PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/15515**
C07D 307/88	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05983

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. September 1998 (18.09.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 41 423.0 19. September 1997 (19.09.97) DE
197 45 579.4 15. Oktober 1997 (15.10.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BAUMANN, Dieter [DE/DE]; Goethestrasse 5, D–69190 Walldorf (DE). PÜTTER, Hermann [DE/DE]; Haardter Strasse 1a, D–67433 Neustadt (DE). HANNEBAUM, Heinz [DE/DE]; Ostring 56, D–67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Theodor–Heuss–Anlage 12, D–68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, HU, IL, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING PHTHALIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON PHTHALIDEN

(57) Abstract

Pure phthalides are produced from the reaction mixtures obtained in the phthalide production process by a) distilling off compounds with a boiling point below the boiling point of the phthalide from the reaction mixture, if such compounds are present, to obtain a residue of crude phthalide, and b) crystallising phthalide from a melt of the crude phthalide.

(57) Zusammenfassung

Phthalide aus bei der Phthalidherstellung anfallenden Reaktionsgemischen werden rein hergestellt durch: (a) Abdestillieren von Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes des Phthalids aus dem Reaktionsgemisch, wenn diese Verbindungen im Reaktionsgemisch vorliegen, um als Sumpf ein Rohphthalid zu erhalten; (b) Kristallisation von Phthalid aus einer Schmelze des Rohphthalids.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Reinigung von Phthaliden

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Phthaliden aus bei der Phthalidherstellung erhaltenen Reaktionsgemischen.

Phthalide, d.h. substituierte Lactone der 2-(Hydroxymethyl)benzoesäure, und Phthalid (Isobenzofuran-1(3H)-on) werden insbesondere als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln oder Arzneimitteln benötigt.

Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Phthaliden sind bekannt. Überwiegend erfolgt die Herstellung von Phthaliden durch elektrochemische Verfahren, durch homogen oder heterogen katalysierte Hydrierung.

In der DE-A 21 44 419 ist ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Phthalid beschrieben. Dabei wird eine wäßrige Lösung von Ammoniumphthalamat bei Elektrolysetemperaturen bis 65°C kathodisch an Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung größer als der des Kupfers reduziert. Insbesondere wird Reinstblei als Kathodenmaterial eingesetzt. Zur Aufarbeitung werden gegebenenfalls vorhandenes überschüssiges Ammoniak und Lösungsmittel und ein Teil des vorhandenen Wassers abdestilliert. Die zurückbleibende Lösung des primären Reaktionsproduktes, des Ammoniumsalzes der o-Aminomethylbenzoesäure, wird mit einer starken Säure behandelt, wobei Phthalid ausfällt. Durch Filtration wird das Phthalid isoliert. Das noch in Lösung gebliebene Produkt kann mit Benzol extrahiert werden. Das erhaltene Produkt kann durch Umkristallisation aus heißem Wasser weiter gereinigt werden.

In der DE-A 25 10 920 ist ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Phthalid beschrieben. Dabei wird eine ammoniakalische wäßrige Lösung von Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäure bei Temperaturen bis 100°C an Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung größer als der des Kupfers kathodisch reduziert. Das Reaktionsgemisch wird aufgearbeitet, indem man zur Abscheidung des Phthalids aus dem Elektrolysegemisch gegebenenfalls vorhandenes überschüssiges Ammoniak und/oder Wasser abdestilliert und den Rückstand ansäuert, wobei man beim Ansäuern eine Temperatur von 35 bis 100°C einhält.

In der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A 196 18 854 ist ein Verfahren zur Herstellung von Phthaliden durch kathodische Reduktion von Phthalsäurederivaten beschrieben. Die Reduktion wird dabei in einer ungeteilten Elektrolysezelle in einem organischem Lösungsmittel, das weniger als 50 Gew.-% Wasser enthält, durchgeführt. Es wird beschrieben, daß die Aufarbeitung durch Destillation, Fällung oder Umkristallisation erfolgen kann. Zudem können die Phthalide in ammoniakalischen wäßrigen Lösungen gelöst werden, wonach die wäßrige Phase abgetrennt und das Phthalid durch Ansäuern aus der wäßrigen Phase wieder ausgefällt wird. In den Beispielen erfolgt die Aufarbeitung durch Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches und Vakuumdestillation des Phthalids.

