

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **89107289.4**

Int. Cl. 4: **C25B 3/02**

Anmeldetag: **22.04.89**

Priorität: **29.04.88 DE 3814498**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.89 Patentblatt 89/44

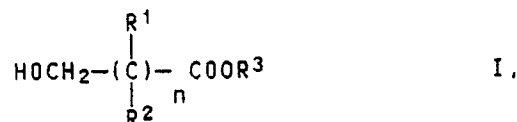
Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Steiniger, Michael, Dr.**
Wolfskeule 12
D-6730 Neustadt(DE)
 Erfinder: **Hannebaum, Heinz**
Ostring 56
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern.

Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, R¹ und R² Wasserstoffatome, Hydroxi- oder Alkoxygruppen, aliphatische oder olefinische, geradkettige, verzweigte oder ringförmige Kohlenwasserstoffreste bedeuten, wobei R¹ und R² auch gemeinsam für einen Alkylrest stehen können, und die Kohlenwasserstoffreste noch durch Halogenatome, Hydroxi-, Epoxi- oder Nitrilgruppen substituiert sein können, und R³ für einen niedermolekularen Alkylrest steht, durch elektrochemische Oxidation von Hydroxialdehyden der allgemeinen Formel



in Gegenwart von Alkoholen der Formel R³OH und von von ionogenen Bromiden oder Chloriden in einer ungeteilten Elektrolysezelle.

Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern

Diese Erfindung betrifft ein neues Verfahren für die Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern durch elektrochemische Oxidation von Hydroxialdehyden.

Es sind schon verschiedene Verfahren für die einstufige Überführung von Aldehyden in Carbonsäureestern bekannt geworden, von denen jedoch nur wenige dafür geeignet sind, aliphatische Hydroxialdehyde unter Erhalt der primären oder sekundären Hydroxylfunktion in Gegenwart von niederen Alkoholen zu Hydroxycarbonsäureestern zu oxidieren. So ist z.B. aus Acta Chem. Scand. 27, 3009 (1973) bekannt, daß sich Glykolaldehyd mit Silbercarbonat auf Kieselgur in Methanol zu Glykolsäuremethylester oxidieren läßt. Die Verwendung des teuren Silbers als Oxidationsmittel und die zur Vermeidung von Silberverlusten aufwendige Regenerierung machen dieses Verfahren für eine industrielle Anwendung wirtschaftlich uninteressant.

In J. Org. Chem. 53, 218-219 (1988) wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man 3-Hydroxi-2,2-dimethylpropanal in Methanol in Gegenwart von Kaliumjodid und einer starken Base wie Natriummethanolat elektrochemisch zu 3-Hydroxipivalinsäuremethylester oxidiert. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Elektrolyse in einer geteilten Elektrolysezelle an Platinanoden durchgeführt wird. Das bedeutet im Vergleich zu ungeteilten Elektrolysezellen nicht nur einen höheren Investitionsaufwand, sondern auch einen höheren Energieverbrauch, da durch die geringe Leitfähigkeit des organischen Elektrolyten an dem Separator (Diaphragma) ein hoher Spannungsabfall auftritt. Weiterhin ist von Nachteil, daß sich nach dieser Methode, die die Anwesenheit von Natriummethanolat voraussetzt, nur solche aliphatische Aldehyde oxidieren lassen, die keine Aldol-Kondensation eingehen können.

Es wurde nun gefunden, daß man Hydroxycarbonsäureester der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, R¹ und R² Wasserstoffatome, Hydroxigruppen, Alkoxygruppen oder aliphatische oder olefinische, geradkettige, verzweigte oder ringförmige Kohlenwasserstoffreste bedeuten, wobei R¹ und R² auch gemeinsam für einen Alkylrest stehen können, und die Kohlenwasserstoffreste noch durch Halogenatome, Hydroxi-, Epoxi- oder Nitrilgruppen substituiert sein können, und R³ für einen niedermolekularen Alkylrest steht, besonders vorteilhaft durch elektrochemische Oxidation von Hydroxialdehyde der allgemeinen Formel



in Gegenwart von Alkoholen der Formel R³OH, wobei n, R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, herstellen kann, wenn man die elektrochemische Oxidation in Gegenwart von ionogenen Bromiden oder Chloriden in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführt.

Nach dem neuen Verfahren erhält man die Hydroxycarbonsäureester mit hoher Selektivität und hohen Stromausbeuten. Dieses vorteilhafte Ergebnis ist überraschend, da in J. Electrochem. Soc. 125, 1401-1403 (1978) beschrieben ist, daß die elektrochemische Oxidation primärer Alkohole in ungeteilten Elektrolysezellen an Graphitelektroden in Gegenwart von Chlorid- und Bromidionen zu Aldehyden führt. Demnach wären als Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens ω,ω-Dialkoxycarbonsäureester oder Dicarbonsäureester zu erwarten gewesen.

