

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/106316 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 307/32**,
307/83

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005249

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Mai 2004 (15.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 24 192.2 28. Mai 2003 (28.05.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRIESBACH, Ulrich**
[DE/DE]; Bodelschwingweg 34, 68305 Mannheim (DE).
QUAISER, Claudia [DE/DE]; Holzstr. 6, 82256 Fürsten-
feldbruck (DE). **HERMELING, Dieter** [DE/DE]; Am
Wasserturm 19, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **BOTTKE,**
Nils [DE/DE]; Werderstr. 12, 68165 Mannheim (DE).
SCHUBERT, Markus [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz
11, 67063 Ludwigshafen (DE). **URTEL, Heiko** [DE/DE];
Edistr. 22, 68535 Edingen-Neckarhausen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKOXYLATED 2,5-DIHYDROFURAN OR TETRA-1,1,4,4-ALKOXYLATED
BUT-2-ENE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOXYLIERTEN 2,5-DIHYDROFURAN- ODER TETRA-
1,1,4,4- ALKOXYLIERTEN BUT-2-ENDERIVATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 2,5-dihydrofuran derivatives, which are substituted in the 3-po-
sition or 4-position and which support a C₁-C₆ alkoxy radical in the 2-position or 5-position or in both positions or for producing
1,1,4,4-tetraalkoxy-but-2-ene derivatives (DHF-alkoxy derivatives I), which are substituted in the 3-position or 4-position, from
2,5-dihydrofuran derivatives, which are substituted in the 3-position or 4-position, or C₁-C₆-alkoxy derivatives of 2,5-dihydrofu-
ran derivatives, which are substituted in the 3-position or 4-position and which have a lower number of alkoxy radicals than the DHF
alkoxy derivatives I (DHF-alkoxy derivatives II). To this end, a compound or mixtures of compounds that are selected from the group
consisting of the 2,5-dihydrofuran derivatives, which are substituted in the 3-position or 4-position, and DHF-alkoxy derivatives II
are electrochemically oxidized in the presence of a C₁ to C₆ alkyl alcohol.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von in 3- oder 4-Position substituierten-2,5-Dihydrofuran-derivaten, die in der
2- oder in der 5-Position oder an beiden Positionen je einen C₁-C₆-Alkoxyrest tragen, oder in 3- oder 4-Position substituierten
1,1,4,4-Tetraalkoxy-but-2-enderivaten (DHF-Alkoxyderivate I) aus in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuran-derivaten
oder C₁-C₆-Alkoxyderivaten von ggf. in 3- oder 4-Position substituierten-2,5-Dihydrofuran-derivaten mit einer geringeren Zahl von
Alkoxyresten als die DHF-Alkoxyderivate I (DHF-Alkoxyderivate II), indem man eine Verbindung oder Mischungen von Verbin-
dungen, ausgewählt aus der Gruppe der in 3- oder 4-Position substituierten-2,5-Dihydrofuran-derivate und DHF-Alkoxyderivate II,
in Gegenwart eines C₁- bis C₆-Alkylalkohols elektrochemisch oxidiert.

WO 2004/106316 A1

Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten 2,5-Dihydrofuran- oder Tetra-1,1,4,4-alkoxylierten But-2-enderivaten

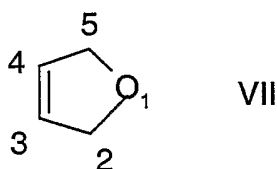
Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von in 3- oder 4-Position substituierten-2,5-Dihydrofuranderivaten, die in der 2- oder in der 5-Position oder an beiden Positionen je einen C₁- C₆-Alkoxyrest tragen, oder in 3- oder 4-Position substituierten 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enen (DHF-Alkoxyderivate I).

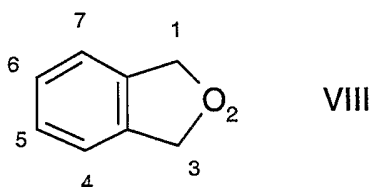
10

Bei den Dihydrofuranen erfolgt die Bezeichnung der Atompositionen im Ring nach den üblichen Nomenklaturregeln gemäß Formel VII.



15

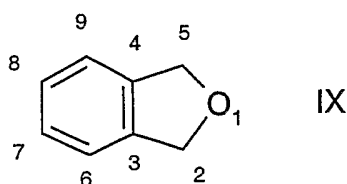
Bei den annellierten Dihydrofuranen ändert sich die Bezeichnung der Atompositionen der zum Furanring gehörenden Atomen nach den üblichen Nomenklaturregeln, wie am Beispiel des Isobenzofurans gemäß Formel VIII gezeigt sein soll



20

In diesem Text wird aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit entgegen der oben genannten Regel für die annellierten Ringsysteme und insbesondere des Isobenzofurans an der Bezeichnung der Atompositionen, wie sie in nicht-annellierten Furanringen üblich ist, auch bei Verbindungen festgehalten, bei denen der Furanring annelliert vorliegt. In diesem Text erfolgt die Bezeichnung der Atompositionen in benzannellierten Dihydrofuranringsystemen also gemäß Formel IX.

