

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 88102011.9

⑤① Int. Cl. 4: **C25B 3/04**

②② Anmeldetag: 11.02.88

③③ Priorität: 17.02.87 DE 3704915

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.88 Patentblatt 88/35

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Dapperheld, Steffen, Dr.**
Hofheimer Strasse 46
D-6239 Kriftel(DE)
Erfinder: **Heumüller, Rudolf, Dr.**
Sodener Weg 1
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)
Erfinder: **Wildt, Manfred**
Steinertsweg 9
D-6126 Brombachtal(DE)

⑤④ **Elektrochemisches Verfahren zum Austausch von Halogenatomen in einer organischen Verbindung.**

⑤⑦ Die bisherigen Herstellungsverfahren für Halogenacrylsäuren und deren deuterierten Derivate müssen unter Verwendung von zum Teil sehr toxischen oder sehr teuren Chemikalien durchgeführt werden.

Durch elektrochemische Reduktion gelingt es jedoch, aus Halogenacryl- und Halogenmethacrylsäuren und deren Derivaten ein oder mehrere Halogenatome selektiv abzuspalten und durch Wasserstoff- oder Deuteriumatome zu ersetzen.

Dazu werden die Säuren oder ihre Derivate in einer Wasser oder Deuteriumoxid enthaltenden Lösung bei einer Temperatur von -10 °C bis zum Siedepunkt der Elektrolyseflüssigkeit elektrolysiert.

EP 0 280 120 A1

Elektrochemisches Verfahren zum Austausch von Halogenatomen in einer organischen Verbindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein elektrochemisches Verfahren zum Austausch von Halogenatomen gegen Wasserstoff- oder Deuteriumatome in Halogen(meth)acrylsäuren und ihren Derivaten.

Acrylsäure- und Methacrylsäurederivate besitzen ein sehr breites Anwendungsfeld. Als organische Zwischenprodukte gestatten sie den Zugang zu einer Vielzahl von Produkten. Vor allen jedoch eignen sie sich zur Herstellung von Kunststoffen.

Seit einiger Zeit finden halogenierte und deuterierte Acryl- und Methacrylsäurederivate besonderes Interesse, da solche Stoffe zur Herstellung von Kunststoffen mit besonderen Eigenschaften herangezogen werden können.

So werden z.B. α -Halogenacrylsäureester für die Herstellung von strahlungsempfindlichen Schutzschichten in der Resisttechnik verwendet. Speziell α -Fluoracrylsäureester eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffgläsern für die Luftfahrttechnik und stellen geeignete Ausgangsmaterialien für polymere Lichtwellenleiter dar, wobei deuterierte Derivate aufgrund ihrer besseren optischen Eigenschaften von besonderem Interesse sind.

Synthesen für solche deuterierten und halogenierten Acrylsäurederivate sind kaum bekannt. Die deuterierten Derivate der α -Fluoracrylsäure z.B. lassen sich über das entsprechende Deutero- oder Dideuterotetrafluoroxetan herstellen, jedoch muß man bei der Synthese solcher Tetrafluoroxetane sehr teure deuterierte Reagenzien wie Mono- oder Dideuteroformaldehyd einsetzen und außerdem hohe Ausbeuteverluste in Kauf nehmen. Zusätzlich sind Tetrafluoroxetane sehr giftige Chemikalien.

Es ist bekannt, daß sich in vielen organischen Halogenverbindungen die Halogenatome teilweise oder vollständig durch Wasserstoff- und in einigen Fällen auch durch Deuteriumatome durch elektrochemische Reduktion ersetzen lassen (vgl. The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, S. Patai (Hrsg.), Wiley, New York (1973), S. 979). Die Wasserstoff- oder Deuteriumatome werden dabei im allgemeinen dem Lösungsmittel entnommen.

Die Abspaltung der Halogenatome gelingt besonders leicht, wenn sie sich in Nachbarschaft zu einer elektronenziehenden funktionellen Gruppe, beispielsweise einer Carbonylfunktion, befinden. So gelingt die elektrochemische Halogenabspaltung in α, β -ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise die Entbromierung von 2-Bromfumarsäure zu Fumarsäure, in wäßrigen Lösungen (J. Org. Chem. **34** (1969) 3359).

Schwierig ist allerdings die Enthalogenerung von Verbindungen, die eine Acrylsäure-Struktureinheit besitzen, weil in Konkurrenz zur gewünschten Enthalogenerung verschiedene Reaktionen ablaufen können, die die elektrochemische Umsetzung unselektiv und damit unwirtschaftlich machen.

