

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 293 856
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88108765.4**

(51)

Int. Cl.⁴: **C25B 3/08 , C07C 43/17**

(22)

Anmeldetag: **01.06.88**

(30)

Priorität: **04.06.87 DE 3718726**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.12.88 Patentblatt 88/49

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(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: **Schwertfeger, Werner, Dr.**
Erlenstrasse 8
D-6306 Langgöns(DE)
Erfinder: **Wildt, Manfred**
Steinertsweg 9
D-6126 Brombachtal(DE)

(54)

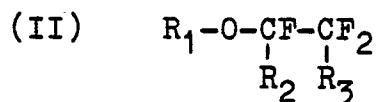
Verfahren zur Herstellung fluorierter Vinylether.

(57)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel

(I) $R_1-O-CF=CF_2$

durch Abspaltung von Halogenatomen aus Verbindungen der Formel



durch Elektrolyse.

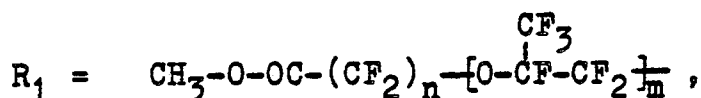
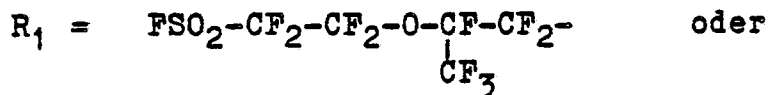
Die Verbindungen der Formel (II) werden in einer ungeteilten oder geteilten Elektrolysezelle in einer organischen Flüssigkeit, die auch Wasser enthalten kann, bei einer Temperatur von -20°C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten oder Katholyten bei einer Stromdichte von $1-500 \text{ mA/cm}^2$ an einer Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Zirkon, Quecksilber, Legierungen dieser Metalle oder Kohlenstoff elektrolysiert.

EP 0 293 856 A2

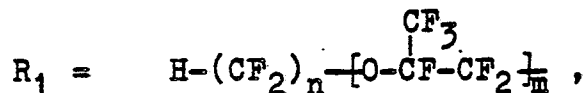
Verfahren zur Herstellung fluorierter Vinylether

Fluorierte Vinylether der Formel $R_1-O-CF=CF_2$ (I) sind wichtige Comonomere zur Herstellung fluorierter Harze, die besondere Eigenschaften haben. So ist das Copolymere von Tetrafluorethylen mit Perfluorpropylvinylether (wobei $R_1 = CF_3 - CF_2 - CF_2-$ ist) im Gegensatz zum reinen Polytetrafluorethylen thermoplastisch verarbeitbar (US-PS 3132123). Perfluorpropylvinylether wird hergestellt durch Dimerisierung von Hexafluorpropenoxid und Pyrolyse des entstandenen Säurefluorids. Andere fluorierter Vinylether werden analog hergestellt (Angewandte Chemie, Internat. Ed. Engl. 24 (1985), 161-179).

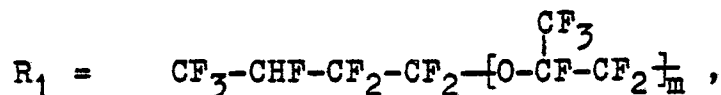
Mit Hilfe anderer Vinylether der Formel (I) mit



wobei $n = 2, 3$ und $m = 0, 1$ ist, können perfluorierte Ionenaustauschermembranen erhalten werden. Der Einsatz von Monohydroperfluoralkylvinylethern der Formel (I) mit

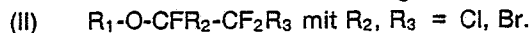


wobei $n = 2-8$ und $m = 0-2$ ist oder mit



wobei $m = 0-2$ ist, eröffnet ebenfalls die Möglichkeit, perfluorierte Ionenaustauscherharze herzustellen. (R.E. Banks: Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications, Ellis Horwood Ltd., 1979) S.235-247. Bromhaltige Vinylether der Formel (I) mit $R_1 = BrCF_2-CF_2-$ sind zur Synthese fluorierter Harze geeignet, die nachträglich vernetzt werden können (EP-A1-79555).