25



Die Monomethoxylierung von Tetrahydrofuran in 2-Position ist z.B. in EP-A-965659 beschrieben.

- 5 Bei der Methoxylierung von Furan oder Furanderivaten in 2,5-Stellung wird die Aromatizität des Systems aufgehoben und es verbleibt eine Doppelbindung in 3,4-Position. Solche Verfahren sind aus J. Am. Chem Soc. 1952, 74, 3014-3017 und Collect. Czech. Chem. Commun. 1982, 47, 3261-3267 bekannt.

- 10 Die Alkoxylierung von unsubstituiertem 2,5-Dihydrofuran durch elektrochemische Oxidation ist aus EP-A-78004 bekannt.

Aufgabe war es deshalb, ein elektrochemisches Verfahren für die Herstellung von alkoxylierten 2,5-Dihydrofuran- oder tetra-1,1,4,4-alkoxylierten But-2-enderivaten bereit-

- 15 zustellen.

Die in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivate, die in 2- oder 5-Position oder an beiden Positionen je einen C₁- bis C₆-Alkoxyrest tragen und die in 3- oder 4-Position substituierten 1,1,4,4-Tetraalkoxy-but-2-enen werden im folgenden

- 20 Text zusammenfassend als „DHF-Alkoxyderivate I“ bezeichnet. Die in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivate mit einer geringeren Zahl von Alkoxyresten als die DHF-Alkoxyderivate I werden im folgenden Text zusammenfassend als „DHF-Alkoxyderivate II“ bezeichnet.

- 25 Demgemäß wurde ein Verfahren gefunden zur Herstellung von in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten, die in der 2- oder in der 5-Position oder an beiden Positionen je einen C₁- C₆-Alkoxyrest tragen, oder in 3- oder 4-Position substituierten 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enen aus in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten oder C₁- C₆-Alkoxyderivaten von ggf. in 3- oder 4-Position
- 30 substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten mit einer geringeren Zahl von Alkoxyresten als die DHF-Alkoxyderivate I -, indem man eine Verbindung oder Mischungen von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivate und DHF-Alkoxyderivate II in Gegenwart eines C₁- bis C₆-Alkylalkohols elektrochemisch oxidiert.

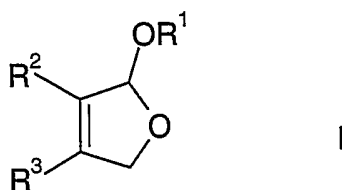
35

Als aliphatischer C₁- bis C₆-Alkohol wird bevorzugt Methanol oder Isopropanol eingesetzt.

- 40 Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt zur Herstellung von

3

1. DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I,



5

in der die Reste R¹, R² und R³ die folgende Bedeutung haben:

R¹ C₁- bis C₆-Alkyl,

R² Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl, Phenyl, Chlormethyl, Brommethyl, Iodmethyl,
-CO₂-(C₁- bis C₆-Alkyl), -CH₂O(O)-(C₁- bis C₆-Alkyl), CH₂O(O)Aryl, -
CH₂OS(O)OCH₂, -(CH₂)ₙ- mit 3 ≤ n ≤ 10 und

10

R³ ein Rest ausgewählt aus der Gruppe der für den Rest R² definierten Reste
oder

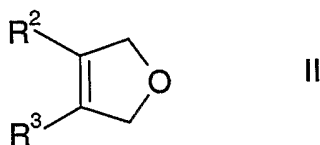
R², R³ so gewählt sind, dass sie zusammen mit den C-Atomen des
Dihydrofuranringes in 3 und 4-Position einen aus 6-C-Atomen gebildeten
aromatischen Ring bilden

15

mit der Maßgabe, dass R² und R³ nicht zugleich Wasserstoff sind

aus in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der
allgemeinen Formel II,

20



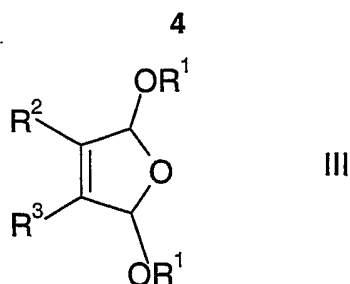
in der die Reste R² und R³ die gleiche Bedeutung wie bei den DHF-
Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I haben,

25

oder zur Herstellung von

2. DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel III,

30



in der die Reste R^1 , R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel II haben

