



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1586 50

Int.Cl.³

3(51) C 25 B 3/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 25 B/ 2295 393

(22) 28.04.81

(44) 26.01.83

(71) siehe (72)

(72) MATSCHINER, HERRMANN, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; BIERING, HOLGER, DR. DIPL.-CHEM.;
SCHILLING, HANS, DR. DIPL.-CHEM.; TRAUTNER, KURT, DIPL.-CHEM.; DD;
VOIGTLÄNDER, ROLF, DR. DIPL.-CHEM.; KRZEMINSKI, CHRISTOPH, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG, BFNS, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2-(2,2-DICHLORVINYLOXY)-BZW.
2-(2,2-DICHLORVINYLTIO)-CARBONSÄUREN SOWIE IHRER ESTER

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oben genannter Verbindungen, bei dem ein 2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan-4-on bzw. ein 2-Trichlormethyl-1-thio-3-oxolan-4-on katodisch reduziert wird. Als Elektrolyte zur Herstellung der Säuren werden organische Säuren mit einem ihrer Salze als Leitsalz bzw. mineralische Lösungen von Dioxan verwendet. Als Elektrolyte zur Herstellung der Ester sind Alkohole mit einem quartären Ammoniumsalz als Leitsalz geeignet. Die Reduktion wird bei Potentialen zwischen -1,1 und -1,8V gegen die gesättigte Kalomelektrode durchgeführt. Als Elektrodenmaterialien sind Werkstoffe mit hoher Wasserstoffüberspannung besonders geeignet. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)- bzw. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-carbonsäuren sowie ihre Ester sind für vielfältige Synthesen einsetzbar.

229539 3

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinylthio)- bzw. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-carbonsäuren sowie ihrer Ester

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinylthio)- bzw. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-carbonsäuren sowie ihrer Ester, die wichtige Synthesezwischenprodukte sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Sowohl 2-(2,2-Dichlorvinylthio)- bzw. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-carbonsäuren als auch ihre Ester stellen eine neue Klasse von Verbindungen dar.

Ziel der Erfindung

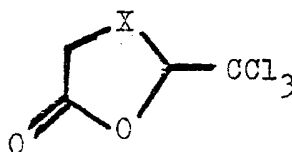
Ziel der Erfindung ist die Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinylthio)- bzw. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-carbonsäuren sowie ihrer Ester aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen und ohne störende Nebenprodukte.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und selektives elektrochemisches Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß werden die 2-(2,2-Dichlorvinylthio)- bzw. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-carbonsäuren sowie ihre Ester durch katodische Reduktion von 2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan-4-onen bzw. 2-Trichlormethyl-1-thio-3-oxolan-4-onen der allgemeinen Formel:

229539 3



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste und
X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, hergestellt.

Als Elektrolyte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Säuren eignen sich organische Säuren, vorzugsweise Essigsäure, mit einem ihrer Salze als Leitsalz. Es können aber auch andere Elektrolytsysteme zur Anwendung gelangen, so beispielsweise mineralsaure Lösungen von Dioxan.

Als Elektrolyte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ester eignen sich vorzugsweise niedere Alkohole mit einem quartären Ammoniumsalz, z.B. Tetraethylammoniumperchlorat, als Leitsalz, das zweckmäßigerweise in Konzentrationen unter 1 Gew.-% eingesetzt wird. Es können aber auch höhere Konzentrationen verwendet werden, da es nach der Aufarbeitung wieder in den Elektrolyseprozeß zurückgeführt werden kann.

Die Temperatur der katodischen Reduktion wird nur durch den Festpunkt der verwendeten organischen Säure bzw. den Siedepunkt des verwendeten Alkohols begrenzt.

Um eine Konzentrationspolarisation zu vermeiden, sollte die Elektrolyselösung gerührt oder umgepumpt werden.

Als Katoden eignen sich Elektrodenwerkstoffe mit einer hohen Wasserstoffüberspannung, vorzugsweise Quecksilber und Blei. Die Stromdichte ist ohne wesentlichen Einfluß auf Stromausbeute und Art des Produkts und in weiten Grenzen variierbar. Das Katodenpotential ist von -1,1 bis -1,8 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode wählbar.

Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Graphit oder Platin.

- 2 3 3 3 3 3

Das Elektrolyseprodukt wird erhalten, indem nach beendeter Elektrolyse der Katolyt im Vakuum eingeengt, mit Wasser versetzt und mit einem organischen Lösungsmittel, hierzu eignen sich besonders Ether, Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe, mehrmals extrahiert wird. Nach dem Trocknen der vereinigten Extrakte wird das Extraktionsmittel abdestilliert und das Elektrolyseprodukt einer Vakuumdestillation unterworfen.

Die 2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan-4-one bzw. 2-Trichlormethyl-1-thio-3-oxolan-4-one sind einfach in bekannter Weise durch Umsetzung von Chloral mit 2-Hydroxycarbonsäuren bzw. mit Thioglykolsäureestern zugänglich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In 150 ml 0,4 m NH_4 -acetat/Essigsäure löst man 15 g 2-Trichlormethyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on. Als Arbeitselektrode dient Quecksilber, als Anode Graphit. Katoden- und Anodenraum werden durch ein G5-Frittendiaphragma getrennt. Als Anolyt dienen 30 ml 3 m HCl/Methanol. Man arbeitet galvanostatisch bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 . Es wird in einer Topfzelle bei 20°C elektrolysiert, der Katolyt gerührt und die Elektrolyse nach 4,4 Ah abgebrochen. Der Katolyt wird vom Quecksilber abgetrennt, eingeengt und nach Zugabe von Wasser mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Neutralisation der vereinigten Extrakte mit 5 %-iger wässriger Bicarbonatlösung und Trocknen wird das Extraktionsmittel abdestilliert und das Elektrolyseprodukt einer Vakuumdestillation unterworfen.

Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-propionsäure.

$K_{p0,15} = 105^\circ\text{C}$

Ausbeute: 56 %

Beispiel 2

In 200 ml 0,05 m HCl/Dioxan : Methanol 1 : 1 löst man 8,8 g 2-Trichlormethyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on. Als Anolyt dienen 25 ml 0,5 m HCl/ H_2O . Das Arbeitspotential beträgt - 1,5 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Elektrolyse wird abgebrochen, wenn der Strom auf den Wert des Grundstromes

herabgesunken ist. Alle anderen Bedingungen sind analog
Beispiel 1.

Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-propionsäuremethylester

$Kp_9 = 101^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 31 %

und 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-propionsäure

$Kp_9 = 136^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 39 %

Beispiel 3

In 100 ml 0,015 m Tetraethylammoniumperchlorat/Methanol löst man 7 g 2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan-4-on. Als Arbeitselektrode dient Quecksilber, als Anode Graphit. Katoden- und Anodenraum werden durch ein G5-Frittendiaphragma getrennt. Als Anolyt dienen 30 ml 0,03 m Tetraethylammoniumperchlorat/Methanol. Das Arbeitspotential beträgt - 1,35 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Es wird bei 20°C in einer Topfzelle elektrolysiert, der Katolyt gerührt und die Elektrolyse abgebrochen, wenn der Strom auf den Wert des Grundstromes herabgesunken ist. Der Katolyt wird vom Quecksilber abgetrennt, eingeengt und nach Zugabe von Wasser mehrmals mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Etherextrakte wird das Extraktionsmittel abdestilliert und das Elektrolyseprodukt einer Vakuumdestillation unterworfen.

Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-essigsäuremethylester.

$Kp_{0,08} = 69^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 62 %

Beispiel 4

In 100 ml 0,015 m Tetraethylammoniumperchlorat/Methanol löst man 10 g 2-Trichlormethyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on und elektrolysiert bei - 1,5 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Alle anderen Bedingungen sind analog Beispiel 3.

Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-propionsäuremethylester.

$Kp_{0,09} = 66^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 56 %

Beispiel 5

In 100 ml 0,015 m Tetraethylammoniumperchlorat/Ethanol löst man 8 g 2-Trichlormethyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-on. Als Anolyt dienen 20 ml 0,5 m HCl/Ethanol. Das Arbeitspotential beträgt - 1,4 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Man elektrolysiert bei 40°C. Alle anderen Bedingungen sind analog Beispiel 3.

Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-propionsäureethylester.

$Kp_{0,04} = 67^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 53 %

Beispiel 6

In 100 ml 0,015 m Tetraethylammoniumperchlorat/Methanol löst man 10 g 2-Trichlormethyl-5-phenyl-1,3-dioxolan-4-on und elektrolysiert bei - 1,5 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Alle anderen Bedingungen sind analog Beispiel 3. Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-phenyl-essigsäuremethylester.

$Kp_{0,2} = 110^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 63 %

Beispiel 7

In 100 ml 0,015 m Tetraethylammoniumperchlorat/Methanol löst man 8 g 2-Trichlormethyl-5-isopropyl-1,3-dioxolan-4-on und elektrolysiert bei - 1,35 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Alle anderen Bedingungen sind analog Beispiel 3. Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinyl-oxo)-3-methyl-buttersäuremethylester.

$Kp_{0,08} = 75^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 61 %

Beispiel 8

In 100 ml 0,015 m Tetraethylammoniumperchlorat/Methanol löst man 8 g 2-Trichlormethyl-1-thio-3-oxolan-4-on und elektrolysiert bei - 1,25 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Alle anderen Bedingungen sind analog Beispiel 3. Man erhält 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-essigsäuremethylester.

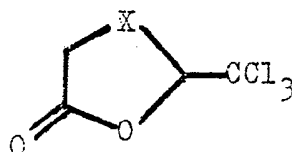
$Kp_{0,6} = 86^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 58 %

Die Strukturen der Elektrolyseprodukte sind durch IR-, ^1H -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 2-(2,2-Dichlorvinylloxy)- bzw. 2-(2,2-Dichlorvinylthio)-carbonsäuren sowie ihrer Ester, gekennzeichnet dadurch, daß ein 2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan-4-on bzw. ein 2-Trichlormethyl-1-thio-3-oxolan-4-on der allgemeinen Formel:



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste und
X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,
katodisch reduziert wird.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Elektrolyt zur Herstellung der Säuren organische Säuren, insbesondere Essigsäure, mit einem ihrer Salze als Leitsalz, verwendet wird.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Elektrolyt zur Herstellung der Säuren mineralsaure Lösungen von Dioxan verwendet werden.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Elektrolyte zur Herstellung der Ester dieser Säuren Alkohole, insbesondere Methanol oder Ethanol, mit einem quartären Ammoniumsalz, z.B. Tetraethylammoniumperchlorat, als Leitsalz dienen.
5. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Katodenmaterialien bevorzugt Werkstoffe mit hoher Wasserstoffüberspannung, beispielsweise Quecksilber oder Blei, verwendet werden.
6. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Katodenpotential zwischen - 1,1 und - 1,8 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen, gewählt wird.