Bekannt ist die elektrochemische Enthalogenerung von 2,3,3-Trichlorpropionsäure und deren Derivaten wie Amid, Nitril und Ester (vgl. JACS **80**, (1958), 5402), allerdings nur mit Hilfe polarographischer Analysenmethoden. Am Beginn jeder Reaktionsfolge steht die Abspaltung zweier vicinaler Chloratome unter Ausbildung einer Doppelbindung. Die entstehenden halogenierten Acrylsäurederivate gehen jedoch Folgereaktionen ein, die bei einer präparativen Nutzung dieser Methode zu erheblichen Verlusten an Produkt führen, so daß dieses Verfahren unwirtschaftlich wird.

Beispielsweise entsteht durch elektrochemische Reduktion von 2,3,3-Trichlorpropionitril in einem Elektrolyten aus 0,05 m Tetramethylammoniumjodid in 60 %igem Ethanol unter den Bedingungen der polarographischen Analyse an einer Quecksilberkathode als intermediäres Produkt 2-Chloracrylnitril, das anschließend jedoch zuerst zu Acrylnitril und dann durch elektrochemische Hydrierung der C-C-Doppelbindung zu Propionitril weiterreduziert wird. Selbst Propionitril wird unter diesen Bedingungen noch reaktiv angegriffen. Eine selektive Bildung ungesättigter Produkte ist somit nach dieser Methode nicht möglich.

Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, daß polymerisationsempfindliche Produkte wie z.B. 2-Chloracrylsäure unter den beschriebenen Bedingungen offensichtlich nicht stabil sind, sondern polymerisieren. So kann man nach elektrochemischer Enthalogenerung von 2,3,3-Trichlorpropionsäure zu 2-Chloracrylsäure lediglich ein niedermolekulares polymeres Produkt isolieren. Zur Herstellung von 2-Halogenacrylsäuren ist dieses Verfahren also ungeeignet, und auch die Acrylsäure läßt sich unter diesen Bedingungen nicht erzeugen.

Außerdem ist die Verwendung von Quecksilber, wie dies in der oben beschriebenen Methode der Fall ist, wegen seiner physikalischen und toxikologischen Eigenschaften für eine technische Anwendung ungeeignet. Desweiteren werden an Quecksilberkathoden nur unbefriedigende Elektrolyseergebnisse erzielt.

Schließlich sind noch eine Reihe von (z.T. technisch genutzten) elektrochemischen Reaktionen von Acrylsäuren und -derivaten, die jedoch für eine gezielte selektive Enthalogenerung von Halogenacrylsäuren und -derivaten hinderlich sind, bekannt geworden:

a) die kathodische Hydrodimerisierung
(von z.B. Acrylnitril zu Adiponitril zur Herstellung von Zwischenprodukten für die Nylon-6,6-Produktion)

b) die Elektropolymerisation
(von Acrylsäure und -derivaten, die schon durch die kathodische Entladung von H^+ in schwefelsaurer Lösung initiiert werden kann)

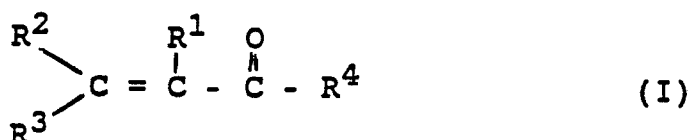
c) die Abspaltung von zwei vicinalen Halogenatomen in 2,3-Dihalogenacrylsäuren und -derivaten unter Ausbildung einer Dreifachbindung.

Aus dem Stand der Technik ergab sich daher die Aufgabe, in einem technisch durchführbaren und wirtschaftlichen Verfahren aus α,β -ungesättigten halogenierten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten elektrochemisch ein oder mehrere Halogenatome selektiv abzuspalten und durch Wasserstoff- oder Deuteriumatome zu ersetzen, ohne daß erhebliche Verluste durch die oben aufgeführten Konkurrenzreaktionen auftreten.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst werden kann, wenn die Elektrolyse in Wasser oder Deuteriumoxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Hilfslösungsmittels und/oder eines Salzes eines Metalls mit einer Wasserstoffüberspannung von mehr als 0,25 V durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft somit das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Verbindungen der Formel I



einer Elektrolyse unterworfen. In dieser Formel ist

R^1 ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Halogenatom oder eine Methyl-, Deuteromethyl-, Nitril-, Halomethyl- oder Deuterohalomethylgruppe, vorzugsweise ein Halogenatom, insbesondere ein Fluoratom.

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff-, Deuterium- oder Halogenatome, wobei die Halogenatome vorzugsweise Chloratome sind, und

R^4 Halogen, -OH, -OD, -OMe mit Me = Alkali-, Erdalkali-, oder NH_4^+ -Ion, C_1 - C_{12} -Alkoxy, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkoxy, Nitril- oder - NR^5R^6 , worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und H, D, C_1 - C_{12} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkyl, oder Phenyl bedeuten. Vorzugsweise ist R^4 -OH, -OD oder -OMe mit Me = Alkali oder NH_4^+ -ion, insbesondere -OH oder OD.

