

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **79104324.3**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 B 3/00, C 07 C 91/26**

⑳ Anmeldetag: **06.11.79**

③① Priorität: **11.11.78 DE 2849065**

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

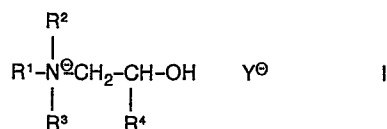
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **25.06.80**  
**Patentblatt 80/13**

⑦② Erfinder: **Distler, Harry, Dr. Dipl.-Chem., in den  
Hahndornen 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)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT**

⑤④ **Quaternäre Ammoniumsalze und ihre Verwendung als Leitsalze.**

⑤⑦ Quartäre Ammoniumsalze der Formel



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und Y<sup>⊖</sup> C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkansulfonat, C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkensulfonat, 2-Hydroxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkansulfonat, wobei der Alkanrest durch Phenyl oder Cyclohexyl substituiert sein kann, durch Fluor substituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkansulfonat, Phenolsulfonat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylphenylsulfonat,

$R^5 - C(=O) - O^\ominus$ , worin R<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl oder durch Fluor oder durch Fluor und Chlor substituiertes C<sub>5</sub>- bis C<sub>19</sub>-Alkyl steht,  $\frac{1}{2} O - C(=O) - X - C(=O) - O^\ominus$ , worin X für C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen oder Alkenylen steht,  $\frac{1}{2} CO_3^{2\ominus}$  oder Hydrogencarbonat bedeuten.

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

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 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 sein.

15

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

20

Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von Arylsulfon-, Arylcarbonsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylcarbonsäuren 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.

25

30

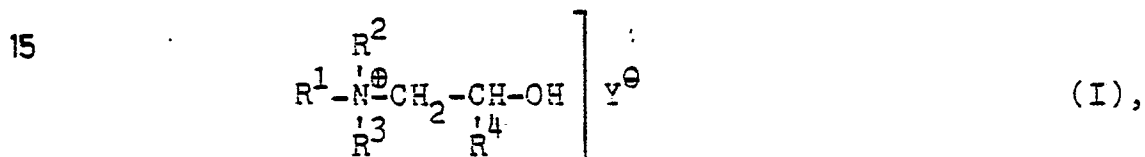
Lösliche Sulfide, Cyanide und Rhodanide sind bei der Elektrolyse nicht genügend stabil, da diese anodisch oxidiert werden (Zersetzung). Durch lösliche Chloride, wie Lithium-

35

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, Methyl oder Äthyl und  $Y^-$   $C_3$ - bis  $C_{18}$ -Alkansulfonat;  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkensäure, 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  $C_{18}$ -Alkylphenylsulfonat,

$R^5 - \overset{O}{\parallel} C - O^-$ , 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,  $1/2 \overset{O}{\parallel} O - C - X - C - \overset{O}{\parallel} O^-$ , worin X für  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkylen oder

Alkenylen steht,  $1/2 (CO_3^{2-})$  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<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolen gut löslich, so daß die Lösungen hohe bis gute Leitfähigkeit aufweisen.

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.

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

Für R<sup>4</sup> ist Wasserstoff bevorzugt.

In der Formel I steht Y<sup>⊖</sup> 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<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkansulfonsäuren und C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkensulfonsäuren: Propan-, Butan-, Pentan-, Hexan-, Octan-, Decan-, Dodecan-, Tetradecan-, Hexadecan- und Octadecansulfonsäuren; Vinylsulfonsäure, Propensulfonsäure und α-Olefinsulfonsäuren, die durch Sulfonierung von z.B. C<sub>10</sub>-/C<sub>14</sub>, C<sub>11</sub>/C<sub>14</sub>- oder C<sub>15</sub>/C<sub>18</sub>-Olefinmischungen erhalten werden;

b) 2-Hydroxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkansulfonsäure, die gegebenenfalls noch weiter substituiert sein können: 2-Hydroxyäthansulfonsäure, 2-Hydroxypropensulfonsäure, 2-Hydroxybutansulfonsäure, 2-Hydroxy-2-phenyl-äthansulfonsäure, 2-Hydroxy-2-cyclohexyläthansulfonsäure;