Bei der Destillation muß auf einem hohen Temperaturniveau im Bereich des Siedepunktes der Phthalide gearbeitet werden, wobei das Produkt für einen längeren Zeitraum einer großen thermischen Belastung unterliegt. Zudem ist die Destillation nicht in allen Fällen geeignet, um ein reines Phthalid zu erhalten. Speziell bei der elektrochemischen Herstellung von Phthaliden ausgehend von Phthalsäuremethylester bilden nicht umgesetzte Phthalsäuremethylester mit Phthalid ein Azeotrop, dessen Trennung destillativ nicht möglich ist. Soll der Anteil an im Produkt verbleibendem Phthalsäuremethy-

lester durch entsprechende Reaktionsführung niedrig gehalten werden, so sinkt die Phthalidausbeute, und es können andere Nebenprodukte auftreten.

Bei der Umkristallisation werden die Phthalide in einem Lösungsmittel aufgelöst und aus diesem durch Abkühlung auskristallisiert. Es muß somit ein Lösungsmittel bereitgestellt und in aufwendiger Weise wieder vom reinen Phthalid abgetrennt werden. Zum Handhaben des Lösungsmittels in einem geschlossenen System ist eine aufwendige Verfahrenstechnik erforderlich. Nach der Abtrennung des Kristallisats von der Mutterlauge muß diese aufkonzentriert werden, um weiterverarbeitet werden zu können. Das erhaltene Produkt kann Reste des Lösungsmittels enthalten, das durch Trocknen entfernt werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Phthaliden aus bei der Phthalidherstellung anfallenden Reaktionsgemischen, das die Nachteile der bekannten Aufarbeitungsverfahren vermeidet. Das Verfahren soll insbesondere ohne den Einsatz von Lösungsmitteln und anderen Hilfsstoffen durchführbar sein, eine geringe thermische Belastung der Phthalide sicherstellen und unter wirtschafltichem Energieaufwand durchführbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Phthaliden aus bei der Phthalidherstellung erhaltenen Reaktionsgemischen durch

(a) Abdestillieren von Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes des Phthalids aus dem Reaktionsgemisch, wenn diese Verbindungen im Reaktionsgemisch vorliegen, um als Sumpf ein Rohphthalid zu erhalten,

(b) Kristallisation von Phthalid aus einer Schmelze des Rohphthalids.

Die Kristallisation von Phthalid erfolgt aus einer Schmelze des Rohphthalids, das heißt ohne Zuhilfenahme von weiteren Lösungsmitteln und anderen Hilfsstoffen, wie es beispielsweise bei der Umkristallisation notwendig ist.

Das lösungsmittelfreie Rohphthalid wird dabei aus dem Reaktionsgemisch durch Abdestillieren von Verbindungen erhalten, die niedriger als die gewünschten Phthalide sieden. Wenn in den Reaktionsgemischen derartige Verbindungen vorliegen, so werden somit sie vor der Kristallisation destillativ entfernt. Als Sumpf bleibt dabei ein Rohphthalid zurück, wobei die zur Entfernung der niedrigsiedenden Verbindungen notwendige thermische Belastung deutlich geringer ist als die thermische Belastung, die bei einer zusätzlichen nachfolgenden Destillation des Phthalids notwendig wäre. Das zur Kristallisation eingesetzte Rohphthalid ist somit weitgehend oder vorzugsweise vollständig frei von Lösungsmitteln oder niedriger siedenden Verbindungen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Kristallisation an einer gekühlten Fläche, an der die Kristalle wachsen.