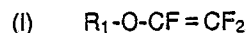
Zur Reinigung von Vinylethern der Formel (I) ist es häufig von Vorteil, die Vinylethergruppe mit Hilfe von Chlor oder Brom zu Verbindungen der Formel (II) zu halogenieren:



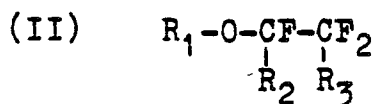
Die Addition des Halogens bewirkt eine Erhöhung des Siedepunktes, so daß Verunreinigungen destillativ abgetrennt werden können.

Zur Wiedergewinnung der Verbindungen der Formel (I) muß aus den Verbindungen der Formel (II) nach der Reinigung das Halogen wieder abgespalten werden. Dies wird im allgemeinen mit Hilfe von Zink oder anderen Metallen durchgeführt, was jedoch mit einem Zwangsanfall von Zink oder anderen Metallsalzen verbunden ist.

Es ergab sich daher die Aufgabe, die Halogenabspaltung aus Verbindungen der Formel (II) in einem technisch realisierbaren und wirtschaftlichen Verfahren durchzuführen, das nicht mit dem Zwangsfall von Metallsalzen belastet ist. Diese Aufgabe löst die vorliegende Erfindung. Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



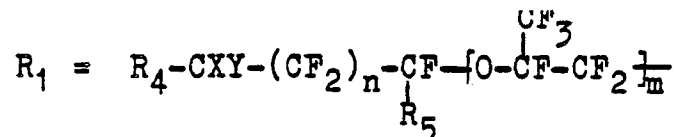
durch Abspaltung von Halogenatomen aus Verbindungen der Formel



5

worin

10



ist, mit

15 $R_4 = F, Cl, \text{Perfluoralkyl mit 1-3 C-Atomen}$ $R_5 = F, \text{Perfluoralkyl mit 1-3 C-Atomen}$ $X = F, Cl, Br, J, H, -O\text{-Alkyl}, -COO\text{-Alkyl}, -SO_2F$ $Y = F, Cl,$ $n = 0-10$ 20 $m = 0-5$ $R_2 = Cl, Br$ $R_3 = Cl, Br \text{ ist,}$

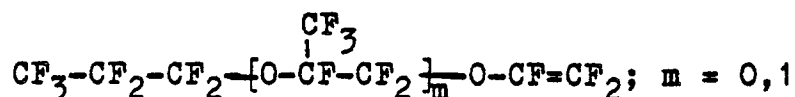
dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel (II) in einer ungeteilten oder geteilten Elektrolysezelle in einer organischen Flüssigkeit, die auch Wasser enthalten kann, bei einer Temperatur von -20°C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten oder Katholyten bei einer Stromdichte von 1-500 mA/cm² an einer Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Zirkon, Quecksilber, Legierungen dieser Metalle oder Kohlenstoff elektrolysiert.

25

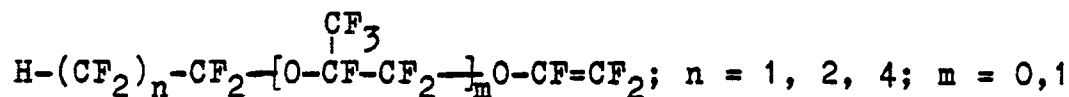
Vorzugsweise ist $n = 0-8$, insbesondere 0-6; m ist vorzugsweise 0-3, insbesondere 0-2.

Als Ausgangssubstanzen geeignet sind insbesondere die Dichloride oder Dibromide folgender Vinyl-
ther:

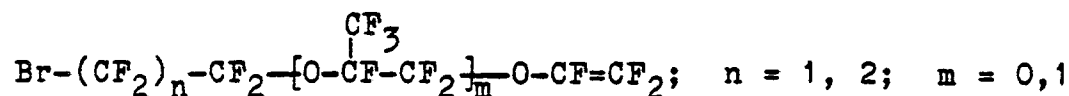
30



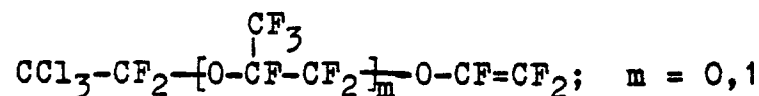
35



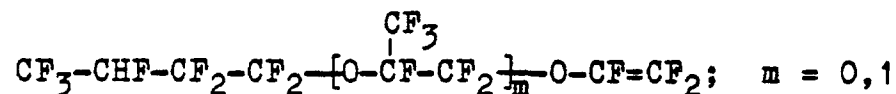
40



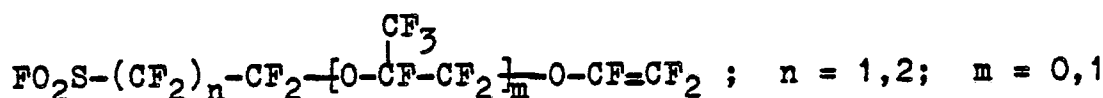
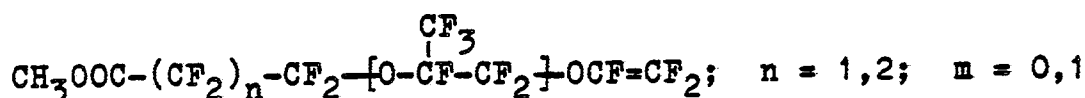
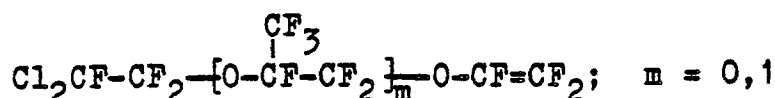
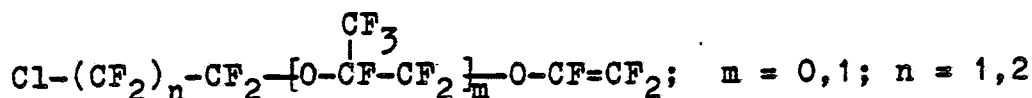
45



50



55



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 verwendet. Vorzugsweise verwendet man Ionenaustauschermembranen, insbesondere 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.

Die Elektrolyse kann an allen im Elektrolyten stabilen Kathoden durchgeführt werden. In Frage kommen insbesondere Materialien mit einer mittleren bis hohen Wasserstoffüberspannung, wie beispielsweise Kohlenstoff, Pb, Cd, Zn, Cu, Sn, Zr, Hg und Legierungen der genannten Metalle, wie die Amalgame des Kupfers oder Bleis, aber auch Legierungen wie Blei-Zinn oder Zink-Cadmium. Bevorzugt ist die Verwendung von Kohlenstoffkathoden, insbesondere bei der Elektrolyse in saurem Elektrolyten. Als Kohlenstoffkathoden kommen im Prinzip alle möglichen Kohle-Elektrodenmaterialien in Frage, wie z.B. Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe, Kohlefilze und auch glasartiger Kohlenstoff.

Als Anodenmaterial können alle Materialien verwendet werden, an denen die korrespondierenden Anodenreaktionen ablaufen. Beispielsweise sind Blei, Bleidioxid auf Blei oder anderen Trägern, Platin, mit Edelmetalloxiden (wie Platinoxid) dotiertes Titandioxid auf Titan für die Sauerstoffentwicklung aus verdünnter Schwefelsäure geeignet. Kohlenstoff oder mit Edelmetalloxiden dotiertes Titandioxid auf Titan sind beispielsweise zur Entwicklung von Chlor aus wäßrigen Alkalichlorid- oder wäßrigen oder alkoholischen Chlorwasserstoff-Lösungen geeignet.

Bevorzugte Anolytflüssigkeiten sind wäßrige Mineralsäuren oder Lösungen ihrer Salze, wie beispielsweise verdünnte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure, Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösungen oder Lösungen von Chlorwasserstoff in Alkohol.

Der Elektrolyt in der ungeteilten oder der Katholyt in der geteilten Zelle enthält die eingesetzte Verbindung der Formel (II) und ein oder mehrere organische Lösungsmittel und kann zusätzlich Wasser enthalten. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel 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; sowie Sulfolan. Auch die Verwendung organischer Säuren, wie beispielsweise Essigsäure ist möglich.

Der Elektrolyt kann aber auch aus Wasser oder aus Wasser und einem nicht wasserlöslichen organischen Lösungsmittel wie t-Butylmethylether oder Methylenchlorid in Verbindung mit einem Phasentransferkatalysator bestehen.