5

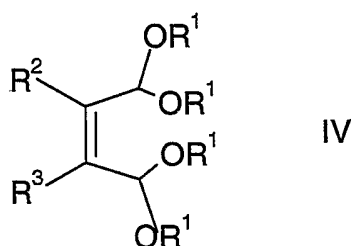
aus in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel II oder DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I oder Mischungen der DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel I und in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel II,

10

oder zur Herstellung von

3. in 3 oder 4-Position substituierte 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivate der allgemeinen Formel IV,

15

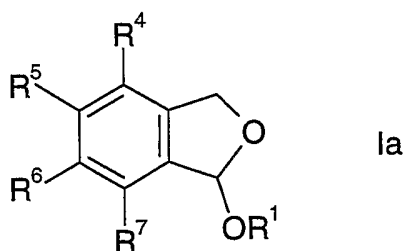


in der die Reste R^1 , R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung wie bei den DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I haben.

20

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von

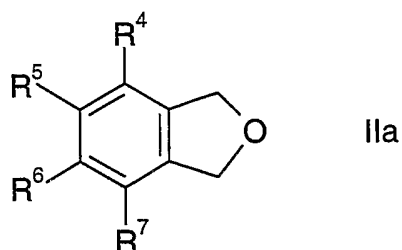
- 1a. DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel Ia,



25

bei der die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen bedeuten,

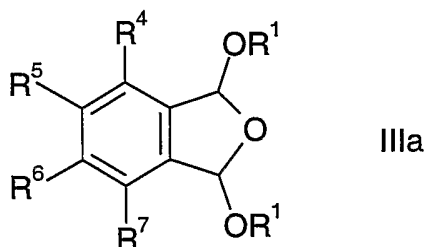
- 5 aus den in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel IIa,



- 10 bei der die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen bedeuten,

oder zur Herstellung von

- 15 2a. DHF-Alkoxyderivaten III der allgemeinen Formel IIIa,

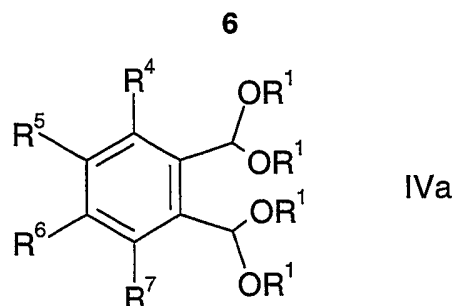


- 20 bei der die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen bedeuten,

aus den in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel IIa oder den DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel Ia oder Mischungen hiervon,

- 25 oder zur Herstellung von

- 3a. 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivaten der allgemeinen Formel IVa



bei der die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen bedeuten,

5

aus den in 3 oder 4-Position substituierten-2,5-Dihydrofuran-derivaten der allgemeinen Formel IIa, den DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel Ia, den DHF-Alkoxyderivate III der allgemeinen Formel IIIa handelt oder Mischungen hiervon.

10

Ganz besonders bevorzugt bedeuten in den Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia, IIa, IIIa, IVa, Va und VI die Reste R^4 , R^5 und R^6 Wasserstoff.

15

Im Allgemeinen fallen die Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II und III in Form ihrer Mischungen an. Diese Mischungen können mit Hilfe allgemein bekannter Trennmethode aufgearbeitet werden.

20

Bevorzugt wird auch dann, wenn es sich bei den gewünschten Zielprodukten nicht um eine Verbindung der allgemeinen Formel II sondern um solche der allgemeinen Formel III oder IV handelt, von 2,5-Dihydrofuran-derivaten der allgemeinen Formel II ausgegangen. Aus der dabei entstehenden Reaktionsmischung wird die nicht gewünschte Verbindung der allgemeinen Formel II in die Elektrolysezelle zurückgeführt und dient dann zusammen mit dem entsprechenden 2,5-Dihydrofuran-derivat der allgemeinen Formel II als Ausgangsprodukt zu Herstellung der Zielprodukte mit der gewünschten höheren Zahl von Alkoxyresten.

25

Im Elektrolyten wird der C_1 - bis C_6 -Alkylalkohol, bezogen auf die Zahl der Alkoxygruppen in 2 und 5-Position im gewünschten Zielmolekül, äquimolar oder im Überschuss eingesetzt und dient dann gleichzeitig als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für die Verbindung der allgemeinen Formel II und die gebildete Verbindung der allgemeinen Formel I. Bevorzugt wird ein C_1 - bis C_6 -Monoalkylalkohol und ganz besonders bevorzugt Methanol eingesetzt.

