



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 012 215
A1

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

㉑ Anmeldenummer: 79104324.3

㉓ Int. Cl.³: **C 25 B 3/00, C 07 C 91/26**

㉒ Anmeldetag: 06.11.79

㉔ Priorität: 11.11.78 DE 2849065

㉕ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

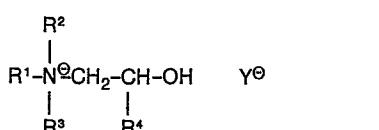
㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80
Patentblatt 80/13

㉗ Erfinder: Distler, Harry, Dr. Dipl.-Chem., In den Hahndorren 5, D-6719 Bobenheim (DE)
Erfinder: Habermann, Wolfgang, Gonsenheimer Spiess 8, D-6500 Mainz 1 (DE)
Erfinder: Kranz, Joachim, Dr. Dipl.-Chem., Rheinrugenstrasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: Widder, Rudi, Dr. Dipl.-Chem., In der Taesch 7, D-6906 Leimen (DE)

㉘ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT

㉙ Quaternäre Ammoniumsalze und ihre Verwendung als Leitsalze.

㉚ Quartäre Ammoniumsalze der Formel



in der R¹, R² und R³ C₁- bis C₄-Alkyl, R⁴ Wasserstoff, Met-hyl oder Äthyl und Y[⊖] C₃- bis C₁₈-Alkansulfonat, C₂- bis C₁₈-Alkensulfonat, 2-Hydroxy-C₂- bis C₈-Alkansulfonat, wo-bei der Alkanrest durch Phenyl oder Cyclohexyl substituiert sein kann, durch Fluor substituiertes C₆- bis C₁₀-Alkansulfo-nat, Phenolsulfonat, C₁- bis C₁₈-Alkylphenylsulfonat,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}^5-\text{C}-\text{O}^\ominus \end{array}$, worin R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₈-Hydroxyalkyl, C₂- bis C₁₈-Alkenyl oder durch Fluor oder durch Fluor und Chlor substituiertes C₅- bis C₁₉-Alkyl steht,
 $\frac{1}{2}\text{O}^\ominus-\text{C}-\text{X}-\text{C}-\text{O}^\ominus$, worin X für C₂- bis C₈-Alkylen oder Alkeny-

len steht, $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2\ominus}$ oder Hydrogencarbonat bedeuten.

Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Leitsalzen erhält man bei elektrochemischen Verfahren höhere Strom-ausbeuten bei gleichzeitig niedrigerer Zellenspannung.

A1
0 012 215
EP

Verwendung von quartären Ammoniumsalzen als Leitsalze

Die Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Ammoniumsalzen vom Typ des Cholins als Leitsalze.

5

Für viele elektrochemisch durchgeführte Synthesen von organischen Verbindungen werden als Lösungsmittel für die Ausgangsprodukte oder für das Verfahrensprodukt organische Flüssigkeiten, insbesondere Alkohole benötigt. Um die für die

10 Elektrolyse erforderliche Leitfähigkeit zu erreichen, müssen den Flüssigkeiten Verbindungen zugegeben werden, welche der Flüssigkeit die benötigte Leitfähigkeit geben. Die für diesen Zweck verwendeten Verbindungen, die in der Regel Salze sind, müssen außerdem unter den Reaktionsbedingungen stabil

15 sein.

Quartäre Aryl-alkylammoniumsalze, quartäre Tetraalkylammoniumsalze sowie Ammoniumsalze von primären, sekundären oder tertiären Aminen werden in Gegenwart von alkalisch wirkenden

20 Verbindungen zu Ammoniumbasen, bzw. zu den freien Aminen und Alkalimetallsalzen umgesetzt, wodurch der elektrochemische Prozeß gestört werden kann, z.B. durch Nebenreaktionen der freien Amine.

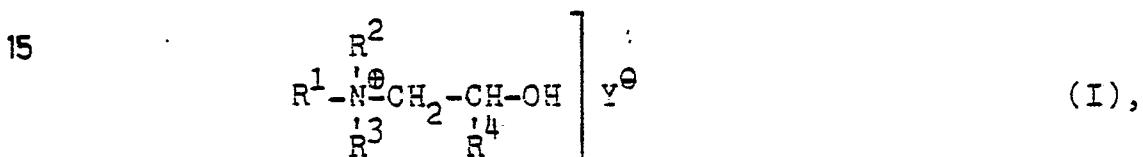
25 Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von Arylsulfon-, Arylcabsonsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylcabsonsäuren sind in den verwendeten organischen Flüssigkeiten oft schlecht löslich, so daß keine ausreichende Leitfähigkeit erzielt wird. Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Carbonsäuren können außerdem teilweise durch Decarboxylierung abgebaut werden.