Vorzugsweise werden 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. Als derartige Salze kommen hauptsächlich infrage die löslichen Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Tl, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr, Ce, Co oder Ni, vorzugsweise die löslichen Salze von Pb, Sn, Ag, Zn, Cd und Cr. Die bevorzugten Anionen dieser Salze sind Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, und CH₃COO⁻.

Die Salze können direkt zugesetzt oder auch, z.B. durch Zugabe von Oxiden, Carbonaten - in einigen Fällen auch der Metalle selbst (sofern löslich) - in der Lösung erzeugt werden. Die Salzkonzentration im Elektrolyten der ungeteilten Zelle bzw. im Katholyten der geteilten Zelle wird zweckmäßig auf etwa 10⁻⁵ bis 25 Gew.-%, vorzugsweise auf etwa 10⁻³ bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, eingestellt.

Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von 1 bis 500 mA/cm², bevorzugt bei 10 bis 400 mA/cm².

Die Elektrolysetemperatur liegt im Bereich von -20 °C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten bzw. Katholyten, vorzugsweise bei 10 ° bis 90 °C, insbesondere bei 10 ° bis 80 °C.

Zur Einstellung des für die Elektrolyse günstigsten pH-Wertes von 0 bis 9, vorzugsweise von 0,5 bis 8, 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 oder Ameisen-, Essig- oder Citronensäure oder deren Salze.

Auch die Zugabe organischer Basen kann zur Einstellung des für die Elektrolyse günstigen pH-Wertes nützlich sein oder den Verlauf der Elektrolyse günstig beeinflussen. Geeignet sind primäre, sekundäre oder tertiäre C₂-C₁₂-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 wie die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Acetate, Sulfate, Hydrogensulfate, Tetrafluoroborate, Phosphate oder Hydroxyde des C₁-C₁₂-Tetraalkylammoniums, C₁-C₁₂-Trialkylarylammoniums oder C₁-C₁₂-Trialkylalkylarylammoniums, aber auch anionaktive oder kationaktive 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.

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.

35

Beispiele

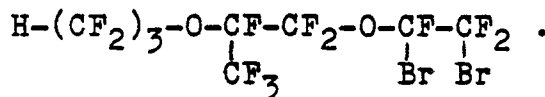
Die Beispiele wurden in wie folgt definierten Elektrolysezellen durchgeführt:

Elektrolysezelle 1: Ummantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 350 ml; Anode: Platinnetz, Graphit- oder Bleiplatte (20 cm²); Kathodenfläche: 12 cm²; Elektrodenabstand: 1,5 cm; Anolyt: verdünnte wäßrige Schwefelsäure oder methanolische Salzsäure; Kationenaustauschermembran: Zweischichtenmembran aus einem Copolymerisat aus einem Perfluorsulfonylethoxy-vinylether und Tetrafluorethylen; Stofftransport: durch Magnetrührer.

Elektrolysezelle 2: wie Elektrolysezelle 1, bis auf folgende Abweichungen: Ummantelte Glastopfumlaufzelle mit einem Volumen von 450 ml; Elektrodenabstand: 1 cm; Durchfluß: 360 l/h.

Beispiel 1

Es wurde in Elektrolysezelle 2 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 250 ml Methanol, 10 g Na(OOC-CH₃), 0,4 g Pb(OOC-CH₃)₂ und 100 g

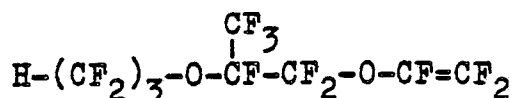


55

An einer Kathode aus Elektrodengraphit wurde bei einer Stromdichte von 166 mA/cm², einer Klemmenspan-

nung von 32-16V, einer Temperatur von 34-36° C, einem Stromverbrauch von 12.66 Ah und einem pH-Wert von 7.85 bis unter 0 elektrolysiert.
Elektrolyseergebnis: 62.75 g (84 %)

5



10

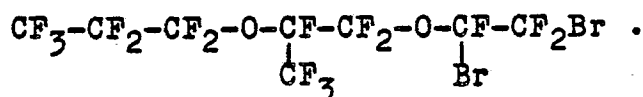
nach Extraktion mit Pentan und Abdestillation des Pentans.