Dabei wird das flüssige Rohphthalid mit einer Kühlfläche in Kontakt gebracht, wobei sich bei der Abkühlung der Kühlfläche Phthalidkristalle an dieser bilden. Nach dem Abschluß der Kristallisationsphase wird die verbleibende Flüssigkeit (Mutterlauge) abgeführt. Die Reinheit der auf der Kühlfläche verbleibenden Phthalidkristalle kann noch erhöht werden, indem

durch partielles Abschmelzen höher verunreinigte Anteile der Kristalle verflüssigt und abgeführt werden (Schwitzen). Zudem besteht die Möglichkeit, durch Waschen, beispielsweise mit dem eingesetzten Rohphthalid oder mit flüssigem Phthalid eines höheren Reinheitsgrades, die Reinheit der Kristalle auf der Kühlfläche zu erhöhen. Schließlich werden die gereinigten Kristalle durch Erwärmung verflüssigt, und die so erhaltene Schmelze des reinen Phthalids wird von der Kühlfläche abgeführt.

Die Kühlfläche, an der die Kristallisation ausgeführt wird, unterliegt keiner Beschränkung, sie kann eine beliebige geeignete Form aufweisen. Die Temperatur der Schmelze während der Kristallisation beträgt vorzugsweise -10 bis 75°C, besonders bevorzugt 20 bis 70°C. Der Feststoffgehalt im Kristallisator liegt üblicherweise zwischen 10 und 90 g, vorzugsweise zwischen 30 und 80 g, pro 100 g Rohphthalid als Einsatzstoff.

Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden.

Die Kristallisation an der gekühlten Fläche kann als statische Kristallisation oder als dynamische Schichtkristallisation durchgeführt werden. Im ersten Fall ruht die eingesetzte Schmelze des Rohphthalids. Ein derartiges statisches Kristallisationsverfahren wird beispielsweise von BEFS/Prokem (Frankreich) oder von Sulzer Chemtech (Schweiz) angeboten. Bei der dynamischen Schichtkristallisation wird die Schmelze des Rohphthalids durch eine Zwangsströmung bewegt. Ein derartiges Verfahren wird beispielsweise von Sulzer Chemtech (Schweiz) angeboten. Bei beiden Verfahrensvarianten sind die gekühlten Flächen im Kristallisationsapparat angeordnet, so daß die sich bildenden Kristalle im Apparat fixiert sind. Vorzugsweise wird die statische Kristallisation durchgeführt, bei der die Schmelze des Rohphthalids ruht und nur natürliche Konvektion auftritt.

Vorteilhaft bei dieser Verfahrensweise ist, daß das Produkt nur einer sehr geringen thermischen Belastung ausgesetzt ist und daß das erforderliche Temperaturniveau niedrig ist, wodurch der Energiebedarf relativ gering ist. Die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge kann ohne zusätzlichen apparativen Aufwand erfolgen.

Die Kristallisation an einer gekühlten Fläche wird vorzugsweise mehrstufig als fraktionierte Kristallisation durchgeführt. Dabei kann die fraktionierte Kristallisation auch bei den anderen geeigneten Kristallisationsverfahren, etwa der Suspensionkristallisation, angewendet werden.

Durch die fraktionierte Kristallisation kann die Reinheit der Phthalide erhöht werden, wenn in einer Reinigungsstufe die gewünschte Endreinheit noch nicht erreicht ist. Durch wiederholte Kristallisation der jeweils entstehenden reinen Fraktionen, die daraufhin verflüssigt werden, kann die gewünschte Endreinheit eingestellt werden.

Üblicherweise werden bei fraktionierter Kristallisation alle Stufen, die Kristallisat erzeugen, das reiner ist als das zugeführte Rohphthalid, Reinigungsstufen und alle anderen Stufen Abtriebsstufen genannt. Zwecksmäßigerweise werden mehrstufige Verfahren hierbei nach dem Gegenstromprinzip betrieben, bei dem nach der Kristallisation in jeder Stufe das Kristallisat von der Mutterlauge abgetrennt wird, und dieses Kristallisat der jeweiligen Stufe mit dem nächsthöheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand der jeweiligen Stufe mit dem nächstniedrigeren Reinheitsgrad zugeführt wird.

Vorzugsweise wird die fraktionierte Kristallisation mit 2 bis 10 Stufen, besonders bevorzugt mit 2 bis 4 Stufen, insbesondere mit 3 Stufen durchgeführt.