35 Lösliche Sulfide, Cyanide und Rhodanide sind bei der Elektrolyse nicht genügend stabil, da diese anodisch oxidiert werden (Zersetzung). Durch lösliche Chloride, wie Lithium-

chlorid u.a. treten Korrosionsprobleme auf und in ungeteilten Zellen können an der Anode Chlorierungen eintreten. Die unter den Elektrolysebedingungen stabilen Chlorate und Perchlorate stellen in organischen Medien ein Sicherheitsrisiko dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Salze von Verbindungen aufzufinden, die für die Verwendung als Leitsalze bei elektrochemischen Prozessen in organischen Flüssigkeiten geeignet sind und welche nicht die Nachteile der für diese Medien bekannten Leitsalze aufweisen.

Es wurde gefunden, daß quartäre Ammoniumsalze der Formel



in der R^1 , R^2 und R^3 C_1 - bis C_4 -Alkyl, R^4 Wasserstoff, Methil oder Äthyl und v C_3 - bis C_{18} -Alkansulfonat; C_2 - bis C_{18} -Alkensulfonat, 2-Hydroxy- C_2 - bis C_8 -alkansulfonat, wo bei der Alkanrest durch Phenyl oder Cyclohexyl substituiert sein kann, durch Fluor substituiertes C_6 - bis C_{10} -Alkansulfonat, Phenolsulfonat, C_1 - bis C_{18} -Alkylphenylsulfonat,

$25 \quad R^5-O^{\ominus}$, worin R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{18} -Hydroxyalkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl oder durch Fluor oder durch Fluor und Chlor substituiertes C_5 - bis C_{19} -Alkyl steht, $1/2 O^{\ominus}-C-X-C-O^{\ominus}$, worin X für C_2 - bis C_8 -Alkylen oder

$30 \quad O^{\ominus} O^{\ominus}$ Alkenylen steht, $1/2 (CO_3^{2\ominus})$ oder Hydrogencarbonat bedeuten, als Leitsalze zur Elektrolyse in organischen Flüssigkeiten hervorragend geeignet sind. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Leitsalze sind in vielen Lösungsmitteln insbesondere in

C_1 - bis C_{12} -Alkanolen gut löslich, so daß die Lösungen hohe bis gute Leitfähigkeit aufweisen.

5 Die Verbindungen (I) sind außerdem unter den Elektrolysebedingungen stabil und wenig bis nicht hygroskopisch, so daß auch solche Verfahren ohne großen Aufwand durchgeführt werden können, bei denen Wasser stören würde.

10 Als Substituenten sind für R^1 , R^2 und R^3 z.B. im einzelnen zu nennen: Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können. So kann z.B. R^1 und R^2 je für Methyl oder Äthyl und R^3 und R^4 je für Wasserstoff stehen. Vorzugsweise stehen $R^1 = R^2 = R^3$ für Methyl.

15 Für R^4 ist Wasserstoff bevorzugt.

20 In der Formel I steht Y^Θ für Anionen die sich von Sulfonsäuren, Carbonsäuren oder der Kohlensäure ableiten. Im einzelnen sind als diesen Anionen zugrundeliegenden Säuren z.B. zu nennen:

- a) C_3 - bis C_{18} -Alkansulfonsäuren und C_2 - bis C_{18} -Alken-sulfonsäuren: Propan-, Butan-, Pentan-, Hexan-, Octan-, Decan-, Dodecan-, Tetradecan-, Hexadecan- und Octadecansulfonsäuren; Vinylsulfonsäure, Propensulfonsäure und α -Olefinsulfonsäuren, die durch Sulfonierung von z.B. C_{10}/C_{14} , C_{11}/C_{14} - oder C_{15}/C_{18} -Olefin gemischen erhalten werden;
- 30 b) 2-Hydroxy- C_2 - bis C_8 -alkansulfonsäure, die gegebenenfalls noch weiter substituiert sein können: 2-Hydroxy-äthansulfonsäure, 2-Hydroxypropensulfonsäure, 2-Hydroxybutansulfonsäure, 2-Hydroxy-2-phenyl-äthansulfonsäure, 2-Hydroxy-2-cyclohexyläthansulfonsäure;