Beispiel 2

15

Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 100 ml Methanol, 1 ml konz. Salzsäure und 20 g

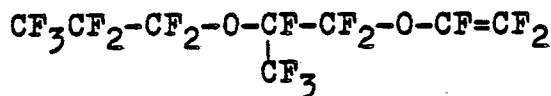
20



25

An einer Kathode aus imprägniertem Graphit wurde bei einer Stromdichte von 83-42 mA/cm², einer Klemmenspannung von 20-8 V, einer Temperatur von 30° und einem Stromverbrauch von 3.15 Ah elektrolysiert.
Elektrolyseergebnis: 11.2 g (77 %)

30



nach Extraktion mit Pentan und Abdestillation des Pentans.

35

Beispiel 3

Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 100 ml Methanol, 0.6 g CrCl₃, 2 ml konz. Salzsäure und 20 g $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{CF}_2\text{Br}$.

40

An einer Kathode aus imprägniertem Graphit wurde bei einer Stromdichte von 42 mA/cm², einer Klemmenspannung von 6.5 V, einer Temperatur von 30-40° und einem Stromverbrauch von 4 Ah elektrolysiert. Das Reaktionsprodukt $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ wurde während der Elektrolyse kontinuierlich abdestilliert. Nach erneuter Destillation erhielt man 6.7 g (54 %) $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (Kp. 36° C)

45

Beispiel 4

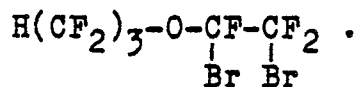
50

Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 100 ml Ethanol, 0.5 g Pb(OOCCH₃)₂, 5g Na(OOCCH₃), 2 g (CH₃)₄N⁺Cl⁻ und 17,4 g $\text{H}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{CF}_2\text{Br}$. An einer Kathode aus imprägniertem Graphit wurde bei einer Stromdichte von 83 mA/cm², einer Klemmenspannung von 15-9 V, einer Temperatur von 40-46° C und einem Stromverbrauch von 7.2 Ah elektrolysiert.
Elektrolyseergebnis: 6.95 g $\text{HCF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (78.1 %), Kp. 32° C.

55

Beispiel 5

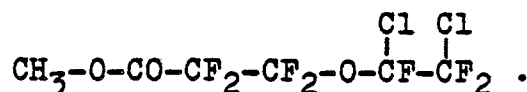
Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 250 ml Methanol, 10 g Na-(OOCCH₃), 0.4 g Pb(OOCCH₃)₂ und 100 g



An einer Kathode aus imprägniertem Graphit wurde bei einer Stromdichte von 166 mA/cm², einer Klemmenspannung von 37-15 V, einer Temperatur von 32°, einem Stromverbrauch von 16 Ah und einem pH-Wert von 7.65-0.2 elektrolysiert. Elektrolyseergebnis: 46.4 g (76.4 %) H-(CF₂)₃-O-CF=CF₂ nach Extraktion mit CF₂Cl-CFCl₂ und Abdestillation des Lösungsmittels.

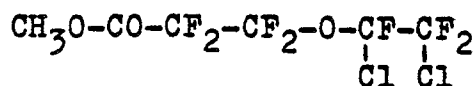
Beispiel 6

Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 200 ml Methanol, 5 g Na-(OOCCH₃), 0.5 g AgNO₃ und 20 g



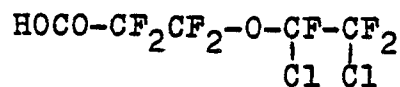
An einer Kathode aus imprägniertem Graphit wurde bei einer Stromdichte von 83.3 mA/cm², einer Klemmenspannung von 11-8.5 und einer Temperatur von 30° elektrolysiert. Der pH-Wert war zu Beginn 8.0; im Verlauf der Elektrolyse wurde durch Zugabe von 3 g NaOCH₃ der pH-Wert im Bereich von 6.7 und 4.4 gehalten. Der Stromverbrauch betrug 13.12 Ah.