30

Gegebenenfalls setzt man der Elektrolyselösung übliche Cosolvenzien zu. Dabei handelt es sich um die in der organischen Chemie allgemein üblichen inerten Lösungsmittel-

35

tel mit einem hohen Oxidationspotential. Beispielhaft genannt seien Dimethylformamid, Dimethylcarbonat oder Propylencarbonat.

5 Als Leitsalze, die in der Elektrolyselösung enthalten sind, handelt es sich im Allgemeinen um Alkali, Erdalkali, Tetra(C₁– bis C₆–alkyl)ammonium–, bevorzugt Tri(C₁– bis C₆–alkyl)–methylammoniumsalze. Als Gegenion kommen Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Halogenide, Phosphate, Carbonate, Alkylphosphate, Alkylcarbonate, Nitrat, Alkoholate, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat oder Perchlorat in Betracht.

10 Weiterhin kommen die von den vorstehend genannten Anionen abgeleiteten Säuren als Leitsalze in Betracht.

Bevorzugt sind Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS), Methyltriethylammoniummethylsulfat oder Methyl–tri–propylmethylammoniummethylsulfate.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen üblichen Elektrolysezellentypen durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man kontinuierlich mit ungeteilten Durchflusszellen.

20 Ganz 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
25 Cell Design). Solche Elektrolysezellen sind z.B. auch in DE-A-19533773 beschrieben.

Die Stromdichten, bei denen man das Verfahren durchführt, betragen im allgemeinen 1 bis 1000, bevorzugt 10 bis 100 mA/cm². Die Temperaturen betragen üblicherweise -20 bis 60°C, bevorzugt 0 bis 60°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. Cosolventien zu vermeiden.

35 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 Kohleelektroden. Weiterhin sind Anoden mit Diamantoberflächen bevorzugt.

40 An der Kathode können verschiedenartige elektrochemische Reduktionen an organischen Verbindungen durchgeführt werden. Solche sind insbesondere in der

DE-A-10058304 beschrieben. Im allgemeinen wird jedoch an der Kathode durch elektrochemische Reduktion von Protonen oder Alkohol Wasserstoff entwickelt.

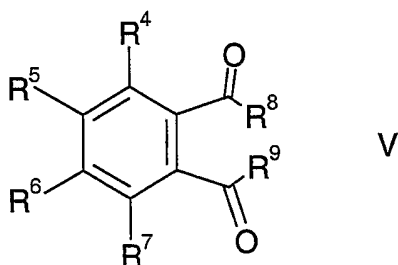
Als Kathodenmaterialien kommen beispielsweise Eisen, Stahl, Edelstahl, Nickel oder Edelmetalle wie Platin sowie Graphit oder Kohlematerialien in Betracht. Weiterhin sind Kathoden mit Diamantoberflächen bevorzugt.

Bevorzugt ist das System Graphit als Anode und Kathode sowie Graphit als Anode und Nickel, Edelstahl oder Stahl als Kathode. Weiterhin sind Anoden mit Diamantoberflächen bevorzugt.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Elektrolyselösung nach allgemeinen Trennmethoden aufgearbeitet. Hierzu wird die Elektrolyselösung im allgemeinen zunächst destilliert und die einzelnen Verbindungen werden in Form von unterschiedlichen Fraktionen getrennt gewonnen. Eine weitere Reinigung kann beispielsweise durch Kristallisation, Destillation oder chromatographisch erfolgen.

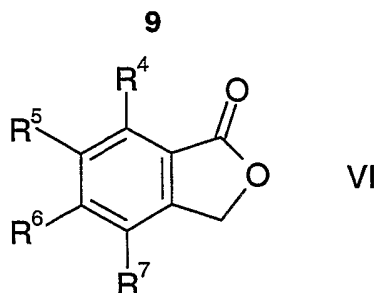
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Gesamtverfahren, wobei man

A. in Schritt (A) Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel V,



bei der
die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen
die Reste R^8 und R^9 Wasserstoff, Hydroxy oder C_1 - bis C_{10} -Alkoxy bedeuten oder gemeinsam ein Sauerstoffatom bilden
oder

Phthalide der allgemeinen Formel VI



bei der

die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen bedeuten

in Gegenwart eines Reduktionskatalysators mit einem C_1 - bis C_6 -Alkohol als Reduktionsmittel reduziert und dabei 2,5-Dihydrofurane der allgemeinen Formel IIa erhält und

- B. die gemäß Schritt (A) erhaltenen 2,5-Dihydrofurane der allgemeinen Formel IIa in einem Schritt (B) nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 bis 11 zu DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel Ia, DHF-Alkoxyderivaten II der allgemeinen Formel IIa oder DHF-Alkoxyderivaten III der allgemeinen Formel IIIa umsetzt.