- c) durch Fluor substituierte C₆- bis C₁₀-Alkansulfonsäure, die durch elektrochemische Fluorierung der entsprechenden Sulfonsäuren erhalten werden, wobei ein Teil bis alle Wasserstoffatome durch Fluor substituiert sein können: Perfluorhexansulfonsäure, Perfluorheptansulfosäure, Perfluoroctansulfosäure, Perfluornonansulfosäure;
- d) C₁- bis C₁₈-Alkylphenylsulfosäuren: o- und p-Toluolsulfosäure, o- und p-Äthylbenzolsulfosäure, p-Isopropylbenzolsulfosäure, p-Butylbenzolsulfosäuren, Hexylbenzolsulfosäure, Octylbenzolsulfosäure, Decylbenzolsulfosäure, Dodecylbenzolsulfosäure, Tetradecylbenzolsulfosäure, Hexadecylbenzolsulfosäure, Octadecylbenzolsulfosäure;
- e) Mono- und Dicarbonsäuren: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, 2-Äthylhexansäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Korksäure;
- f) durch Fluor oder durch Chlor und Fluor substituierte Carbonsäuren, die durch Telomerisation von Tetrafluoräthylen und/oder Chlor-fluoräthylen in Gegenwart von Chloroform und folgender Hydrolyse der die -CCl₃-Gruppe enthaltenden Telomerivate oder durch elektrochemische Fluorierung der entsprechenden Carbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen erhalten werden: Perfluorpentancarbonsäure, Perfluorhexancarbonsäure, Perfluorheptancarboncarbonsäure, Perfluoroctancarbonsäure, Perfluornonancarbonsäure.
- Bevorzugt sind Salze der Formel I, in denen Y² ein Anion

ist, das sich von 2-Hydroxy-C₂- bis C₄-alkansulfonsäuren, Ameisensäure, C₁- bis C₁₂-Alkylcarbonsäuren, p-Toluolsulfon-

säure, Phenolsulfonsäure, Perfluor-C₆- bis C₁₀-alkansulfon-

säuren oder Perfluor-C₅- bis C₉-alkancarbonsäuren ableitet,

- 5 da in Gegenwart dieser Leitsalze sehr reine Verfahrenspro-
dukte erhalten werden. Besonders bevorzugte Salze der
Formel I liegen dann vor, wenn Y[⊖] ein Anion der 2-Hydroxy-
butansulfonsäure, der Capronsäure, der Caprylsäure, der Ca-
prinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure, der Phenol-
10 sulfonsäure, der Perfluoroctansulfonsäure oder der Perfluor-
octansäure ist, da mit diesen Leitsalzen sehr reine Verfah-
rensprodukte in hoher Ausbeute erhalten werden.

Von diesen sind als Leitsalze wiederum solche bevorzugt, bei

- 15 denen das Kation das Choliniumion ist.

Die erfindungsgemäß als Leitsalze zu verwendenden quartären Ammoniumsalze der Formel I sind z.B. als Leitsalze ausge-
zeichnet bei dem in der DE-OS 27 11 005 beschriebenen Verfah-

- 20 ren zur Herstellung von metallfreiem Phthalocyanin durch
Elektrolyse von o-Phthalodinitril und bei anderen
elektrochemischen Verfahren geeignet, z.B. bei der Synthe-
se von Adipinsäuredinitril, bei der Abscheidung von Me-
tallen aus organischen Elektrolyten und der elektroche-
25 mischen Reduktion von CO₂ zu Oxalsäure. Mit den erfindungs-
gemäß als Leitsalze zu verwendenden quartären Ammonium-
salzen erhält man höhere Stromausbeuten bei gleichzeitig
niedrigeren Zellspannungen als mit Leitsalzen des Standes
der Technik.