Dabei ist mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 ein Halogenatom.

Als Ausgangssubstanzen geeignet sind unter anderem folgende Verbindungen sowie ihre Ester, Amide, Nitrile und Salze.

Perhalogenierte Acrylsäuren wie Trichlor-, Tribrom- und Trijodacrylsäure oder 2-Chlor-3,3-difluor-, 3,3-Dichlor-2-fluor-, 3,3-Dibrom-2-fluor-, 3,3-Dijod-2-fluor-, 2-Brom-3,3-dichlor-, 3,3-Dibrom-2-chlor-, 3,3-Dibrom-2-jod-, 3-Chlor-2,3-difluor-, 2-Chlor-3,3-dijod- und 2-Brom-3,3-dijodacrylsäure oder 3-Brom-2,3-dichlor-, 2,3-Dibrom-3-chlor-, 2,3-Dibrom-3-jod-, 3-Brom-2,3-difluor-, 3-Brom-2,3-dijod-, 3-Brom-2-chlor-3-jod-, 2-Brom-3-chlor-3-jod- und 3-Brom-3-chlor-2-jodacrylsäure, vorzugsweise 3,3-Dichlor-2-fluor-, Trichlor-, Tribrom-, Trijod-, 3-Chlor-2,3-difluor-, 3-Brom-2,3-difluor- oder 3,3-Dibrom-2-fluoracrylsäure, insbesondere 3,3-Dichlor-2-fluor- oder 3-Chlor-2,3-difluoracrylsäure.

Dihalogenierte Acrylsäuren wie 3,3-Dichlor-, 3,3-Dibrom- und 3,3-Dijodacrylsäure oder 3-Brom-3-chlor-, 3-Chlor-3-fluor-, 3-Brom-3-fluor- und 3-Brom-3-jodacrylsäure oder 2,3-Dichlor-, 2,3-Dibrom- und 2,3-Dijodacrylsäure oder 3-Chlor-2-fluor-, 3-Chlor-2-jod-, 2-Chlor-3-fluor-, 2-Chlor-3-jod-, 3-Brom-2-fluor-, 3-Brom-2-jod-, 2-Brom-3-fluor- und 2-Brom-3-jodacrylsäure, vorzugsweise 3-Chlor-2-fluor-, 3-Brom-2-fluor- und 2-Chlor-3-fluor- oder 2-Brom-3-fluoracrylsäure, insbesondere 3-Chlor-2-fluoracrylsäure.

Monohalognierte Acrylsäuren wie 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodacrylsäure oder 3-Chlor-, 3-Brom- und 3-Jodacrylsäure.

Halogenierte Methacrylsäuren wie 2-Chlormethyl-, 2-Brommethyl- und 2-Jodmethylacrylsäure oder 2-Dichlormethyl-, 2-Dibrommethyl- und 2-Chlordifluormethylacrylsäure oder 3,3-Dibrom-2-methyl- und 3,3-Dichlor-2-methylacrylsäure oder 3-Chlor-2-methyl- und 3-Brom-2-methylacrylsäure, vorzugsweise 3-Brom-2-methyl-, 3,3-Dibrom-2-methyl-, 3,3-Dichlor-2-methyl- oder 2-Chlormethylacrylsäure, insbesondere 3,3-Dibrom-2-methyl- und 3,3-Dichlor-2-methylacrylsäure.

Halogenierte Cyanoacrylsäuren wie 3-Chlor-2-cyano-, 2-Chlor-3-cyano- und 3-Chlor-3-cyanoacrylsäure, vorzugsweise 3-Chlor-2-cyanoacrylsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in geteilten oder ungeteilten Zellen durchgeführt. Zur Teilung der

Zellen in Anoden- und Kathodenraum werden die üblichen im Elektrolyten stabilen Diaphragmen aus Polymeren, vorzugsweise perfluorierten Polymeren, oder anderen organischen oder anorganischen Werkstoffen, wie beispielsweise Glas oder Keramik, vorzugsweise aber Ionenaustauschermembranen, verwendet. Bevorzugte Ionenaustauschermembranen, sind Kationenaustauschermembranen aus Polymeren, vorzugsweise perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen. Die Verwendung von stabilen Anionenaustauschermembranen ist ebenfalls möglich.

Die Elektrolyse kann in allen üblichen Elektrolysezellen, wie beispielsweise in Becherglas- oder Platten- und Rahmenzellen oder Zellen mit Festbett- oder Fließbettelektroden, durchgeführt werden. Es ist sowohl die monopolare als auch die bipolare Schaltung der Elektroden anwendbar.

Es ist möglich, die Elektrolyse sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchzuführen. Besonders zweckmäßig ist eine Arbeitsweise in geteilten Elektrolysezellen mit diskontinuierlicher Ausführung der Kathodenreaktion und kontinuierlichem Betrieb der Anodenreaktion.