Elektrolyseergebnis: 0.48 g



0.62 g (4,3 %) CH₃O-CO-CF₂-CF₂-OCF=CF₂ nach Extraktion mit Pentan und Abdestillation des Lösungsmittels. Die verbleibende methanolische Lösung wurde mit H₂SO₄/H₂O auf pH 1 angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels erhielt man

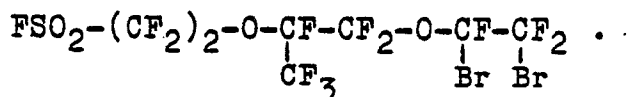
4.06 g



7.02 g (61.7 %) HOCO-CF₂CF₂-O-CF=CF₂.

Beispiel 7

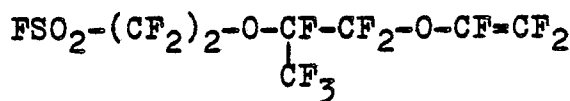
Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 200 ml DMF, 5 g (CH₃)₄N O₃SOCH₃ und 20 g



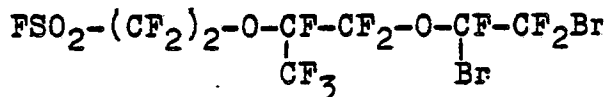
An einer Kathode aus Bleiblech wurde bei einer Stromdichte von 88 mA/cm², einer Klemmenspannung von 29-18 V, einer Temperatur von 32° C und einem Stromverbrauch von 1.76 Ah elektrolysiert.

Elektrolyseergebnis:

8.84 g (64.1 %)

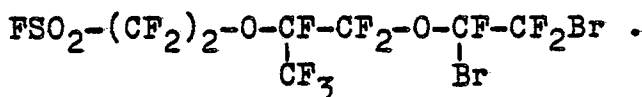


1.81 g



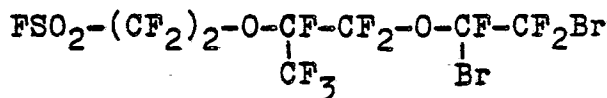
Beispiel 8

Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 100 ml DMF, 0,5 g Ag NO₃, 3 g (CH₃)₄N O₃SOCH₃ und 20 g

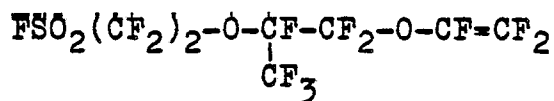


An einer Kathode aus imprägniertem Graphit wurde bei einer Stromdichte von 88 mA/cm², einer Klemmenspannung von 28-17 V, einer Temperatur von 30° und einem Stromverbrauch von 1.76 Ah elektrolysiert.

Elektrolyseergebnis: 1.8 g



11.7 g (87,6 %)



Beispiel 9

Es wurde in Elektrolysezelle 1 gearbeitet. Der Ausgangselektrolyt enthielt 100 ml Methanol, 5 g CH₃COONa, 0.5 g (CH₃COO)₂ Pb und 10 g CCl₃-CF₂-O-CFBr-CF₂Br. An einer Kathode aus imprägniertem Graphit wurde bei einer Stromdichte von 88 mA/cm², einer Klemmenspannung von 28-13 V, einer Temperatur von 32° und einem Stromverbrauch von 1.26 Ah elektrolysiert.

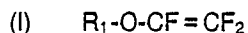
Elektrolyseergebnis:

Cl₃C-CF₂-O-CF=CF₂ 2.795 g (50%)

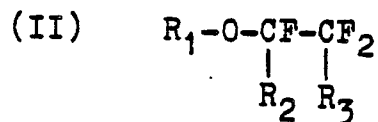
Cl₂CH-CF₂-O-CF=CF₂ 0.545 g (9 %)

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



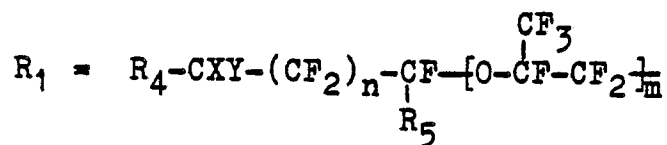
5 durch Abspaltung von Halogenatomen aus Verbindungen der Formel



10

worin

15



20

ist, mit

R_4 = F, Cl, Perfluoralkyl mit 1-3 C-Atomen

R_5 = F, Perfluoralkyl mit 1-3 C-Atomen

25 X = F, Cl, Br, J, H, -O-Alkyl, -COO-Alkyl, -SO₂F

Y = F, Cl,

n = 0-10

m = 0-5

R_2 = Cl, Br

30 R_3 = Cl, Br ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel (II) in einer ungeteilten oder geteilten Elektrolysezelle in einer organischen Flüssigkeit, die auch Wasser enthalten kann, bei einer Temperatur von -20 °C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten oder Katholyten bei einer Stromdichte von 1-500 mA/cm² an einer Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Zirkon, Quecksilber, Legierungen dieser Metalle oder Kohlenstoff elektrolysiert.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einem pH-Wert von 0 bis 9 im Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder im Katholyten in der geteilten Zelle durchführt.