Bei der Suspensionskristallisation wird die Schmelze des Rohphthalids durch Wärmeabfuhr kristallisiert. Die sich bildenden Kristalle sind dabei dispers in der restlichen Flüssigphase (Mutterlauge) verteilt und bilden zusammen mit ihr eine Suspension. Nach Erreichen eines gewünschten Kristallgehalts, üblicherweise 10 bis 40 Gew.-%, werden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt. Nach erfolgter Abtrennung können die Kristalle verflüssigt und in einer weiteren Stufe kristallisiert werden.

Die Wärmeabfuhr kann durch Kühlung in einem Wärmeübertrager, vorzugsweise einem Rohbündel-Wärmeübertrager, erfolgen, durch den die Suspension, vorzugsweise rohrseitig, geführt wird. Wenn mit einer Verkrustung der Kühlfläche zu rechnen ist, können mehrere Wärmeübertrager, vorzugsweise 3 Wärmeübertrager, parallel geschaltet werden. Durch Wechselschaltung wird dabei immer einer der Wärmeübertrager außer Betrieb genommen, und durch Erwärmung werden die anhaftenden Phthalidkristalle abgeschmolzen. Hierdurch ist ein kontinuierlicher Betrieb möglich. Beispielsweise kann beim Betrieb der Wärmedurchgangswiderstand des Wärmeübertragers gemessen werden. Wird ein Zustand erreicht, bei dem der Wärmedurchgangswiderstand durch Kristallschichtbildung einen zu hohen Wert annimmt, erfolgt die Umschaltung auf einen zweiten Wärmeüberträger usw. Neben dem Abschmelzen der anhaftenden Kristalle ist auch eine Entfernung durch Durchspülen des Wärmeübertragers mit einer Feed-Lösung des Phthalids möglich. Dadurch ist gleichzeitig eine Vorkühlung des Feeds möglich.

Die für das Kristallwachstum erforderliche Verweilzeit wird in einem Kristallisator, vorzugsweise einem Zwangsumlaufkristallisator, in dessen Suspensionskreislauf die Wärmeübertrager angeordnet sind, geschaffen.

Zudem kann die Wärmeabfuhr aus der Suspension durch einen Wärmeübertrager mit geschabten Kühlflächen (Kratzkühler) erreicht werden. Dabei wird

die Wärme über Kratzkühler, die mit einem Rührkessel oder einem Behälter ohne Rührwerk verbunden sind, abgeführt. Der Umlauf der Kristallsuspension wird hierbei durch eine Pumpe gewährleistet. Daneben besteht oft die Möglichkeit, die Wärme über die Wand eines Rührkessels mit wandgängigem Rührer abzuführen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Wärmeabfuhr und die Einstellung der Verweilzeit apparativ zu vereinen. Dies erfolgt beispielsweise in einem Kühlscheibenkristallisator, wie er beispielsweise von der Goudsche Machinefabrik B.V. (Niederlande) angeboten wird. Die Wärmeabfuhr erfolgt über gekühlte Platten, die zur Vermeidung von Verkrustungen beidseitig gewischt werden. Die Kühlplatten sind so in einem quaderförmigen Behälter angeordnet, daß sie diesen in äquidimensionale Segmente unterteilen, von denen jedes an zwei Seiten von einer Kühlfläche begrenzt ist. Die Suspension bewegt sich von Segment zu Segment und hat ein sehr enges Verweilzeitspektrum. Das Kühlmedium, das innerhalb der Kühlplatten fließt, wird entgegen der Fließrichtung der Suspension geführt. Dadurch erfährt die Suspension auf ihrem Weg durch den Apparat eine nahezu stetige Temperaturerniedrigung und weist damit einhergehend einen zunehmenden Kristallgehalt auf.

Zur Abtrennung der Mutterlauge von dem auskristallisierten Phthalid eignen sich alle bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung. Beispielsweise können die Kristalle aus der Suspension über eine Zentrifuge, insbesondere eine Schubzentrifuge, oder ein Filter, besonders bevorzugt ein Bandfilter oder ein Drehtellerfilter getrennt werden. Dem Filtrieren oder Zentrifugieren kann eine Voreindickung der Suspension, beispielsweise durch Hydrozyklone, vorgeschaltet werden. Neben ein- oder mehrstufigen Schubzentrifugen sind auch Schneckenzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter) geeignet. Die Filtration kann diskontinuierlich oder kontinuierlich unter Druck oder bei vermindertem Druck erfolgen. Bei Verwendung von Filternutschen können diese ein Rührwerk aufweisen.

Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle beziehungsweise des Kristallkuchens vorgesehen werden. Die in Stufe (b) erhaltenen Kristalle können beispielsweise durch Waschen/oder Schwitzen weiter gereinigt werden. Beim Waschen liegt die Waschflüssigkeitsmenge vorzugsweise zwischen 10 und 500 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallisat, besonders bevorzugt zwischen 30 und 200 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallisat. Geeignete Waschflüssigkeiten sind beispielsweise das flüssige Reinprodukt, das durch Schmelzen der erhaltenen Kristalle erhalten wird, oder das flüssige Rohphthalid. Das Waschmittel sollte eine höhere Reinheit als die Mutterlauge, aus der das Kristallisat abgetrennt wurde, aufweisen. Das Durchführen des Waschens oder Schwitzens kann unter Umständen eine weitere Reinigungs- beziehungsweise Kristallisationsstufe einsparen.

Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten erfolgen. Vorteilhafterweise werden Waschkolonnen, in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder Filternutschen oder Bandfilter verwendet. Das Waschen kann auf Zentrifugen oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei kann die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden.

Beim Schwitzen handelt es sich um ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche der Kristalle. Vorteilhafterweise beträgt die Schwitzmenge zwischen 5 und 35 g abgeschmolzenes Kristallisat/100 g Kristallisat vor dem Schwitzen. Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Bandfiltern. Auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und Schwitzen in einem Apparat kann geeignet sein.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Reinheit besteht darin, das Kristallisat nach der Abtrennung anzumaischen und erneut einer Trennung zu unterziehen. Das Anmaischen kann im Reinprodukt oder in der Schmelze des Rohphthalids erfolgen.

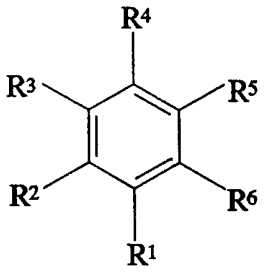
Die Reinheit des erhaltenen Phthalids beträgt vorzugsweise 97 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 98,5 bis 99,5 Gew.-%.

Besonders bevorzugt wird die Kristallisation des Phthalids aus der Schmelze des Rohphthalids in Stufe (b) durch dreistufige statische Schmelzekristallisation durchgeführt.

Das Reaktionsgemisch, aus dem die Phthalide isoliert werden, kann aus einem beliebigen Herstellungsverfahren zur Herstellung von Phthaliden stammen. Beispielsweise kann es aus der elektrolytischen Reduktion stammen, wie sie beispielsweise in DE-A 21 44 419 und DE-A 25 10 920 oder DE-A 196 18 854 beschrieben ist. Das Reaktionsgemisch kann dabei Lösungsmittel, Leitsalze, anodische Depolarisatoren, Mediatoren oder Gemische davon enthalten.

Bei der elektrolytischen Reduktion werden insbesondere Phthalsäure oder Phthalsäurederivate, bei denen die Carboxygruppen durch Einheiten ersetzt sein können, die von Carboxygruppen in einer Kondensationsreaktion ableitbar sind, und eines oder mehrere der Wasserstoffatome der o-Phenylen-Einheit der Phthalsäure durch inerte Reste substituiert sein können, in einem Elektrolyten gelöst an einer Kathode in einer ungeteilten Elektrolysezelle reduziert.

Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Phthalide werden insbesondere solche der allgemeinen Formel (I)



(I)

eingesetzt, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2, R^3, und R^4:		unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1- bis C_4-Alkyl oder Halogen
R^5, R^6:	(a)	unabhängig voneinander -COOH oder COOX, wobei X für C_1- bis C_4-Alkyl steht,
	(b)	einer der Substituenten R^5 oder R^6 $-COONY_4$ und der andere Substituent $CONH_2$, wobei Y für C_1- bis C_4-Alkyl oder Wasserstoff steht,
	(c)	R^5 und R^6 zusammen -CO-O-CO-.