Die Elektrolyse kann an allen im Elektrolyten stabilen Kathoden durchgeführt werden. In Frage kommen insbesondere Materialien mit einer mittleren bis hohen Wasserstoffüberspannung wie beispielsweise Pb, Cd, Zn, Kohlenstoff, Cu, Sn, Zr und Quecksilberverbindung wie Kupferamalgam, Bleiamalgam usw., aber auch Legierungen wie z.B. Blei-Zinn oder Zink-Cadmium. Bevorzugt ist die Verwendung von Kohlenstoffkathoden, insbesondere bei der Elektrolyse in saurem Elektrolyten, da einige der oben aufgeführten Elektrodenmaterialien, z.B. Zn, Sn, Cd und Pb, Korrosion erleiden können. Als Kohlenstoffkathoden kommen im Prinzip alle möglichen Kohle-Elektrodenmaterialien in Frage, wie z.B. Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe, Kohlefilze und auch glasartiger Kohlenstoff. Auch die Verwendung von Elektroden aus Materialien, die einer katalytischen Hydrierung förderlich sind, wie beispielsweise Platin oder Platin/Rhodium-Legierungen, ist denkbar.

Als Anodenmaterial können alle Materialien verwendet werden, an denen die an sich bekannten Anodenreaktionen ablaufen. Beispiele sind Blei, Bleidioxid auf Blei oder anderen Trägern, Platin, oder mit Edelmetalloxiden z.B. Platinoxid dotiertes Titandioxid auf Titan oder anderen Materialien für die Sauerstoffentwicklung aus verdünnter Schwefelsäure oder Kohlenstoff oder mit Edelmetalloxiden dotiertes Titandioxid auf Titan oder anderen Materialien zur Entwicklung von Chlor aus wässrigen Alkalichlorid- oder Chlorwasserstoff-Lösungen.

Bevorzugte Anolytflüssigkeiten sind wässrige Mineralsäuren oder Lösungen ihrer Salze, wie beispielsweise verdünnte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure, Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösungen.

Die Katholytflüssigkeiten enthalten Wasser oder Deuteriumoxid.

Bei der Elektrolyse in Gegenwart von Deuteriumoxid müssen im Elektrolyten oder im Katholyten und Anolyten sämtliche aktiven Protonen und enthaltenes Wasser, einschließlich des Kristallwassers, durch Deuteriumatome oder Deuteriumoxid ersetzt werden.

Dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder dem Katholyten in der geteilten Zelle können ein oder mehrere Hilfslösungsmittel zugesetzt werden. Beispiele sind kurzkettige aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, Diöle wie Ethylenglykol, Propandiol, aber auch Polyethylenglykole und deren Ether, Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Amide wie N,N-Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Ketone wie Aceton und andere Lösungsmittel. Im Prinzip ist auch eine Zweiphasenelektrolyse unter Zusatz eines nicht wasserlöslichen organischen Lösungsmittels wie t-Butyl-methylether oder Methylenchlorid in Verbindung mit einem Phasentransferkatalysator möglich.

Der Anteil der Hilfslösungsmittel am Elektrolyten oder dem Katholyten kann 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, betragen.

Weiterhin können dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder dem Katholyten in der geteilten Zelle Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V (bezogen auf eine Stromdichte von 300 mA/cm²) und/oder enthalogenierenden Eigenschaften zugesetzt werden. Als Salze kommen hauptsächlich infrage die löslichen Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr oder Ni, vorzugsweise die löslichen Pb-, Zn-, Cd- und Cr-Salze. Die bevorzugten Anionen dieser Salze sind Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, und CH₃COO⁻.

Die Salze können der Elektrolyselösung direkt zugesetzt oder auch z.B. durch Zugabe von Oxiden, Carbonaten etc. - in einigen Fällen auch der Metalle selbst (sofern löslich) - in der Lösung erzeugt werden. Die Salzkonzentration im Elektrolyten der ungeteilten Zelle sowie im Katholyten der geteilten Zelle wird zweckmäßig auf etwa 10⁻⁵ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise auf etwa 10⁻³ bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, eingestellt.

Zur Einstellung des für die Elektrolyse günstigsten pH-Wertes von 0 bis 11, vorzugsweise von 0,5 bis 9, und zur Erhöhung der Leitfähigkeit können dem Katholyten in der geteilten Zelle oder dem Elektrolyten in

der ungeteilten Zelle anorganische oder organische Säuren zugesetzt werden, vorzugsweise Säuren wie Salz-, Bor-, Phosphor-, Schwefel- oder Tetrafluoroborsäure und/oder Ameisen-, Essig- oder Citronensäure und/oder deren Salze.