Schritt (A) ist für sich genommen bereits aus Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 262-266 (1992) bekannt. Bezüglich der Details zur Ausgestaltung sei deshalb auf diesen Artikel verwiesen.

Bevorzugt wird der in Schritt (A) der als Reduktionsmittel benötigte C_1 - bis C_6 -Alkohol im Überschuss eingesetzt. Der in Schritt (A) nicht umgesetzte C_1 - bis C_6 -Alkohol kann ohne Aufreinigung in Schritt (B) eingesetzt werden.

25 Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil erfolgt die Bezeichnung der Atompositionen bei Molekülen mit einem Isobenzofuranring gemäß den üblichen Nomenklaturregeln (s. Formel VII).

30 Beispiel 1 – Leitsalz MTBS

Apparatur: Ungeteilte Durchflusszelle mit 2 Grafitelektroden
(140 mm Ø, Abstand: 1 mm)

Anode: Grafit

10

Elektrolyt: 100 g Phthalan, 25 g Methyltributylammoniummethylsulfat
(MTBS, 60%ig in MeOH), 375 g MeOH

Kathode: Grafit

Elektrolyse mit 6 F/mol Phthalan

5 Stromdichte: 34 mAcm^{-2}

Temperatur: 50°C

Bei der Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen wurde der Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyseauszug destillativ vom MeOH befreit und der Rückstand bei 70°C und 1 mbar destilliert. Hierbei erhielt man 9.3 g (7.4%) 1-Methoxy-1,3-dihydroisobenzofuran, 48.8 g (32.5%) 1,3-Dimethoxy-1,3-dihydroisobenzofuran (= Dimethoxyphthalan) und 42.9 g (22.8%) α -Phthaldialdehydtetramethylacetal. Das 1-Methoxy-1,3-dihydroisobenzofuran ließ sich erneut für eine Elektrolyse verwenden.

Beispiel 2 – Leitsalz Natrium Methansulfonat

20

Apparatur: Ungeteilte Durchflussszelle mit 2 Grafit Elektroden
(140 mm Ø, Abstand: 1 mm)

Anode: Grafit

Elektrolyt: 100 g Phthalan, 4.2 g Natrium Methansulfonat, 395.8 g MeOH

25 Kathode: Grafit

Elektrolyse mit 6 F/mol Phthalan

Stromdichte: 34 mAcm^{-2}

Temperatur: 50°C

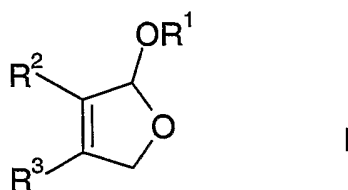
30 Bei der Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen wurde der Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyseauszug destillativ vom MeOH befreit, das ausgefallene Leitsalz über eine Druckfilternutsche abgesaugt und das Filtrat bei 70°C und 1 mbar destilliert. Hierbei erhielt man 19.3 g (15.5%) 1-Methoxy-1,3-dihydroisobenzofuran, 47.2 g (31.5%) 1,3-Dimethoxy-1,3-dihydroisobenzofuran (= Dimethoxyphthalan) und 38.4 g (20.4%) α -Phthaldialdehydtetramethylacetal. Das 1-Methoxy-1,3-dihydroisobenzofuran ließ sich erneut für eine Elektrolyse verwenden.

40

Patentansprüche

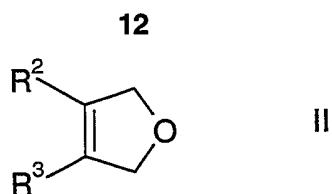
1. Verfahren zur Herstellung von in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten, die in der 2- oder in der 5-Position oder an beiden Positionen je einen C₁- bis C₆-Alkoxyrest tragen, oder in 3 oder 4-Position substituierten 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivaten (DHF-Alkoxyderivate I) aus in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten oder C₁- bis C₆-Alkoxyderivaten von ggf. in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten mit einer geringeren Zahl von Alkoxyresten als die DHF-Alkoxyderivate I (DHF-Alkoxyderivate II), indem man eine Verbindung oder Mischungen von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranerivate und DHF-Alkoxyderivate II, in Gegenwart eines C₁- bis C₆-Monoalkylalkohols elektrochemisch oxidiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel I,



in der die Reste R¹, R² und R³ die folgende Bedeutung haben:

- R¹ C₁- bis C₆-Alkyl,
 R² Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl, Phenyl, Chlormethyl, Brommethyl, Iodmethyl, -CO₂-(C₁- bis C₆-Alkyl), -CH₂O(O)-(C₁- bis C₆-Alkyl), CH₂O(O)Aryl, -CH₂OS(O)OCH₂, -(CH₂)_n- mit 3 ≤ n ≤ 10 und
 R³ ein Rest ausgewählt aus der Gruppe der für den Rest R² definierten Reste oder
 R², R³ so gewählt sind, dass sie zusammen mit den C-Atomen des Dihydrofuranringes in 3 und 4-Position einen aus 6-C-Atomen gebildeten aromatischen Ring bilden
 mit der Maßgabe, dass R² und R³ nicht zugleich Wasserstoff sind,