- c) durch Fluor substituierte  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Alkansulfonsäure, die durch elektrochemische Fluorierung der entsprechenden Sulfonsäuren erhalten werden, wobei ein Teil bis alle Wasserstoffatome durch Fluor substituiert sein können: Perfluorhexansulfonsäure, Perfluorheptansulfonsäure, Perfluoroctansulfonsäure, Perfluornonansulfonsäure;
- d)  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkylphenylsulfonsäuren: o- und p-Toluolsulfonsäure, o- und p-Äthylbenzolsulfonsäure, p-Isopropylbenzolsulfonsäure, p-Butylbenzolsulfonsäuren, Hexylbenzolsulfonsäure, Octylbenzolsulfonsäure, Decylbenzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Tetradecylbenzolsulfonsäure, Hexadecylbenzolsulfonsäure, Octadecylbenzolsulfonsäure;
- 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  $-CCl_3$ -Gruppe enthaltenden Telomerisate oder durch elektrochemische Fluorierung der entsprechenden Carbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen erhalten werden: Perfluorpentancarbonsäure, Perfluorhexancarbonsäure, Perfluorheptancarbonsäure, Perfluoroctancarbonsäure, Perfluornonancarbonsäure.
- Bevorzugt sind Salze der Formel I, in denen  $Y^{\ominus}$  ein Anion

Ist, das sich von 2-Hydroxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkansulfonsäuren, Ameisensäure, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylcarbonsäuren, p-Toluolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Perfluor-C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-alkansulfonsäuren oder Perfluor-C<sub>5</sub>- bis C<sub>9</sub>-alkancarbonsäuren ableitet, da in Gegenwart dieser Leitsalze sehr reine Verfahrensprodukte erhalten werden. Besonders bevorzugte Salze der Formel I liegen dann vor, wenn Y<sup>⊖</sup> ein Anion der 2-Hydroxybutansulfonsäure, der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure, der Phenolsulfonsäure, der Perfluoroctansulfonsäure oder der Perfluor-octansäure ist, da mit diesen Leitsalzen sehr reine Verfahrensprodukte in hoher Ausbeute erhalten werden.

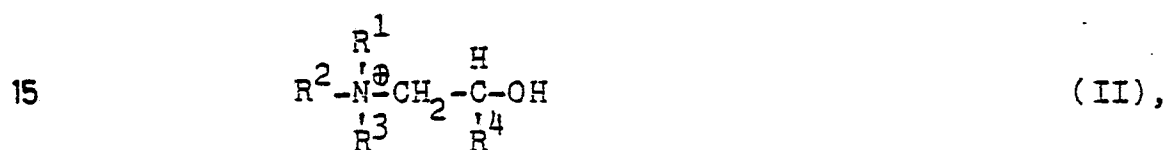
Von diesen sind als Leitsalze wiederum solche bevorzugt, bei denen das Kation das Choliniumion ist.

Die erfindungsgemäß als Leitsalze zu verwendenden quartären Ammoniumsalze der Formel I sind z.B. als Leitsalze ausgezeichnet bei dem in der DE-OS 27 11 005 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von metallfreiem Phthalocyanin durch Elektrolyse von o-Phthalodinitril und bei anderen elektrochemischen Verfahren geeignet, z.B. bei der Synthese von Adipinsäuredinitril, bei der Abscheidung von Metallen aus organischen Elektrolyten und der elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Oxalsäure. Mit den erfindungsgemäß als Leitsalze zu verwendenden quartären Ammoniumsalzen erhält man höhere Stromausbeuten bei gleichzeitig niedrigeren Zellspannungen als mit Leitsalzen des Standes der Technik.

So erhält man z.B. in Gegenwart von Salzen der Formel I, in der R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = -CH<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = H und Y<sup>⊖</sup> 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.