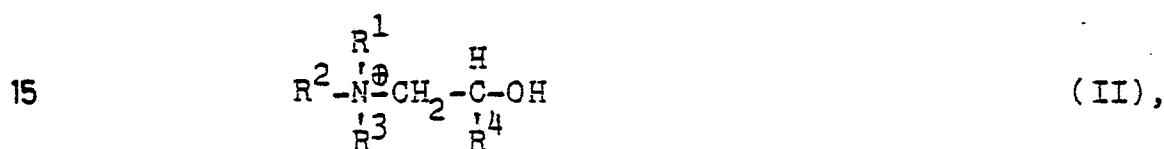
30

So erhält man z.B. in Gegenwart von Salzen der Formel I, in
der R¹ = R² = R³ = -CH₃; R⁴ = H und Y[⊖] 2-Hydroxybutansulfo-

nat, 2-Hydroxypropansulfonat, 2-Hydroxyäthansulfonat, 2-Hydroxy-2-cyclohexyl-äthansulfonat, Formiat, Acetat, Propionat, Laurat, 2-Äthylhexanat, p-Toluolsulfonat, p-Phenolsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonat ist, Phthalocyanin mit einem

- 5 Reingehalt von 96 bis praktisch 100 % bei einer Ausbeute - bezogen auf den Stromdurchsatz - zwischen 80 und praktisch 100 %.

Die als Leitsalze zu verwendenden Verbindungen I können nach 10 bekannten oder an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine Herstellmöglichkeit besteht in der Umsetzung der Carbonate der Verbindungen



mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge der entsprechenden Säuren.

20 Das Salz der Formel I wird durch Einengen der erhaltenen Lösung isoliert.

Ein weiterer Weg besteht z.B. in der Umsetzung von Chloriden oder Sulfaten der Verbindungen (II) mit den Alkalimetallsalzen der entsprechenden Säuren. Vorteilhaftweise wird das entstehende Alkalimetallchlorid entfernt. Die Salze der Formel I werden durch Einengen, Kristallisieren und Filtrieren oder durch Extraktion der durch Eindampfen der Lösungen erhaltenen trockenen Rückstände mit polaren Flüssigkeiten, z.B. niederen Alkanolen, erhalten.

Die Salze werden bei diesem Verfahren im allgemeinen in sehr reiner Form erhalten und können in der Regel ohne weitere Reinigung als Leitsalze verwendet werden.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

5 A. Herstellung der Salze

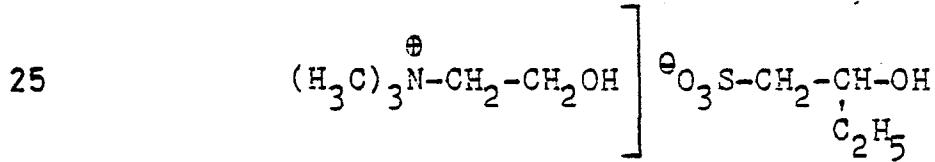
Beispiel 1

a) 35 Teile Natriumsalz der 2-Hydroxybutan-1-sulfonsäure und 36 Teile einer 78 %-igen wäßrigen Cholinchloridlösung werden in einem Rührgefäß mit 100 Teilen Wasser bei 60°C gelöst. Es stellt sich dabei ein pH-Wert von 6,5 bis 7 ein.

15 Man röhrt bis eine klare farblose Lösung vorliegt und entfernt das Wasser im Rotationsverdampfer bei 80 bis 100°C im Wasserstrahlvakuum.

20 Der Reaktionsrückstand wird drei Mal mit je 100 Teilen Äthanol extrahiert. Die vereinigten Alkoholextrakte werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 47 Teile des Salzes der Formel



in Form einer farblosen kristallinen erstarrten Schmelze. $n_D^{50} = 1,4726$

30 b) Das benötigte Natriumsalz der 2-Hydroxybutan-1-sulfonsäure wurde wie folgt hergestellt:

35 In einem Rührkolben werden 800 Teile Wasser bei Raumtemperatur vorgelegt. Bei 75°C werden 840 Teile Natriumhydrogensulfit zugegeben, bis eine klare Lösung vor-

liegt. Es stellt sich ein pH-Wert von 4,3 ein. In etwa 45 Minuten läßt man 600 Teile 1,2-Butylenoxid zutropfen, wobei ein starker Rückfluß auftritt.

5 Bei 90 bis 100°C wird 5 Stunden nachgerührt, wobei der pH-Wert bis etwa 9 ansteigt. Man kühlt auf 15 bis 20°C ab. Der erhaltene Kristallbrei wird abgesaugt und getrocknet.

10 Ausbeute: 1.260 Teile (= 90 % der Theorie) Natriumsalz der 2-Hydroxybutan-1-sulfonsäure in Form eines farblosen schuppigen Salzes.