Das Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens war weiterhin nicht naheliegend, da in J. Org. Chem. 53, 218 (1988) erwähnt ist, daß die elektrochemische Oxidation der Aldehyde nicht in Gegenwart von Kaliumbromid oder Kaliumchlorid gelingt, sondern nur mit Jodiden oder Jod in Gegenwart von Natriummethanolat in geteilten Elektrolysezellen zu zufriedenstellenden Ausbeuten führt.

In den Hydroxialdehyden der Formel II bedeutet n eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5. Die als Reste R¹ und R² genannten aliphatischen oder olefinischen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasser-

stoffreste sind z.B. Alkyl- oder Alkylengruppen mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl-, Ethyl-, n- oder iso-Propyl, n-, iso- oder tert. Butylgruppen. Substituierte Kohlenwasserstoffreste der genannten Art sind z.B. Hydroximethyl-, Chlormethyl- oder Hydroxiethylgruppen. Ringförmige Kohlenwasserstoffe sind z.B. Cycloalkylreste mit 3 bis 8, insbesondere 5 und 6 Kohlenstoffatomen. Beide

5 Reste R¹ und R² kommen auch zusammen für einen Alkylrest, der z.B. aus 2 bis 5 Methylgruppen bestehen kann, stehen.

In den Alkoholen der Formel R³OH steht R³ für einen niedermolekularen Alkylrest, insbesondere für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen Methyl- oder Ethylrest. Beispielsweise können n- oder iso Propanol, n-Butanol, n-Pentanol und bevorzugt Methanol oder Ethanol verwendet

10 werden. Als ionogene Halogenide kommen Salze der Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure in Betracht. Bevorzugt sind Salze der Bromwasserstoffsäure, wie Alkali, Erdalkalibromide sowie quartäre Ammonium-, insbesondere Tetraalkylammoniumbromide. Das Kation spielt keine erfindungswesentliche Rolle, es können daher auch andere ionogene Metallhalogenide verwendet werden, vorteilhaft wird man jedoch billige Halogenide wählen. Beispielsweise seien Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumbromid,

15 sowie Di-, Tri- und Tetramethyl- oder Tetraethylammoniumbromid genannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den technisch üblichen Elektrolysezellen durchgeführt werden. Vorteilhaft kann man es in einer ungeteilten Durchflußzelle durchführen, die es ermöglicht zur Minimierung der Zellspannung den Elektrodenabstand sehr gering zu halten. Die bevorzugten Elektrodenabstände liegen bei 1 mm oder darunter, insbesondere bei 0,25 bis 0,5 mm.

20 Bevorzugtes Anodenmaterial ist Graphit. Es können aber auch andere unter den Reaktionsbedingungen stabile Anodenmaterialien benutzt werden. Das Kathodenmaterial besteht z.B. aus Metallen wie Blei, Eisen, Stahl, Nickel oder Edelmetallen wie Platin. Bevorzugtes Kathodenmaterial ist ebenfalls Graphit.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten kann in weiten Grenzen gewählt werden. So besteht der Elektrolyt beispielsweise aus

25 1 bis 80 Gew.% Hydroxialdehyd der Formel II
10 bis 95 Gew.% R³OH
0,1 bis 10 Gew.% Halogenid

Dem Elektrolyten kann, falls gewünscht, ein Lösungsmittel, etwa zur Verbesserung der Löslichkeit des Hydroxialdehyds oder des Halogenids zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Nitrile, wie Acetonitril und Ether, wie Tetrahydrofuran. Man gibt die Lösungsmittel z.B. in Mengen bis zu 30 Gew.%, bezogen auf den Elektrolyten, zu. Die Stromdichte ist kein begrenzender Faktor für das erfindungsgemäße Verfahren, sie beträgt z.B. 1 bis 25 A/dm². Vorzugsweise wird mit 3 bis 12 A/dm² elektrolysiert. Die Temperatur wird bei druckloser Fahrweise der Elektrolyse zweckmäßigerweise so gewählt, daß sie zumindest 5 bis 10 °C unter dem Siedepunkt des Elektrolyten liegt. Bei Verwendung von Methanol oder Ethanol

35 wird vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 30 °C elektrolysiert. Es wurde überraschend festgestellt, das das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit bietet, die Hydroxialdehyde weitgehend umzusetzen, ohne daß es zu Ausbeuteverlusten an Hydroxycarbonsäureestern z.B. durch Folgeoxidationen kommt. Auch die Stromausbeuten sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ungewöhnlich hoch. So ist der Hydroxialdehyd bei Elektrolyse mit 2 bis 2,5 F/Mol Hydroxialdehyd bereits vollständig umgesetzt.

40 Die Aufarbeitung der Elektrolyseausträge kann man nach an sich bekannten Methoden vornehmen. Zweckmäßigerweise wird der Elektrolyseaustrag destillativ aufgearbeitet. Überschüssiges Alkanol und evtl. eingesetztes Kolösungsmittel werden zunächst abdestilliert. Die Halogenide werden in bekannter Weise, z.B. durch Filtration oder Extraktion abgetrennt, und die Hydroxycarbonsäureester werden reindestilliert bzw. umkristallisiert. Alkanol, evtl. nicht umgesetzter Hydroxialdehyd und Kolösungsmittel sowie Halogenide

45 können vorteilhaft zur Elektrolyse zurückgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hydroxycarbonsäureester sind vielfältig einsetzbare Zwischenprodukte für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln oder Polymeren.