25

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

35

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

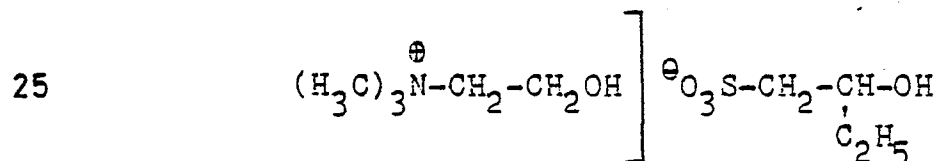
### Beispiel 1

10 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 rührt 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

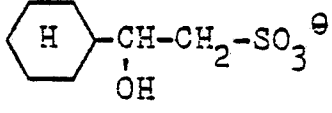
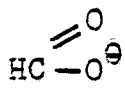
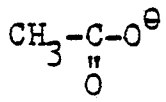
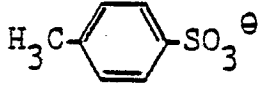
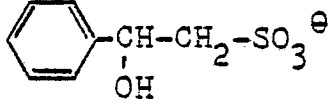
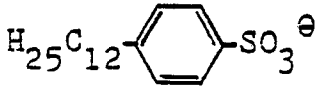
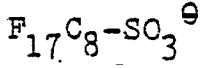
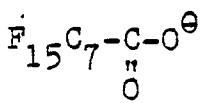
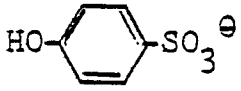
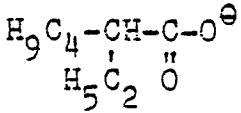
- 15 In einem Rührgefäß werden 223 Teile Cholincarbonat (60 %-ig in Wasser) vorgelegt und bei 65°C 74 Teile Propionsäure innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Man rührt bei 70 bis 75°C zwei Stunden nach, bis keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die Lösungen wird im Vakuumverdampfer zur Trockene eingedampft.
- 20

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

#### 25 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 nach entsprechender Aufarbeitung 303 Teile Cholinlaurat als
- 30 fast farblose Paste.  $n_D^{50} = 1,4638$ .

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

	Bsp.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Y <sup>⊖</sup>
5	4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>
	5	"	"	"	"	
10	6	"	"	"	"	
	7	"	"	"	"	
15	8	"	"	"	"	
	9	"	"	"	"	
20	10	"	"	"	"	
	11	"	"	"	"	
	12	"	"	"	"	
25	13	"	"	"	"	
	14	"	"	"	"	
30						
35						

Beispiel 15

In einem Rührgefäß werden 164 Teile Kaliumisäthionat 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 rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur.

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

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 rührt eine Stunde bei 70°C nach und engt im Vakuum ein. 7

Es hinterbleiben 159 Teile Cholinformat.

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

Beispiel 18

10 In einem Rührgefäß werden bei 40°C unter CO<sub>2</sub>-Entbindung  
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 Wasser im Vakuum 174 Teile  
Cholinacrylat.

$n_D^{20} = 1,4808$

20 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 CO<sub>2</sub> entweicht. Die  
Zutropfdauer 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

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

35 +) 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 Perfluorooctansäure 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<sup>2</sup> 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.

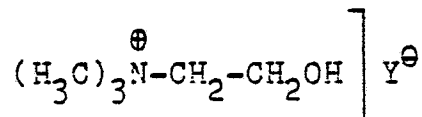
Verwendet man anstelle des oben genannten Leitsalzes die in der folgenden Tabelle genannten so erhält man Phthalocyanin in der angegebenen Ausbeute und in der angegebenen Reinheit:

25

30

35

Leitsalz:



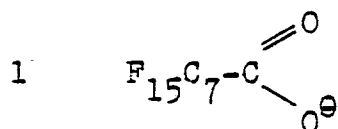
5 Anwen-  
dungs-  
bei-  
spiel

Y<sup>⊖</sup>

Phthalocyanin

Ausbeute Reingehalt %  
% der Theorie  
(bez. auf  
Stromdurch-  
satz)