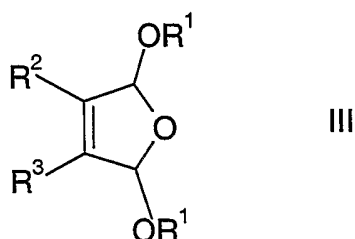
herstellt aus in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel II,



in der die Reste R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I haben.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel III,



10

in der die Reste R^1 , R^2 und R^3 die folgende Bedeutung haben:

R^1 C_1 - bis C_6 -Alkyl,

R^2 Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl, Phenyl, Chlormethyl, Brommethyl, Iodmethyl, $-CO_2-(C_1\text{- bis } C_6\text{-Alkyl})$, $-CH_2O(O)-(C_1\text{- bis } C_6\text{-Alkyl})$, $CH_2O(O)Aryl$, $-CH_2OS(O)OCH_2$, $-(CH_2)_n-$ mit $3 \leq n \leq 10$ und

R^3 ein Rest ausgewählt aus der Gruppe der für den Rest R^2 definierten Reste oder

R^2 , R^3 so gewählt sind, dass sie zusammen mit den C-Atomen des Dihydrofuranringes in 3- und 4-Position einen aus 6-C-Atomen gebildeten aromatischen Ring bilden

20

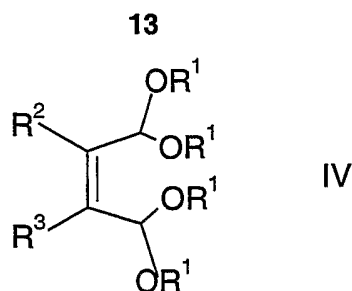
mit der Maßgabe, dass R^2 und R^3 nicht zugleich Wasserstoff sind,

25

herstellt aus in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel II oder DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I oder Mischungen der DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel I und in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel II.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in 3 oder 4-Position substituierte 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivate der allgemeinen Formel IV,



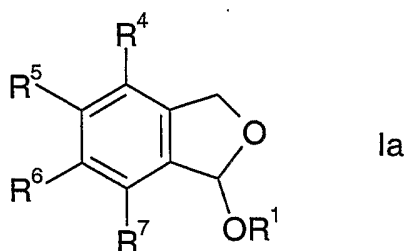
in der die Reste R^1 , R^2 und R^3 die folgende Bedeutung haben:

- 5 R^1 C_1 - bis C_6 -Alkyl,
 R^2 Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl, Phenyl, Chlormethyl, Brommethyl, Iodmethyl,
 $-CO_2-(C_1\text{- bis } C_6\text{-Alkyl})$, $-CH_2O(O)-(C_1\text{- bis } C_6\text{-Alkyl})$, $CH_2O(O)Aryl$, -
 $CH_2OS(O)OCH_2$, $-(CH_2)_n$ mit $3 \leq n \leq 10$ und
 R^3 ein Rest ausgewählt aus der Gruppe der für den Rest R^2 definierten Reste
 10 oder
 R^2 , R^3 so gewählt sind, dass sie zusammen mit den C-Atome des Dihydro-
 furanringes in 3- und 4-Position einen aus 6-C-Atomen gebildeten
 aromatischen Ring bilden
 mit der Maßgabe, dass R^2 und R^3 nicht zugleich Wasserstoff sind,

15 herstellt aus in 3- oder 4-Position substituierten-2,5-Dihydrofuranderivaten der
 allgemeinen Formel II, DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I oder
 DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel III oder Mischungen der
 vorgenannten Verbindungen.

20

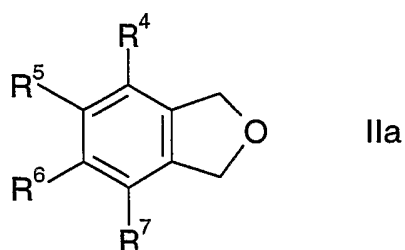
5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei es sich bei den DHF-Alkoxyderivaten I der
 allgemeinen Formel I um DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel Ia
 handelt,



25

bei der die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -
 Alkoxy oder Halogen bedeuten ,
 und den in 3- oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der
 30 allgemeinen Formel II um 2,5-Dihydrofurane der allgemeinen Formel IIa handelt,