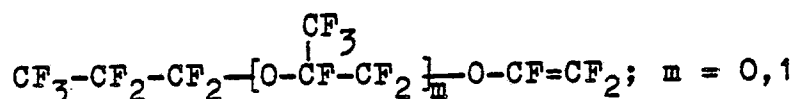
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dichloride oder Dibromide folgender Vinylether:

40

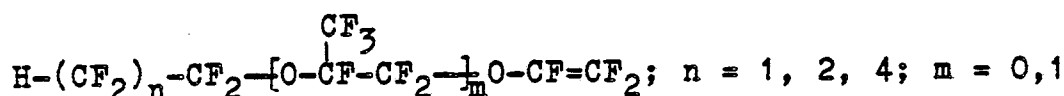
45

50

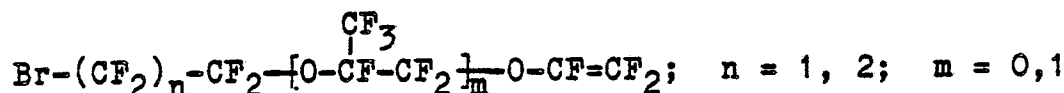
55



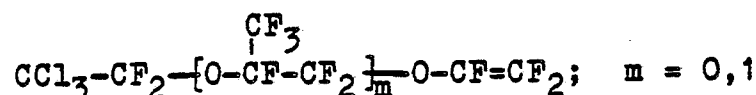
5



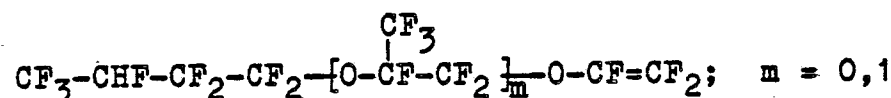
10



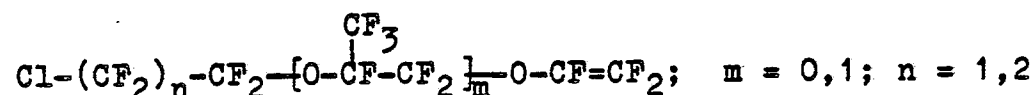
15



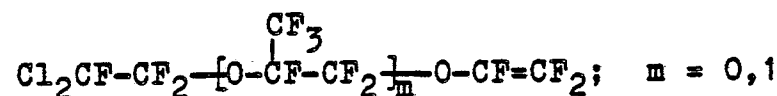
20



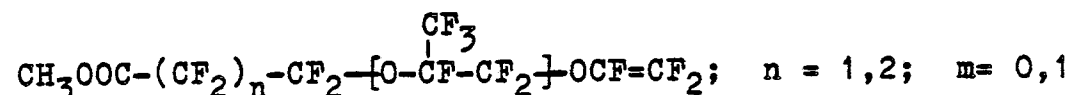
25



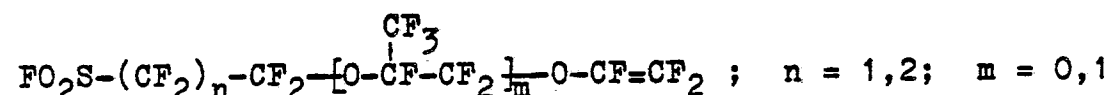
30



35



40



elektrolysiert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Temperatur von 10 bis 90°C durchführt.

45

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 bis 400 mA/cm² durchführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse unter Verwendung einer Kohlenstoffkathode durchführt.

50

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder dem Katholyten in der geteilten Zelle 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 10⁻³ bis 10 Gew.-% zusetzt.

55