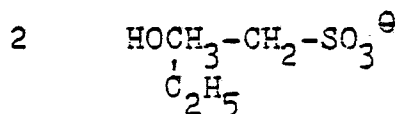
10



99,2

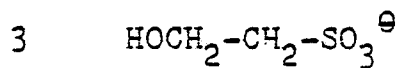
99,4

15



98,7

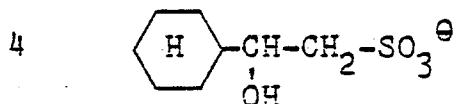
99,8



86

96

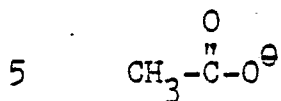
20



80

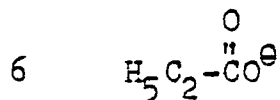
96

25



97,3

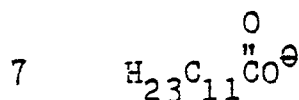
99,2



99,6

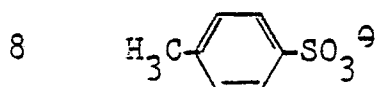
97,9

30



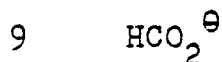
99,8

99,5



91

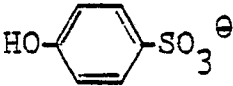
98,1



84

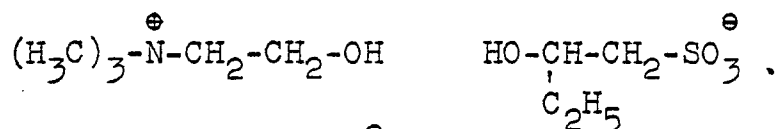
97,2

35

Anwen- dungs- bei- spiel	$\gamma^{\ominus}$	Phthalocyanin	
		Ausbeute % der Theorie (bez. auf Stromdurch- satz)	Reingehalt %
5			
10		98,9	95,7
11	$\text{F}_{17}\text{C}_8\text{-SO}_3^{\ominus}$	98,6	99,8
10	12 Tetraäthylammo- (Vgl.) niumäthylsulfat	82	97

15 Anwendungsbeispiel 13

Es wird eine Zelle aus einer porösen Graphitrohranode, die von einer amalgamierten Silbernetzkatode durch eine Kationen austauschermembran 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 Silberamalgamkatode ein Gemisch aus 40 Gew.% Acrylnitril, 34 Gew.% Wasser und 26 Gew.% Leitsalz der Formel



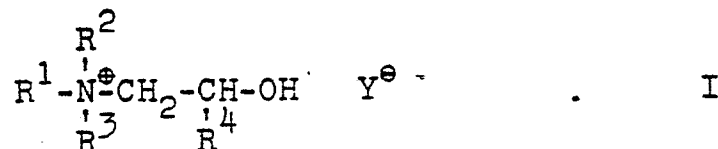
Bei einer Stromdichte von  $100 \text{ A/m}^2$ , bezogen auf die Kathodenoberfläche, erhält man bei einer Strommenge von 40 % der theoretisch zur Umsetzung des Acrylnitrils erforderlichen eine Stromausbeute von 93 % an Adipodinitril.

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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{R}^4$  Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und  $\text{Y}^-$   $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkansulfonat,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkensäure, 2-Hydroxy- $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkensäure, wobei der Alkanrest durch Phenyl oder Cyclohexyl substituiert sein kann, durch Fluor substituiertes  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkensäure, Phenolsulfonat,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Al-

15

kylphenylsulfonat,  $\text{R}^5 - \overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}} - \text{O}^-$ , worin  $\text{R}^5$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Hydroxyalkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkenyl oder durch Fluor oder durch Fluor und Chlor substituiertes  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{19}$ -Alkyl steht,  $1/2 \text{ } ^-\text{O} - \overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}} - \text{X} - \overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}} - \text{O}^-$ ,

20

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

25

2. Verwendung von quartären Ammoniumsalzen gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel  $\text{R}^4$  Wasserstoff bedeutet.