Beispiel 2

15 In einem Rührgefäß werden 223 Teile Cholincarbonat (60 %-ig in Wasser) vorgelegt und bei 65°C 74 Teile Propionsäure innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Man röhrt bei 70 bis 75°C zwei Stunden nach, bis keine CO₂-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die Lösungen wird im Vakuumverdampfer zur Trockene eingedampft.

Ausbeute: 174 Teile Cholinpropionat $n_D^{20} = 1,4701$

Beispiel 3

In einem Rührgefäß werden wie in Beispiel 2 beschrieben 223 Teile einer 60 %-igen wäßrigen Cholincarbonatlösung mit 202 Teilen Laurinsäure zur Reaktion gebracht. Man erhält 30 nach entsprechender Aufarbeitung 303 Teile Cholinlaurat als fast farblose Paste. $n_D^{20} = 1,4638$.

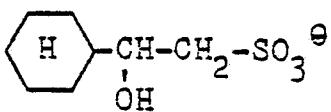
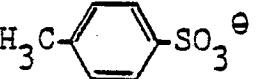
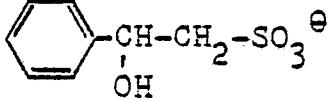
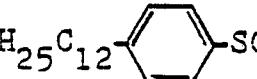
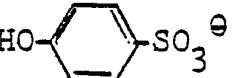
Entsprechend den Angaben der Beispiele 1 bis 3 wurden folgende Salze der Formel I hergestellt.

0012215

O.Z. 0050/033516

BASF Aktiengesellschaft

- 9 -

Bsp.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y [⊖]
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	HO-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ [⊖]
5	"	"	"	"	
10	6	"	"	"	HC=O [⊖]
	7	"	"	"	CH ₃ -C(=O)-O [⊖]
15	8	"	"	"	H ₃ C-  -SO ₃ [⊖]
	9	"	"	"	
20	10	"	"	"	H ₂₅ C ₁₂ -  -SO ₃ [⊖]
	11	"	"	"	F ₁₇ C ₈ -SO ₃ [⊖]
25	12	"	"	"	F ₁₅ C ₇ -C(=O)-O [⊖]
	13	"	"	"	
30	14	"	"	"	H ₉ C ₄ -CH(=O)-C(=O)-O [⊖] H ₅ C ₂

Beispiel 15

- In einem Rührgefäß werden 164 Teile Kaliumsäthionat und 178 Teile einer 78 %-igen wässrigen Cholinchloridlösung und 5 500 Teile Wasser bis zur klaren Lösung gerührt. Die Temperatur wird dabei bis 70°C angehoben.

Man röhrt 1 Stunde bei dieser Temperatur.

- 10 Die Reaktionsmischung, welche einen pH-Wert 7 hat, wird im Rotationsverdampfer im Vakuum bis 100°C eingeengt.

Es hinterbleiben 312 Teile Reaktionsmischung.

15 $n_D^{50} = 1,4801$

Beispiel 16

- In einem Rührgefäß werden 206,5 Teile 2-Hydroxy-2-cyclohexyl-20 -äthansulfonsaures Natrium und 178,5 Teile einer 78 %-igen wässrigen Cholinchloridlösung in 500 Teile Wasser von 70°C eingetragen. Der pH-Wert der leicht trüben Reaktionslösung liegt bei 6 bis 7.

- 25 Im Rotationsverdampfer wird das Wasser im Vakuum abgezogen.

Durch Extraktion mit Isopropanol und Einengen des Extraktes wird das Sulfonat frei von Kochsalz erhalten.

30 Beispiel 17

- In einem Rührgefäß werden zu 223 Teilen einer 60 %-igen wässrigen Cholincarbonatlösung 44 Teile Ameisensäure bei 25°C so 35 zugetropft, daß Kohlendioxid ohne Schwierigkeiten entweichen kann.

Man führt eine Stunde bei 70°C nach und engt im Vakuum ein.

Es hinterbleiben 159 Teile Cholinformiat.

5 $n_D^{20} = 1,4601$

Beispiel 18

In einem Rührgefäß werden bei 40°C unter CO₂-Entbindung
10 191,4 Teile einer 70 %-igen wässrigen Cholincarbonatlösung
mit 72 Teilen Acrylsäure zur Reaktion gebracht.