50 Beispiele 1 bis 9

Die Elektrooxidation wurde in einer ungeteilten Elektrolysezelle mit Anoden und Kathoden aus Graphit bei Temperaturen von 20 bis 25 °C durchgeführt. Die Zusammensetzung des eingesetzten Elektrolyten

55 sowie die Elektrolysebedingungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Während der Elektrolyse wurde der Elektrolyt mit 200 l/h über einen Wärmetauscher durch die Zelle gepumpt.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Alkohol bei Normaldruck abdestilliert und der verbleibenden Rückstand bei 1 bis 40 mbar reindestilliert. Die Hydroxycarbonsäureester wurden bei einem Umsatz von

> 98 % in Ausbeuten von 54 bis 81 %, bezogen auf den Ausgangsstoff (II), erhalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

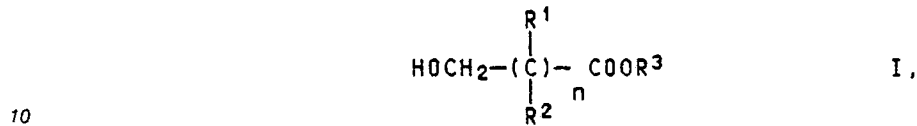
55

Tabelle

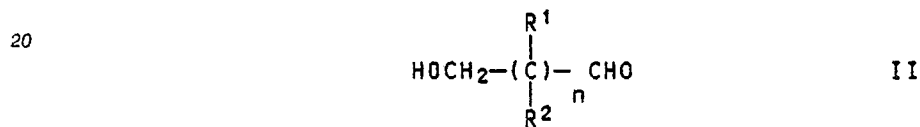
Nr.	n	Hydroxialdehyd der Formel II		Alkanol der Formel R ³ OH	Zusammensetzung des Elektrolyten			Elektrizitätsmenge (F/mol)	Stromdichte (A/dm ²)	Spannung (V)	Umsatz (%)	Ausbeute (%)
		R ¹	R ²		II	Halogenid [Gew. %]	R ³ OH					
1	1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	25	1	74	2.2	10	5.4	99	70
2	1	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	10	1	89	2.5	10	4.8	99	54
3	1	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	10	1	89	2.5	10	5.0	100	81
4	1	CH ₃	CH ₂ OH	CH ₃	24	1	75	2.5	10	6.6	98	62
5	1	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	10	1	89	2.5	10	5.2	100	60
6	1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	20	1	79	2.5	10	4.3	98	63
7	2	H	H	CH ₃	5	1	94	2.3	7.5	4.2	99	68
8	3	H	H	CH ₃	10	1	89	2.5	10	4.5	99	60
9	1	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	10	1	89	2.5	7.5	9.6	99	54
Anmerkung zur Tabelle:												
Im Beispiel 6 wurde als Halogenid LiCl eingesetzt. In allen anderen Beispielen wurde als Halogenid NaBr eingesetzt. Die in den Beispielen 3 und 4 angegebenen Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt.												

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxycarbonsäureestern der allgemeinen Formel



15 in der n eine ganze Zahl von 0 bis 10 bedeutet, R¹ und R² Wasserstoffatome, Hydroxigruppen, Alkoxigruppen oder aliphatische oder olefinische, geradkettige, verzweigte oder ringförmige Kohlenwasserstoffreste bedeuten, wobei R¹ und R² auch gemeinsam für einen Alkylrest stehen können, und die Kohlenwasserstoffreste noch durch Halogenatome, Hydroxi-, Epoxi- oder Nitrilgruppen substituiert sein können, und R³ für einen niedermolekularen Alkylrest steht, durch elektrochemische Oxidation von Hydroxialdehyden der allgemeinen Formel



25 in Gegenwart von Alkoholen der Formel R³OH, wobei n, R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Oxidation in Gegenwart von ionogenen Bromide oder Chloriden in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführt.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als ionogenes Bromid ein Alkali- oder Erdalkalibromid oder ein quartäres Ammoniumbromid verwendet.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Oxidation an Graphitanoden vornimmt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol der Formel R³OH Methanol oder Ethanol verwendet.

35 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Oxidation bei Stromdichten von 1 bis 25 A/dm² vornimmt.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,Y	J. ORG. CHEM., Band 53, 1988, Seiten 218-219, American Chemical Society; M. OKIMOTO et al.: "Electrochemical transformations of aldehydes into methyl carboxylates and nitriles" * Tabelle I * ---	1,2,4,5	C 25 B 3/02
Y	J. ORG. CHEM., Band 50, 1985, Seiten 4967-4969, American Chemical Society; T. SHONO et al.: "Electrooxidative transformation of aldehydes to esters using mediators" * Seite 4, Tabelle 1 * -----	1,2,4,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 B 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	27-07-1989	GROSEILLER PH.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			