14

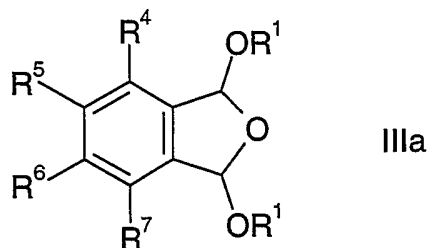


IIa

5 bei der die Reste R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy oder Halogen bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei es sich bei den DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel III um DHF-Alkoxyderivate III der allgemeinen Formel IIIa handelt,

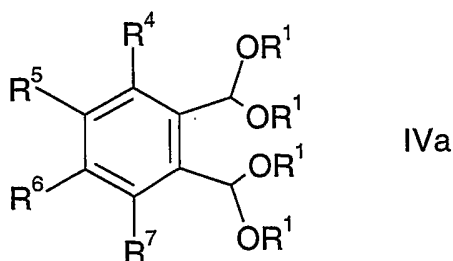
10



IIIa

15 bei der die Reste R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁ bis C₆-Alkoxy oder Halogen bedeuten,
und den in 3 oder 4-Position substituierten 2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel II um 2,5-Dihydrofuranderivate der allgemeinen Formel IIa, den DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I um DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel Ia.

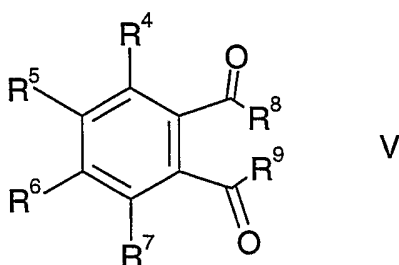
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei es sich bei den in 3 oder 4-Position substituierten 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivate der allgemeinen Formel IV um 1,1,4,4,-Tetraalkoxy-but-2-enderivate der allgemeinen Formel IVa



IVa

15

- handelt, bei der die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 bis C_6 -Alkoxy oder Halogen bedeuten, und den in 3 oder 4-Position substituierten-2,5-Dihydrofuranderivaten der allgemeinen Formel II um 2,5-Dihydrofuran-derivate der allgemeinen Formel IIa, den DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel I um DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel Ia, den DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel II um DHF-Alkoxyderivate I der allgemeinen Formel IIIa handelt.
- 5
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem aliphatischen C_1 - bis C_6 -Alkohol um Methanol oder Isopropanol handelt.
- 10
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das Verfahren in einem Elektrolyten ausführt, der als Leitsalz Alkali, Erdalkali, Tetra (C_1 - bis C_6 -alkyl)ammoniumsalze mit Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Arylsulfaten, Halogeniden, Phosphaten, Carbonaten, Alkylphosphaten, Alkylcarbonaten, Nitrat, Alkoholaten, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat oder Perchlorat als Gegenion.
- 15
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das Verfahren in einer bipolar geschalteten Kapillarspaltzelle oder Plattenstapelzelle ausführt.
- 20
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 10, wobei man an der Kathode durch Reduktion von Protonen oder aliphatischen C_1 - bis C_6 -Alkoholen Wasserstoff entwickelt.
- 25
12. Verfahren zur Herstellung von DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel Ia, DHF-Alkoxyderivaten II der allgemeinen Formel IIa oder DHF-Alkoxyderivaten III der allgemeinen Formel IIIa, wobei man
- 30
- A. in Schritt (A) Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel V,



bei der

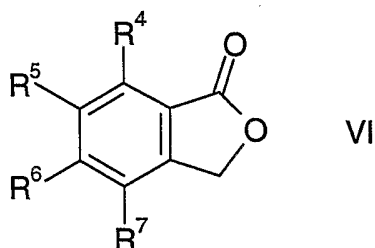
16

die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen

die Reste R^8 und R^9 Wasserstoff, Hydroxy oder C_1 - bis C_{10} -Alkoxy bedeuten oder gemeinsam ein Sauerstoffatom bilden,

oder

Phthalide der allgemeinen Formel VI



VI

bei der

die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_6 -Alkoxy oder Halogen bedeuten,

in Gegenwart eines Reduktionskatalysators mit einem C_1 - bis C_6 -Alkohol als Reduktionsmittel reduziert und dabei 2,5-Dihydrofurane der allgemeinen Formel IIa erhält und

B. die gemäß Schritt (A) erhaltenen 2,5-Dihydrofurane der allgemeinen Formel IIa in einem Schritt (B) nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 bis 11 zu DHF-Alkoxyderivaten I der allgemeinen Formel Ia, DHF-Alkoxyderivaten II der allgemeinen Formel IIa oder DHF-Alkoxyderivaten III der allgemeinen Formel IIIa umsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei man bei der Herstellung der 2,5-Dihydrofurane der allgemeinen Formel IIa den C_1 - bis C_6 -Alkohol im Überschuss einsetzt und den überschüssigen Alkohol ohne Aufreinigung in Schritt (B) einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D307/32 C07D307/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 27 10 420 B (BASF AG) 24 August 1978 (1978-08-24) claim 1	1-13
X	EP 0 078 004 A (BASF AG) 4 May 1983 (1983-05-04) claim 1	1-3,8-11
X	EP 0 965 659 A (BASF AG) 22 December 1999 (1999-12-22) claim 1	1
X	DE 848 501 C (KOEGE KEMISK VAERK) 4 September 1952 (1952-09-04) claim 1	1
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2004