Man lässt 30 Minuten bei 60°C nachreagieren.

15 Man erhält nach dem Entfernen des Wassers im Vakuum 174 Teile
Cholinacrylat.

20 $n_D^{20} = 1,4808$

Beispiel 19

In einem Rührgefäß werden bei 60 bis 70°C 191,4 Teile einer
70 %-igen wässrigen Cholincarbonatlösung in 150 Teilen Isopro-
panol vorgelegt.

25 Dazu tropft man 282 Teile Ölsäure, wobei CO₂ entweicht. Die
Zutropfzeit beträgt etwa 3 Stunden.

30 Man lässt bei 70°C eine Stunde nachreagieren und entfernt
schließlich das Lösungsmittel im Vakuum.

Es hinterbleiben 381 Teile Cholinoleat.

35 $n_D^{30} = 1,4791$

Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln bei 80°C

		Leitfähigkeit [$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$] in 1 %-iger Lösung in			
	Y^Θ	n-Propa- nol	Isopropa- nol	n-Butanol	Isobuta- nol
5					
10	$\text{HO}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^\Theta$	450	300	140	180
15	$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^\Theta$	380	200	160	155
20	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^\Theta$	440	200	100	130
25	$\text{H}_3\text{CCOO}^\Theta$	540	250	150	200
	HCO_3^Θ	450	280	130	180
30	$\text{H}_5\text{C}_2-\text{COO}^\Theta$	470	220	120	170
	HCOO^Θ	680			
	$\text{H}_{23}\text{C}_{11}-\text{COO}^\Theta$	265			
35	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^\Theta$	318			
	$\text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3^\Theta$	217			
	Tetraäthylammonium- äthylsulfat (+) (Vergleich)	380			

+) durch Wasseraufnahme aus der Luft erhöht sich die Leitfähigkeit auf ca. $480 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in n-Propanol

Anwendungsbeispiele 1 bis 13

Herstellung von Phthalocyanin durch Elektrolyse von o-Phthalodinitril

5

In 800 g n-Propanol, das 0,1 % Natrium als Natriumpropylat enthält, werden 70,6 g o-Phthalodinitril bei 88°C gelöst. Zu dieser Lösung werden als Leitsalz 3 g des Cholinsalzes der Perfluoroctansäure gegeben. Anschließend wird die Lösung bei,

10 80°C in einer ungeteilten Zelle mit Graphitanode und einer Kathode aus Chrom-Nickel-Stahl (18/8) unter Einleiten von Wasserstoff bei einer Stromdichte von 320 A/m^2 elektrolysiert (Spannung: ca. 10 V). Nach - bezogen auf verwendeten o-Phthalodinitril - 45 % des theoretisch erforderlichen

15 Strombedarfs wird das gebildete Phthalocyanin abfiltriert, mit n-Propanol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Massenausbeute an Phthalocyanin - bezogen auf die theoretisch mögliche Ausbeute errechnet aus dem Stromdurchsatz -

20 beträgt 99,2 % bei einem Gehalt von 99,4 % an Phthalocyanin.

Verwendet man anstelle des oben genannten Leitsalzes die in der folgenden Tabelle genannten so erhält man Phthalocyanin in der angegebenen Ausbeute und in der angegebenen Reinheit:

25

30

35

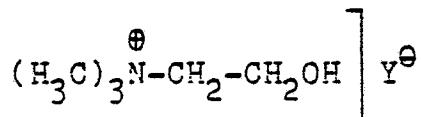
0012215

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/033516

Leitsalz:

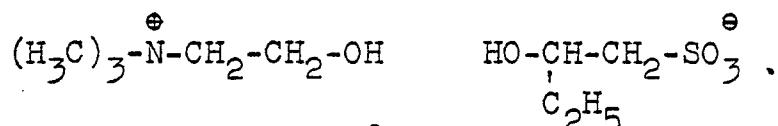


5	Anwen-	y^θ	Phthalocyanin	
			Ausbeute %	Reingehalt %
10	dungs- bei- spiel		% der Theorie (bez. auf Stromdurch- satz)	
15	1	$F_{15}C_7 - C = O$ \backslash O^θ	99,2	99,4
20	2	$HOCH_3 - CH_2 - SO_3^\theta$ C_2H_5	98,7	99,8
25	3	$HOCH_2 - CH_2 - SO_3^\theta$	86	96
30	4		80	96
35	5	$CH_3 - C(O^\theta) - O^\theta$	97,3	99,2
	6	$H_5C_2 - CO^\theta$	99,6	97,9
	7	$H_{23}C_{11} - CO^\theta$	99,8	99,5
	8		91	98,1
	9	HCO_2^θ	84	97,2