Besonders bevorzugt sind die Derivate der Phthalsäure, bei denen R^1, R^2, R^3 und R^4 Wasserstoff bedeuten und darunter insbesondere die Phthalsäure-di-(C_1- bis C_3-alkyl)-ester, vor allem der Phthalsäuredimethylester.

Die elektrochemische Umsetzung dieser Ausgangsprodukte kann beispielsweise nach der Methode erfolgen, wie sie in der DE-A 196 18 854 beschrieben ist.

Bei diesem Verfahren werden als Elektrodenmaterialien (sowohl Kathode als auch Anode) vor allem handelsübliche Elektroden aus Graphit oder Kohle eingesetzt.

Bei dem Elektrolyten handelt es sich üblicherweise um eine 2 bis 40 Gew.-%ige Lösung der Phthalsäure oder eines Phthalsäurederivates in einem organischen Lösungsmittel oder einer Mischung aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser, wobei die Mischung im allgemeinen weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% Wasser enthält.

Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische C_1- bis C_4-Alkohole, insbesondere Methanol oder Ethanol oder Mischungen derartiger Alkohole mit einem Carbonsäureamid wie Dimethylformamid oder tert.-Butylformamid.

Als Leitsalze enthalten die Elektrolyte beispielsweise quarternäre Ammoniumsalze, wie Tetra-(C_1- bis C_4-alkyl)ammoniumhalogenide oder -tetrafluoroborate und bevorzugt Methyltributylammonium- oder Methyltriethylammoniummethylsulfat, üblicherweise in Mengen von 0,4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Elektrolyt.

Für den anodischen Koppelprozeß empfiehlt es sich, als anodischen Depolarisator übliche organische Verbindungen einzusetzen, deren Eignung für die elektrochemische Oxidation dem Fachmann allgemein bekannt ist. Einige der anodischen Koppelprozesse werden bevorzugt in Anwesenheit eines Mediators durchgeführt. Geeignete anodische Koppelprozesse werden beispielsweise in D. Kyriakou, Modern Electroorganic Chemistry, Springer, Berlin 1994 in Kapitel 4.2 beschrieben.

Als anodische Koppelprozesse eignen sich insbesondere die Oxidationen von C-O- oder C-N-Einfach- oder -Doppelbindungen, z.B. die Oxidation von Carbonsäuren, oder die oxidative C-C-Verknüpfung insbesondere von Naphthalinen oder aktivierten CH-Gruppen sowie die Oxidation von an einen aromatischen Kern gebundenen Methylgruppen zu Aldehyden.

Als besonders günstig hat sich der Einsatz von Methylbenzol oder kernsubstituierten Derivaten des Methylbenzols erwiesen, bei dem 1 bis 3 Wasserstoffatome des Phenylrestes durch C_1- bis C_6-Alkylreste oder C_1- bis C_4-Alkoxyreste ersetzt sein können. Beispiele für derartige anodische Depolarisatoren sind p-Xylol und p-tert-Butyltoluol.

Bei der Herstellung von Aldehyden als Koppelprodukten empfiehlt sich der Einsatz der genannten Alkohole als Lösungsmittel, da die Aldehyde acetalisiert und vor einer Weiteroxidation geschützt werden.

Als Mediatoren eignen sich insbesondere Halogenverbindungen, vor allem Bromide oder Iodide.

Was die sonstigen Verfahrensparameter wie Temperatur und Stromdichte betrifft, so sind diese unkritisch, solange sie sich im für elektrochemische Umsetzungen organischer Verbindungen üblichen Rahmen bewegen. Sie sind beispielsweise in der DE-A 25 10 920 näher spezifiziert.

Wenn der Umsatz so weit fortgeschritten ist, daß das Molverhältnis (M), gebildet aus dem Anteil an Phthalid und der Summe aus dem Anteil an Phthalid und der Phthalidsäure oder den Phthalsäurederivaten im Elektrolyten 0,8:1 bis 0,99:1 bevorzugt 0,88:1 bis 0,95:1 beträgt, trägt man den Elektrolyten aus der Elektrolysezelle aus.