Auch die Zugabe organischer Basen kann zur Einstellung des für die Elektrolyse günstigen pH-Wertes nötig sein und/oder den Verlauf der Elektrolyse günstig beeinflussen. Geeignet sind primäre, sekundäre oder tertiäre C_2 - C_{12} -Alkyl- oder Cycloalkylamine, aromatische oder aliphatisch-aromatische Amine oder deren Salze, anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalihydroxyde wie beispielsweise Li-, Na-, K-, Cs-, Mg-, Ca-, Ba-hydroxyd, quartäre Ammoniumsalze, mit Anionen, wie beispielsweise die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Acetate, Sulfate, Hydrogensulfate, Tetrafluoroborate, Phosphate oder Hydroxyde, und mit Kationen wie beispielsweise C_1 - C_{12} -Tetraalkylammonium, C_1 - C_{12} -Trialkylarylammonium oder C_1 - C_{12} -Trialkylalkylarylammonium, aber auch anionische oder kationische Emulgatoren, in Mengen von 0,01 bis 25 Gewichtsprozenten, vorzugsweise 0,03 bis 20 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten.

Bei der Elektrolyse in ungeteilter Zelle können dem Elektrolyten Verbindungen zugesetzt werden, die bei einem negativeren Potential oxidiert werden als die freigesetzten Halogenionen, um das Entstehen des freien Halogens zu vermeiden. Geeignet sind beispielsweise die Salze der Oxalsäure, der Methoxyessigsäure, der Glyoxylsäure, der Ameisensäure und/oder der Stickstoffwasserstoffsäure.

Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von 1 bis 500 mA/cm², bevorzugt bei 10 bis 300 mA/cm².

Die Elektrolysetemperatur liegt im Bereich von -10 °C bis zur Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit, vorzugsweise von 10° bis 90 °C, insbesondere von 15° bis 80 °C.

Die Aufarbeitung des Elektrolyseprodukts erfolgt auf bekannte Weise, z.B. durch Extraktion oder Abdestillieren des Lösungsmittels. Die dem Katholyten zugesetzten Verbindungen können so dem Prozeß wieder zugeführt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, aus α,β -ungesättigten Carbonsäuren der Formel I oder ihren Derivaten elektrochemisch ein oder mehrere Halogenatome selektiv abzuspalten und durch Wasserstoff- oder Deuteriumatome zu ersetzen, ohne daß erhebliche Verluste durch die oben aufgeführten Konkurrenzreaktionen auftreten.

Anhand von Vergleichsbeispielen wird gezeigt, daß eine selektive Enthlogenierung unter den in der Veröffentlichung JACS 80, 5402, 1958 beschriebenen Bedingungen nicht gelingt, die Ausbeuten gering sind und damit keine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erreicht werden kann.

Im Vergleichsbeispiel A kann in einer geteilten Zelle nur ein geringer Umsatz von 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure erreicht werden.

Im Vergleichsbeispiel B wird in ungeteilter Zelle an Quecksilber fast ausschließlich Polymeres und ein Gemisch aus einer Vielzahl unbekannter Produkte gebildet.

Im Vergleichsbeispiel C entsteht bei der Reduktion von 2,3,3-Trichloracrylsäure an einer Quecksilberkathode in geteilter Zelle keine Acrylsäure, sondern es werden zu mehr als 50 % hydrierte und unbekannte Produkte gebildet.

Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf den Umsatz des Ausgangsproduktes.

Beispiele 1 bis 11

Elektrolysebedingungen: Elektrolysezelle:

Ummantelte Glaskopfzelle mit einem Volumen von 350 ml

Anode:

Platinnetz bzw. Bleiplatte (20 cm²)

Kathodenfläche:

38 cm²

Elektrodenabstand:

1,5 cm

Anolyt:

verdünnte wäßrige Schwefelsäure

Kationenaustauschermembran:

Zweischichtenmembran aus einem Copolymerisat aus einem Perfluorsulfonylethoxyvinylether und Tetrafluorethylen

Stofftransport:

durch Magnetrührer

Temperatur:

30 °C

Kathodische Stromdichte:

5 47 mA/cm²

Klemmenspannung:

20 V zu Beginn der Elektrolyse, dann abnehmend auf 5-7 V

10

Zur Aufarbeitung wurde der Katholyt mit Diethylether erschöpfend extrahiert und das Produktgemisch durch Einleiten von Ammoniak als Ammoniumsalz ausgefällt oder durch Destillation vom Lösungsmittel befreit.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8 2)	9	10 3)	11
Kathode	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Elektro- dengraph.	Elektro- dengraph.	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit
Ausgangselektrolyt (g)											
H ₂ O	-	200	90	75	5	100	100	250	120	200	120
D ₂ O	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-	14,2	-	-	-	-	-	-	-
CH ₃ OH	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
ZnCl ₂	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-
Pb(OAc) ₂	0,6	0,6	0,6	0,6	0,2	-	-	0,6	-	0,6	0,6
CdCl ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-
Cr ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-
Dimethylanilin	0,1	0,1	-	0,5	-	-	-	-	-	-	0,1
HCl (konz.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,73	-
NaOH (NaOD)	0,44	0,44	-	-	-	0,22	0,32	0,44	0,5	0,44	-
NaHCO ₃	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOAc/HOAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,1/6
KH ₂ PO ₄ (K ₂ PO ₄)	2,5	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ (C ₂ O ₄)	-	-	-	-	-	-	-	5,8	-	-	-

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kathode	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Elektro- dengraph.	Elektro- dengraph.	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit
CCl ₂ =CF-COOH (D)	9,15	5	2	2	2	2	2,5	5	2	5	2
pH	2,13	1,95	8,3	-1)	-1)	1,98	2,68	4,65	1,85	2,31	3,3
Stromver- brauch (Ah)	20,22	5,06	2,05	5,3	0,9	2,03	4,38	5,05	3,8	5,06	1,7
Elektrolyse- ergebnis (g)/(%)											
CCl ₂ =CF-COOH (D)	-	-	0,2	-	0,17	0,42	-	0,049	0,083	0,76	0,4
CHCl=CF-COOH (D)	1,08x)/ 15,1	0,32/8,3	0,884/ 62,8	0,84/17,4	0,61/41,9	0,61/49	0,33/17,2	2,07/ 52,7	0,679/ 45,5	1,22/ 36,7	0,9/ 77,5
CH ₂ =CF-COOH (D)	4,01x)/ 75,8	2,02/71,1	0,048/ 4,98	2,36/69	0,28/24,6	0,29/31,9	0,32/53,2	0,45/ 16,8	0,39/ 35,6	0,12/4,9	0,1/ 13,3
CH ₃ -CHF-COOH (D)	-	-	-	-	0,05/4	0,014/0,1	0,25/17,2	-	0,019/ 1,7	-	-
polymeres Produkt	-	-	-	-	-	-	-	-	0,027	0,31	-
pH	1,1	0,77	7,5	-1)	-1)	1,1	1,55	3,96	1,5	1,79	3,01

1) nicht bestimmt 2) ungeteilte Zelle 3) Anionenaustauschermembran

x) deuterierte Produkte

Beispiel 12 Elektrolysezelle:

5 geteilte Platten- und Rahmen-Umlaufzelle

Elektroden:

Elektrodengraphit EH (Sigri, Meitingen)

Fläche: 200 cm²

Elektrodenabstand:

10 4 mm

Kationenaustauschermembran:

wie in den Beispielen 1 bis 11

Turbulenzverstärker:

Polyethylenetze

15 Katholyt:

2,5 l Wasser

11 g NaOH

1 g Pb(OAc)₂ • 3 H₂O

114 g 3-Brommethacrylsäure

20 Anolyt:

konz. Salzsäure

Klemmenspannung:

8 V zu Beginn, abnehmend auf 5,6 V

Stromdichte:

25 120 mA/cm²

Durchfluß:

800 l/h

Temperatur:

30 - 36 °C

30

Nach einem Verbrauch von 40,6 Ah wurde der Katholyt erschöpfend mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers erhielt man 54 g Rohprodukt der Zusammensetzung:

11,93 g 3-Brommethacrylsäure

35 34,5 g Methacrylsäure (65,8 %)

3,5 g 3-Bromisobuttersäure (3,4 %)

4,9 g Isobuttersäure (7,5 %)

Die Stromausbeute für die Methacrylsäure betrug 60 %.

40

45

50

55

Beispiele 13 - 15

Die Elektrolysebedingungen entsprechen denen des Beispiels 1

5

10

15	Ausgangselektrolyt (g)	13	14	15
	H ₂ O	250	125	125
	DMF	-	25	25
20	NaOH	-	-	0,05
	KOH	3,4	-	-
	KH ₂ PO ₄	-	-	0,5
	HCl (konz.)	-	3	-
25	Pb(OAc) ₂	0,6	-	-
	CCl ₂ =CCl-COOH	10	5	5
	pH	3,22	0,9	3,5
30	Stromdichte (mA/cm ²)	90	50-25	50
	Stromverbrauch (Ah)	8,03	6	6,9
	Elektrolyseergebnis			
35	(g)/(%)			
	CHCl=CCl-COOH (E,Z)	0,81/10	-	-
	CH ₂ =CCl-COOH	3,39/55,8	2,553/83,5	0,324/8,1
40	CH ₂ =CHCOOH	-	0,11/5,4	1,89/62,3
	CH≡C-COOH	0,122/3	-	-
	CH ₃ -CHCl-COOH	-	0,056/1,8	0,11/4
	CH ₃ -CH ₂ -COOH	0,044/0,7	-	0,074/3,5
45	pH	2,12	0,2	1,1