Anwen-	γ^0	Phthalocyanin	Ausbeute % der Theorie	Reingehalt %
dungs-			(bez. auf	
bei-			Stromdurch-	
spiel			satz)	
5				
10	<chem>Oc1ccccc1S(=O)(=O)[O-]</chem>	98,9		95,7
11	<chem>F17C8-SO3^-</chem>	98,6		99,8
10				
12	Tetraäthylammo-	82		97
	(Vgl.) niumäthylsulfat			

15 Anwendungsbeispiel 13

Es wird eine Zelle aus einer porösen Graphitrohranode, die von einer amalgamierten Silbernetzkathode durch eine Kationenaustauschermembran aus einem Sulfonatgruppen enthaltenden Copolymerisat aus Styrol und Divinylbenzol getrennt ist, zur Dimerisierung von Acrylnitril verwendet. In das Graphitrohr (Anolytraum) wird 2,5 %ige Phosphorsäure eingefüllt und als Katolyt auf der Seite der Silberamalgatkathode ein Gemisch aus 40 Gew.% Acrylnitril, 25 34 Gew.% Wasser und 26 Gew.% Leitsalz der Formel



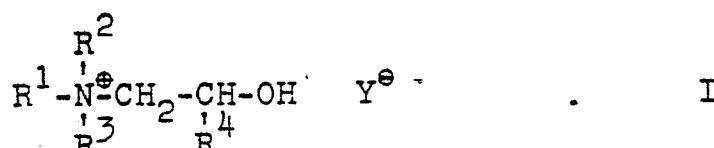
Bei einer Stromdichte von $100 A/m^2$, bezogen auf die Kathodenoberfläche, erhält man bei einer Strommenge von 40 % der theoretisch zur Umsetzung des Acrylnitrils erforderlichen eine Stromausbeute von 93 % an Adipodinitril.

Verwendet man an Stelle des oben genannten Leitsalzes Tetraäthylammonium-p-toluolsulfonat, so beträgt die Stromausbeute unter sonst gleichen Bedingungen nur 84 %.

Patentansprüche

1. Verwendung von quartären Ammoniumsalzen der Formel

5



10 in der R^1 , R^2 und R^3 C_1 - bis C_4 -Alkyl, R^4 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und Y^\ominus C_3 - bis C_{18} -Alkansulfonat, C_2 - bis C_{18} -Alkensulfonat, 2-Hydroxy- C_2 - bis C_8 -Alkansulfonat, wobei der Alkanrest durch Phenyl oder Cyclohexyl substituiert sein kann, durch Fluor substituiertes C_6 - bis C_{10} -Alkansulfonat, Phenolsulfonat, C_1 - bis C_{18} -Al-

15

kylphenylsulfonat, $\text{R}^5-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{O}^\ominus$, worin R^5 für Wasserstoff, C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{18} -Hydroxyalkyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl oder durch Fluor oder durch Fluor und Chlor substituiertes C_5 - bis C_{19} -Alkyl steht, $1/2 \overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{X}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$,

20

$\overset{\ominus}{\text{O}} \quad \overset{\oplus}{\text{O}}$
Alkylen steht, $1/2 \overset{\ominus}{\text{CO}_3^{2\ominus}}$ oder Hydrogencarbonat bedeuten, als Leitsalze zur Elektrolyse in organischen Flüssigkeiten.

25 2. Verwendung von quartären Ammoniumsalzen gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel R^4 Wasserstoff bedeutet.

30

3. Verwendung von quartären Ammoniumsalzen gemäß dem Anspruch 1 oder 2, wobei in der Formel R^1 , R^2 und R^3 Methyl bedeuten.