Date of mailing of the international search report

13/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005249

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 230 433 A (BASF AG) 14 August 2002 (2002-08-14) claim 1	1-13
A	SCHEEREN J W ET AL: "CHEMISTRY OF ELECTRON-RICH CONJUGATED POLYENES (II) SYNTHESIS OF 1,1-DIMETHOXY- AND 1,1,4-TRIALKOXY-1,3-BUTADIENES AND OF 1,1,6,6-TETRAMETHOXY-1,3,5-HEXATRIENE" RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS. AMSTERDAM, NL, vol. 94, no. 8, August 1975 (1975-08), pages 196-198, XP001036956 ISSN: 0165-0513 scheme 2	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005249

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2710420	B	24-08-1978	DE 2710420 B1	24-08-1978
EP 0078004	A	04-05-1983	DE 3142626 A1	05-05-1983
			DE 3262163 D1	14-03-1985
			DK 475482 A , B ,	29-04-1983
			EP 0078004 A1	04-05-1983
			JP 1593255 C	14-12-1990
			JP 2019195 B	27-04-1990
			JP 58077584 A	10-05-1983
			US 4441970 A	10-04-1984
EP 0965659	A	22-12-1999	DE 19827322 A1	23-12-1999
			EP 0965659 A1	22-12-1999
			JP 2000034590 A	02-02-2000
DE 848501	C	04-09-1952	NONE	
EP 1230433	A	14-08-2002	DE 19944989 A1	22-03-2001
			AT 244778 T	15-07-2003
			CA 2385240 A1	29-03-2001
			DE 50002862 D1	14-08-2003
			WO 0121857 A1	29-03-2001
			EP 1230433 A1	14-08-2002
			ES 2203514 T3	16-04-2004
			JP 2003509593 T	11-03-2003
			US 6764589 B1	20-07-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005249

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D307/32 C07D307/83

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 27 10 420 B (BASF AG) 24. August 1978 (1978-08-24) Anspruch 1	1-13
X	EP 0 078 004 A (BASF AG) 4. Mai 1983 (1983-05-04) Anspruch 1	1-3,8-11
X	EP 0 965 659 A (BASF AG) 22. Dezember 1999 (1999-12-22) Anspruch 1	1
X	DE 848 501 C (KOEGE KEMISK VAERK) 4. September 1952 (1952-09-04) Anspruch 1	1
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baston, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005249

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 1 230 433 A (BASF AG) 14. August 2002 (2002-08-14) Anspruch 1 -----	1-13
A	SCHEEREN J W ET AL: "CHEMISTRY OF ELECTRON-RICH CONJUGATED POLYENES (II) SYNTHESIS OF 1,1-DIMETHOXY- AND 1,1,4-TRIALKOXY-1,3-BUTADIENES AND OF 1,1,6,6-TETRAMETHOXY-1,3,5-HEXATRIENE" RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS. AMSTERDAM, NL, Bd. 94, Nr. 8, August 1975 (1975-08), Seiten 196-198, XP001036956 ISSN: 0165-0513 scheme 2 -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2710420 B	24-08-1978	DE 2710420 B1	24-08-1978
EP 0078004 A	04-05-1983	DE 3142626 A1	05-05-1983
		DE 3262163 D1	14-03-1985
		DK 475482 A , B,	29-04-1983
		EP 0078004 A1	04-05-1983
		JP 1593255 C	14-12-1990
		JP 2019195 B	27-04-1990
		JP 58077584 A	10-05-1983
		US 4441970 A	10-04-1984
EP 0965659 A	22-12-1999	DE 19827322 A1	23-12-1999
		EP 0965659 A1	22-12-1999
		JP 2000034590 A	02-02-2000
DE 848501 C	04-09-1952	KEINE	
EP 1230433 A	14-08-2002	DE 19944989 A1	22-03-2001
		AT 244778 T	15-07-2003
		CA 2385240 A1	29-03-2001
		DE 50002862 D1	14-08-2003
		WO 0121857 A1	29-03-2001
		EP 1230433 A1	14-08-2002
		ES 2203514 T3	16-04-2004
		JP 2003509593 T	11-03-2003
		US 6764589 B1	20-07-2004