, eventuelt substituert med lavere alkyl, halogen eller fenyl, underkastes elektrokjemisk oxydasjon i en
35 vandig oppløsning inneholdende en sterk, ikke-oxyderende mineralsyre, eventuelt også i nærvær av et alkalimetallsalt av den sterke mineralsyre, ved en temperatur i området fra 10 til 100°C,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e n e l e k t r o k j e m i s k e

oxydasjon utføres i nærvær av et dipolart, aprotisk oppløsningsmiddel og ved at det benyttes en strømtetthet på opp til 1000 mA/cm².

- 5 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det som oppløsningsmiddel anvendes et oppløsningsmiddel valgt blant acetonitril og dimethylformamid.
- 10 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at den utføres under anvendelse av et volumforhold mellom den sure vandige fase og det dipolare, aprotiske oppløsningsmiddel i området fra 0,05 til 10.
- 15 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, karakterisert ved at konsentrasjonen av forbindelsen (II) i reaksjonsblandingen er i området fra 0,1 til 20 vekt%, fortrinnsvis i området fra 0,5 til 10 vekt%.
- 20 5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 4, karakterisert ved at den utføres i en sur vandig oppløsning som inneholder en sterk, ikke-oxyderende mineralsyre valgt blant svovelsyre og fosforsyre.
- 25 6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at den utføres i nærvær av et alkalimetallsalt valgt blant natrium-, kalium- og lithium-saltene av den sterke mineralsyre.
- 30 7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 6, karakterisert ved at den sterke mineralsyre anvendes i vandig oppløsning av en konsentrasjon i området fra 1 til 10 vol%.
- 35 8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 7, karakterisert ved at det benyttes en strømtetthet i området fra 20 til 500 mA/cm².

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den utføres ved en tem-
peratur i området fra 15 til 70°C.
- 5 10. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at størrelsen av den elek-
triske ladning som benyttes ved den elektrokjemiske oksydasjon,
er minst lik den støkiometriske verdi på 4 F/mol produkt (II)
og fortrinnsvis er i området fra 4 til 12 F/mol produkt (II).
- 10 11. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at oksidasjonsreaksjonen
utføres i ett enkelt trinn, i en elektrokjemisk celle som ikke
er inndelt i kammere.
- 15 12. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den utføres i en kon-
vensjonell elektrokjemisk celle som er inndelt i to kammere.
- 20 13. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes an anode
valgt blant grafitt og PbO₂, fortrinnsvis elektroavsatt på
grafitt, på bly eller blylegeringer på titan eller på et annet
ventilmetall.
- 25 14. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes en katode
av et materiale valgt blant platina, grafitt, bly og blylege-
ringer, rustfritt stål, nikkel og nikkellegeringer, kobber og
30 kobberlegeringer.
15. Fremgangsmåte ifølge krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes elektroder
hvor den katodiske overflate er minst like stor som den ano-
35 diske overflate.
16. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen (II) til-
settes gradvis til reaksjonsblandingen under reaksjonsforløpet.