35

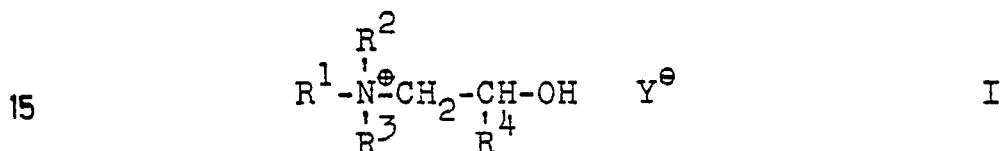
4. Verwendung von quartärem Ammoniumsalzen gemäß dem Anspruch 1, 2 oder 3, wobei in der Formel Y^\ominus 2-Hydroxy- C_2 - bis C_4 -alkansulfonat, p-Toluolsulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor- C_6 - bis C_{10} -alkansulfonat, Per-

fluor-C₅ bis C₉-alkancarboxylat, Formiat oder C₁- bis C₁₂-Alkylcarboxylat bedeuten.

5. Verwendung von Ammoniumsalzen gemäß dem Anspruch 1, 2 oder 3, wobei in der Formel Y[⊖] 2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluoroctansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure oder der Perfluoroctansäure bedeutet.

10

6. Quartäre Ammoniumsalze der Formel



in der R¹, R² und R³ C₁- bis C₄-Alkyl, R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und Y[⊖] C₃- bis C₁₈-Alkansulfonat, C₂- bis C₁₈-Alkensulfonat, 2-Hydroxy-C₂- bis C₈-Alkansulfonat, wobei der Alkanrest durch Phenyl oder Cyclohexyl substituiert sein kann, durch Fluor substituiertes C₆- bis C₁₀-Alkansulfonat, Phenolsulfonat, C₁- bis C₁₈-Alkyphenylsulfonat, R⁵-C(=O)-O[⊖], worin R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₈-Hydroxyalkyl, C₂- bis C₁₈-Alkenyl oder durch Fluor oder durch Fluor und Chlor substituiertes C₅- bis C₁₉-Alkyl steht, 1/2 O[⊖]-C-X-C-O[⊖],
30 Alkylen steht, 1/2 CO₃^{2⊖} oder Hydrogencarbonat bedeuten.

7. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel R¹, R² und R³ je für Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl stehen, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

8. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei R⁴ Wasserstoff bedeutet.
- 5 9. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel R¹, R² und R³ für Methyl und R⁴ für Wasserstoff stehen.
- 10 10. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in der Formel, worin Y^θ 2-Hydroxy-C₂- bis C₄-alkansulfonat, p-Toluolsulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-C₆-bis C₁₀-alkansulfonat, Perfluor-C₅ bis C₉-alkancarboxylat, Formiat oder C₁- bis C₁₂-Alkylcarboxylat bedeutet.
- 15 11. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 3, wobei in der Formel Y^θ 2-Hydroxy-C₂- bis C₄-alkansulfonat, p-Toluolsulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-C₆-bis C₁₀-alkansulfonat, Perfluor-C₅ bis C₉-alkancarboxylat, Formiat oder C₁- bis C₁₂-Alkylcarboxylat bedeutet.
- 20 12. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 4, wobei in der Formel Y^θ 2-Hydroxy-C₂- bis C₄-alkansulfonat, p-Toluolsulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-C₆-bis C₁₀-alkansulfonat, Perfluor-C₅ bis C₉-alkancarboxylat, Formiat oder C₁- bis C₁₂-Alkylcarboxylat bedeutet.
- 25 13. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei Y^θ 2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-octansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure oder der Perfluoroctansäure bedeutet.

14. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 3, wobei
Y^e 2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-
octansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Cy-
prylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der
Myristinsäure oder der Perfluorooctansäure bedeutet.

15. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 4, wobei
Y^e 2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-
octansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Cy-
prylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der
Myristinsäure oder der Perfluorooctansäure bedeutet.

15

20

25

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<p><u>US - A - 3 440 154</u> (M.M. BAIZER)</p> <p>* Spalte 5, Zeilen 19-22; Spalte 8, Zeile 23 bis Spalte 9, Zeile 4; Spalte 9, Zeilen 24-36; Spalte 10, Zeilen 34-70; Spalten 16,17 *</p> <p>---</p>	1-15	C 25 B 3/00 C 07 C 91/26
X:	<p><u>GB - A - 967 956</u> (MONSANTO COMP.)</p> <p>* Seite 6, Zeilen 35-46; Seite 6, Zeile 60 bis Seite 7, Zeile 4; Seite 7, Zeilen 43-44 *</p> <p>-----</p>	6-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 25 B 3/00 3/10
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<ul style="list-style-type: none"> X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 25-03-1980	Prüfer DEL PIERO	