50

55

Beispiel 16

Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 1

5

Ausgangselektrolyt (g)

10	H ₂ O	200	
	Pb(CAc) ₂	0,6	
	NaOH	0,44	
15	CHBr=C(CH ₃)-COOH	4	(Verhältnis 1 : 1,34)
	CH ₂ =C(CH ₂ Br)-COOH		

20	Stromverbrauch (Ah)	4,86	
----	---------------------	------	--

Elektrolyseergebnis (g)

25	CHBr=C(CH ₃)-COOH	0,37	
	CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	1,23	(65,6 %)
	(CH ₃) ₂ CHCOOH	0,15	(10,4 %)

30

Beispiel 17

Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 1

35	Ausgangselektrolyt	
	CH ₃ OH	150 ml
	H ₂ O	50 ml
	NaOH (5 %ig in H ₂ O)	1,2 ml
40	CHBr=C(CH ₃)-COOCH ₃	4 g
	Pb(OAc) ₂	0,6 g
	pH	7,02
	Stromdichte	70 mA/cm ²
	Stromverbrauch	6,55 Ah
45	Elektrolyseergebnis	
	(der Elektrolyt wurde mit Pentan erschöpfend extrahiert)	
	CHBr=C(CH ₃)-COOCH ₃	0,15 g
	CH ₂ =C(CH ₃)-COOCH ₃	1,28 g (60,5 %)
	CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	0,18 g (9,9 %)
50	(CH ₃) ₂ CH-COOCH ₃	0,1 g (5,4 %)

Beispiel 18

Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 1

55	Ausgangselektrolyt (g)	
	H ₂ O	200
	NaOH	0,44

	Pb(OAc) ₂	0,6
	CCl ₂ = CF-CN	2
	pH	11,93
	Stromdichte (mA/cm ²)	182
5	Stromverbrauch (Ah)	2,3
	Elektrolyseergebnis (g)	
	CHCl = CF-CN	0,094 (6,3 %)
	CH ₂ = CF-CN	0,328 (32,2 %)
	CH ₂ Cl-CHF-CN	0,22 (14,7 %)
10	CH ₃ -CHF-CN	0,207 (19,6 %)
	pH	2,03

Vergleichsbeispiel A

15

Elektrolysebedingungen Elektrolysezelle:

ummantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 350 ml, geteilt

Anode:

Pt-Netz (20 cm²)

20 Kathode:

Quecksilbersee (ca. 60 cm² Oberfläche)

Kationenaustauschermembran:

wie im Beispiel 1

Elektrodenabstand:

25 1,5 cm

Temperatur:

30 °C

kathod. Stromdichte:

33 mA/cm²

30 Klemmenspannung:

50-9 V

Anolyt:

verd. H₂SO₄

Katholyt:

35 30 ml Ethanol

70 ml Wasser

1 g Tetramethylammoniumjodid

2 g 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure

Stromverbrauch:

40 4,05 Ah

Nach einem Stromverbrauch von ca. 2,5 Ah wurde nur noch Wasserstoff gebildet, die Zusammensetzung des Katholyten änderte sich nicht mehr. Nach Abdestillieren des Ethanols und Extraktion des

45 Rückstands mit Diethylether resultierten 1,4 g Produkt der Zusammensetzung.

CCl₂ = CF-COOH 0,392 g

CHCl = CF-COOH 0,795 g (62,34 %)

CH₂ = CF-COOH 0,212 g (22,15 %)

50

Vergleichsbeispiel B

Elektrolysebedingungen Elektrolysezelle:

ummantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 350 ml, ungeteilt

55 Anode:

Platinnetz (20 cm²)

Kathode:

Quecksilbersee (ca. 60 cm² Oberfläche)

Elektrodenabstand:

1,5 cm

Stofftransport:

durch Magnetrührer

5 Temperatur:

30 °C

kathod. Stromdichte:

33 mA/cm²

Klemmenspannung:

10 10-9 V

Elektrolyt:

30 g Ethanol

70 g Wasser

1 g Tetramethylammoniumjodid

15 2 g 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure

Stromverbrauch:

4,05 Ah

20 Zur Aufarbeitung wurde das Ethanol abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers verblieben 1,5 g Produkt mit der Zusammensetzung:

ClHC = CF-COOH 0,297 g (18,9 %)

H₂C = CF-COOH 0,008 g (0,7 %)

Polymere und unbekannte Produkte: 1,195 g

25

Vergleichsbeispiel C

Elektrolysebedingungen wie im Vergleichsbeispiel A Katholyt:

30 70 ml H₂O

30 g Ethanol

1 g Tetramethylammoniumjodid

3 g 2,3,3-Trichloracrylsäure

Stromverbrauch:

35 2,75 Ah

Nach der Extraktion des Katholyten mit Diethylether wurden 1,9 g Produkt mit folgender Zusammensetzung erhalten:

40 CHCl₂ = CCl-COOH 0,689 g (35,6 %)

CH₂ = CCl-COOH 0,173 g (9,1 %)

CH₃ = CH₂-COOH 0,258 g (13,6 %)

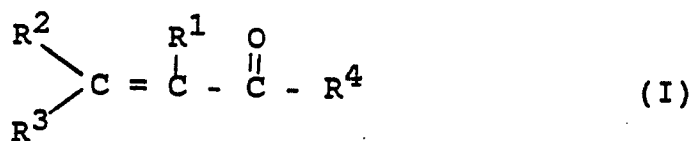
unbekannte Produkte 0,78 g (40,9 %)

45

Ansprüche

1. Verfahren zum Austausch von Halogenatomen gegen Wasserstoff-oder Deuteriumatome in einer organischen Verbindung der Formel I

50



55

worin

R¹ ein Wasserstoff-, Deuterium-oder Halogenatom oder eine Methyl-, Deuteromethyl-, Nitril-, Halomethyl-

- oder Deuteriohalomethylgruppe ist,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff-, Deuterium- oder Halogenatome, sind
 R^4 Halogen, -OH, -OD, -OMe mit Me = Alkali-, Erdalkali-, oder NH_4^+ -Ion, C₁-C₁₂-Alkoxy, Nitril oder -NR⁵R⁶,
 worin R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und -H, -D, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten ist,
 5 wobei mindestens einer der Reste R¹, R² oder R³ ein Halogenatom ist, durch elektrochemische Reduktion,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß man die Verbindung der Formel I in einer ungeteilten Zelle oder einer geteilten Zelle in einer
 Elektrolyseflüssigkeit bestehend aus - jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten in der
 ungeteilten Zelle oder des Katholyten in der geteilten Zelle -
 10 0 bis 100 Gew.-% Wasser oder Deuteriumoxid,
 100 bis 0 Gew.-% eines Hilfslösungsmittels
 0 bis 10 Gew.-% eines Salzes eines Metalls mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V
 (bezogen auf eine Stromdichte von 300 mA/cm²) und/oder enthalogenierenden Eigenschaften,
 bei einer Temperatur von -10 °C bis zur Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit und einer Stromdichte
 15 von 1 bis 500 mA/cm² einer Elektrolyse unterwirft, wobei die Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer,
 Zinn, Zirkon oder Kohlenstoff besteht.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einem pH-Wert
 von 0 bis 11 im Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder im Katholyten in der geteilten Zelle durchführt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure,
 20 Trichloracrylsäure,
 Tribromacrylsäure,
 Trijodacrylsäure,
 3-Chlor-2,3-difluoracrylsäure,
 3-Brom-2,3-difluoracrylsäure,
 25 3,3-Dibrom-2-fluoracrylsäure,
 3-Chlor-2-fluoracrylsäure,
 3-Brom-2-fluoracrylsäure,
 2-Chlor-3-fluoracrylsäure,
 2-Brom-3-fluoracrylsäure,
 30 3-Brom-2-methylacrylsäure,
 3,3-Dibrom-2-methylacrylsäure,
 3,3-Dichlor-2-methylacrylsäure
 2-Chlor-2-methylacrylsäure oder
 3-Chlor-2-cyanoacrylsäure
 35 einer Elektrolyse unterwirft.
 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Temperatur
 von 10 bis 90 °C durchführt.
 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Stromdichte
 von 30 bis 300 mA/cm² durchführt.
 40 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in einer geteilten Zelle
 mit diskontinuierlicher Kathodenreaktion und kontinuierlicher Anodenreaktion durchführt.
 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in einer ungeteilten
 Zelle durchführt.
 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse unter Verwendung
 45 einer Kathode aus Kohlenstoff durchführt.
 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein lösliches Salz von Kupfer, Silber, Gold,
 Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Thallium, Titan, Zirkon, Wismut, Vanadium, Tantal, Chrom, Cer,
 Kobalt oder Nickel in einer Konzentration von etwa 10⁻⁵ bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des
 Elektrolyten oder Katholyten, zugegen ist.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 2011

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 100 498 (BASF) ---		C 25 B 3/04
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 4, 28. Januar 1985, Seite 963, Zusammenfassung Nr. 39280r, Columbus, Ohio, US; Z. WANG et al.: "Oscillopolarography of 3-amino-alpha-ethyl-2,4,6-triodohydrocin namic acid", & FENXI HUAXUE 1984, 12(10), 896-900 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 24 B 3/04
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-05-1988	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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			