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

30

4. Verwendung von quartären Ammoniumsalzen gemäß dem Anspruch 1, 2 oder 3, wobei in der Formel  $\text{Y}^-$  2-Hydroxy- $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -alkansulfonat, p-Toluolsulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor- $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -alkansulfonat, Per-

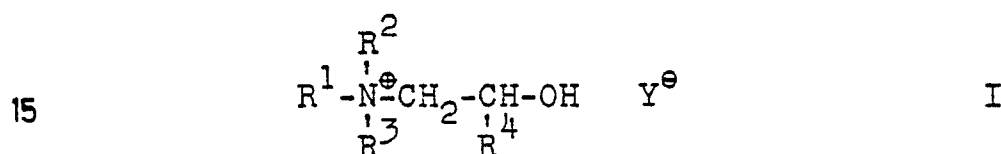
35

fluor-C<sub>5</sub> bis C<sub>9</sub>-alkancarboxylat, Formiat oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylcarboxylat bedeuten.

5. Verwendung von Ammoniumsalzen gemäß dem Anspruch 1, 2 oder 3, wobei in der Formel Y<sup>⊖</sup> 2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluoroctansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure oder der Perfluor-octansäure bedeutet.

10

6. Quartäre Ammoniumsalze der Formel



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und Y<sup>⊖</sup> C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkansulfonat, C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkensulfonat, 2-Hydroxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkansulfonat, wobei der Alkanrest durch Phenyl oder Cyclohexyl substituiert sein kann, durch Fluor substituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkansulfonat, Phenolsulfonat, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Al-

25 kylphenylsulfonat, R<sup>5</sup>-C(=O)-O<sup>⊖</sup>, worin R<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl oder durch Fluor oder durch Fluor und Chlor substituiertes C<sub>5</sub>- bis C<sub>19</sub>-Alkyl steht, 1/2 <sup>⊖</sup>O-C(=O)-X-C(=O)-O<sup>⊖</sup>,

30 Alkylen steht, 1/2 CO<sub>3</sub><sup>2⊖</sup> oder Hydrogencarbonat bedeuten.

7. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> je für Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl stehen, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

35

8. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei  $R^4$  Wasserstoff bedeutet.
- 5 9. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für Methyl und  $R^4$  für Wasserstoff stehen.
- 10 10. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei in der Formel, worin  $Y^\ominus$  2-Hydroxy- $C_2$ - bis  $C_4$ -alkansulfonat, p-Toluolsulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor- $C_6$ - bis  $C_{10}$ -alkansulfonat, Perfluor- $C_5$  bis  $C_9$ -alkancarboxylat, Formiat oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylcarboxylat bedeutet.
- 15 11. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 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, Perfluor- $C_5$  bis  $C_9$ -alkancarboxylat, Formiat oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylcarboxylat bedeutet.
- 20 12. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 4, wobei in der Formel  $Y^\ominus$  2-Hydroxy- $C_2$ - bis  $C_4$ -alkansulfonat, p-Toluolsulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor- $C_6$ - bis  $C_{10}$ -alkansulfonat, Perfluor- $C_5$  bis  $C_9$ -alkancarboxylat, Formiat oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylcarboxylat bedeutet.
- 25 13. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei  $Y^\ominus$  2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-octansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure oder der Perfluorooctansäure bedeutet.
- 30
- 35

14. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 3, wobei  
Y<sup>⊖</sup> 2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-  
octansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Cy-  
prylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der  
5 Myristinsäure oder der Perfluoroctansäure bedeutet.

15. Quartäre Ammoniumsalze gemäß Anspruch 4, wobei  
Y<sup>⊖</sup> 2-Hydroxybutansulfonat, Phenolsulfonat, Perfluor-  
octansulfonat oder das Anion der Capronsäure, der Cy-  
10 prylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der  
Myristinsäure oder der Perfluoroctansäure bedeutet.

15

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012215  
Nummer der Anmeldung  
EP 79 10 4324

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	US - A - 3 440 154 (M.M. BAIZER) * 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 *	1-15	C 25 B 3/00 C 07 C 91/26
	--		
X:	GB - A - 967 956 (MONSANTO COMP.) * Seite 6, Zeilen 35-46; Seite 6, Zeile 60 bis Seite 7, Zeile 4; Seite 7, Zeilen 43-44 *	6-12	
	----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 25 B 3/00 3/10
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			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
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25-03-1980	Prüfer DEL PIERO