Die Reaktion kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens wird man zweckmäßigerweise den kontinuierlichen Austrag des Elektrolyten und die kontinuierliche Ergänzung der inerten Bestandteile des Elektrolyten, wie der Lösungsmittel und Leitsalze sowie der Ausgangsprodukte für die elektrochemische Reaktion, so aufeinander und auf die Reaktionsgeschwindigkeit abstimmen, daß die Konzentration aller Bestandteile des Elektrolyten weitgehend konstant bleibt. Dies gilt insbesondere für das Molverhältnis (M), das sich innerhalb des definitionsgemäßen Bereiches bewegt.

Im allgemeinen wird der ausgetragene Elektrolyt, d.h. das Reaktionsgemisch vor der Kristallisation destillativ aufgearbeitet, wie es vorstehend beschrieben ist.

Die beim erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren entstehende Mutterlauge und die gegebenenfalls erhaltene Waschlösung können ohne weitere Aufarbeitung in die Elektrolysezelle zurückgeführt werden, da sie im wesentlichen aus einem Gemisch von Phthalid und der entsprechenden Ausgangsverbindung bestehen.

Das zur Reinigung eingesetzte Reaktionsgemisch kann aus der homogen oder heterogen katalysierten Hydrierung von Phthalsäurederivaten stammen.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, die zugrundeliegende Reaktion und die eingesetzten Katalysatoren sind beispielsweise in EP-A-0 542 037, EP-A-0 089 417, EP-A-0 420 062 und DE-A-32 45 544 beschrieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthaliden aus bei der Phthalidherstellung anfallenden Reaktionsgemischen durch

   (a) Abdestillieren von Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes des Phthalids aus dem Reaktionsgemisch, wenn diese Verbindungen im Reaktionsgemisch vorliegen, um als Sumpf ein Rohphthalid zu erhalten,

   (b) Kristallisation von Phthalid aus einer Schmelze des Rohphthalids.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation an einer gekühlten Fläche durchgeführt wird, an der die Kristalle wachsen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation als Suspensionskristallisation durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation mehrstufig als fraktionierte Kristallisation durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe (b) erhaltenen Kristalle durch Waschen und/oder Schwitzen weiter gereinigt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch aus der elektrolytischen Reduktion stammt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch Lösungsmittel, Leitsalze, anodische Depolarisatoren, Mediatoren oder Gemische davon enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch aus der homogen katalysierten Hydrierung von Phthalsäurederivaten stammt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch aus der heterogen katalysierten Hydrierung von Phthalsäurederivaten stammt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ɔnal Application No
PCT/EP 98/05983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D307/88

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 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 21 44 419 A (BASF AG) 8 March 1973 cited in the application see claims see page 4, paragraph 3-4 see page 5 - page 6; example 1	1-12
A	DE 25 10 920 A (BASF AG) 30 September 1976 cited in the application see claims see page 3 - page 4; examples 1,2	1-12
P,A	WO 97 43464 A (BASF AG ;PUETTER HERMANN (DE); HANNEBAUM HEINZ (DE)) 20 November 1997 cited in the application see abstract; claims see page 4 - page 5; examples 1,2	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10 February 1999	19/02/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Paisdor, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter onal Application No
PCT/EP 98/05983

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2144419 A	08-03-1973	NONE	
DE 2510920 A	30-09-1976	NONE	
WO 9743464 A	20-11-1997	DE 19618854 A	13-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. ›nales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D307/88

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 21 44 419 A (BASF AG) 8. März 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche siehe Seite 4, Absatz 3-4 siehe Seite 5 - Seite 6; Beispiel 1	1-12
A	DE 25 10 920 A (BASF AG) 30. September 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche siehe Seite 3 - Seite 4; Beispiele 1,2	1-12
P,A	WO 97 43464 A (BASF AG ;PUETTER HERMANN (DE); HANNEBAUM HEINZ (DE)) 20. November 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 4 - Seite 5; Beispiele 1,2	1-12

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Februar 1999	19/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Paisdor, B

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05983

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2144419 A	08-03-1973	KEINE	
DE 2510920 A	30-09-1976	KEINE	
WO 9743464 A	20-11-1997	DE 19618854 A	13-11-1997