

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 326 855
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89100767.6

(51) Int. Cl.⁴: C25B 3/04

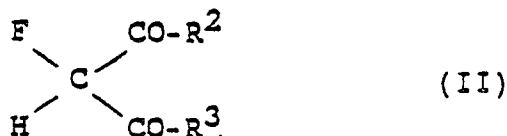
(22) Anmeldetag: 18.01.89

(30) Priorität: 30.01.88 DE 3802745

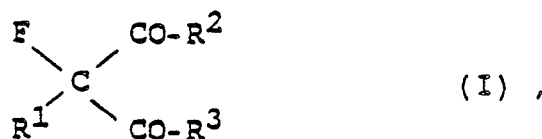
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: Dapperheld, Steffen, Dr.
Hofheimer Strasse 46
D-6239 Kriftel(DE)
Erfinder: Heumüller, Rudolf, Dr.
Strandpromenade 3
D-6054 Rodgau(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Fluormalonsäure und ihren Derivaten.

(57) Verfahren zur Herstellung von Fluormalonsäure und ihren Derivaten der Formel



dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



worin R¹ ein Halogen mit einem Atomgewicht von 35 bis 127 darstellt und R² und R³ gleich oder verschieden sind und Hydroxyl, die Gruppe OX, worin X ein Alkali-, Erdalkali- oder NH₄⁺-Ion oder einen C₁-C₁₂-Alkylrest bedeutet, oder die Gruppe NR⁴R⁵ darstellt, worin R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten, bei einer Temperatur von -20 °C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten bei einer Stromdichte von 1 bis 600 mA/cm² an einer Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Zirkon, Quecksilber, Legierungen von mindestens 2 dieser Metalle oder Kohlenstoff in einer Elektrolytflüssigkeit elektrolysiert, die aus Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel besteht.

EP 0 326 855 A1

Verfahren zur Herstellung von Fluormalonsäure und ihren Derivaten

Biologisch aktive organische Fluorverbindungen finden häufig Verwendung als Pflanzenschutzmittel oder Pharmazeutika. Solche Verbindungen besitzen in vielen Fällen eine erhöhte Wirksamkeit, oft gekoppelt mit verminderter Nebenwirkung, wobei Effekte, die auf die Fluorsubstitution zurückzuführen sind, wie höhere Lipidlöslichkeit und höhere Oxydationsstabilität, eine wesentliche Rolle spielen.

Man kennt heute eine Reihe präparativer Methoden zur direkten Einführung eines Fluoratoms in die gewünschte Position organischer Moleküle. Da eine direkte Fluorierung aber oft nicht praktikabel ist, kommt der Herstellung von fluorierten Zwischenprodukten für die Synthese der ins Auge gefaßten Verbindungen eine besondere Bedeutung zu. Mit der Fluormalonsäure und ihren Derivaten stehen so z.B. Fluorverbindungen zur Verfügung, die sich nach vielfältigen synthetischen Methoden in pharmakologisch interessante Produkte wie Fluorpimelinsäuren, Alkylfluorbarbitursäuren oder 5-Fluoruracil überführen lassen.

Fluormalonsäure und ihre Derivate können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden, die jedoch meist schlechte Ausbeuten liefern und bei denen man zudem von sehr toxischen oder teuren Ausgangsverbindungen ausgeht. So ist es bekannt, daß man Fluormalonsäurediäthylester durch Umsetzung von Monofluoressigsäureäthylester und Chlorameisensäureäthylester unter basischen Bedingungen (J. Chem. Soc. 1959, 3286-3289), durch Halogen austausch aus Chlormalonsäurediäthylester und Kaliumfluorid (USSR P 185,878 (1966) - s. Chem. Abstr. 67, 2777 r (1967)) oder durch Fluorierung von Malonsäurediäthylester mit Perchlorylfluorid (J. Org. Chem. 31, 916-918 (1966)) erhalten kann.

Es sind weiterhin Verfahren beschrieben, Fluormalonsäurederivate durch Ammonolyse bzw. Alkoholyse von Hexafluorpropen herzustellen (Jap. OS 59-046 256 (1984), Chem. Lett. 1981, 107-110), wobei fünf der sechs Fluorsubstituenten abgebaut werden, was einen Zwangsangriff an Fluoriden oder Fluorwasserstoff mit sich bringt.

Nach dem Stand der Technik bestand also das Bedürfnis, ein Verfahren zur Herstellung von Fluormalonsäure und ihren Derivaten bereitzustellen, das nicht von toxischen oder teuren Verbindungen ausgeht, nicht mit einem Zwangsangriff von Fluoriden oder Fluorwasserstoff verbunden ist und nach dem man sowohl die Fluormalonsäure als auch ihre Derivate in hohen Ausbeuten herstellen kann.

Diese Aufgabe konnte nun erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß man Halogenfluormalonsäuren, die z.B. durch die selektive Hydrolyse von Tetrahalogen-2-fluorpropionsäuren leicht zugänglich sind, bzw. deren Derivate, d.s. Verbindungen der Formel I, elektrochemisch enthalogeniert. Dabei entstehen Verbindungen der Formel II



In der Formel I ist R¹ ein Halogen mit einem Atomgewicht von 35 bis 127, also Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor. In den Formeln I und II sind R² und R³ gleich oder verschieden und bedeuten Hydroxyl oder die Gruppe OX, worin X ein Alkali-, Erdalkali- oder NH₄⁺-Ion, wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Kalzium, oder einen C₁-C₁₂-Alkylrest, vorzugsweise C₁-C₆-Alkylrest, darstellt, oder R² und R³ bedeuten die Gruppe NR⁴R⁵, worin R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten. Dieser Kohlenwasserstoffrest kann aromatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Natur sein und hat vorteilhaft 1 bis 6 C-Atome. Z.B. stellt er Phenyl dar. Bevorzugt sind R⁴ und R⁵ jedoch Wasserstoff und/oder C₁-C₆-Alkyl.

Als Reste R² und R³ sind Hydroxylreste sowie diejenigen bevorzugt, in denen X ein Alkali- oder NH₄⁺-Ion oder einen Alkylrest darstellt.

Als Alkylreste für X, R⁴ und R⁵ kommen insbesondere Methyl, Äthyl, die verschiedenen Propyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylreste in Betracht, daneben aber auch höhere Reste wie die verschiedenen Octyl-, Decyl- und Dodecylreste.

Als Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren sind also Chlorfluormalonsäure, Bromfluormalonsäure und Jodfluormalonsäure sowie deren Ester, Amide und Salze geeignet, die der Formel I genügen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in geteilten oder ungeteilten Elektrolysezellen durchführen bei einer Temperatur von -20 °C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten bei einer Stromdichte von 1 bis

600 mA/cm² an einer Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Zirkon, Quecksilber, Legierungen von mindestens 2 dieser Metalle oder Kohlenstoff in einer Elektrolytflüssigkeit, deren flüssiges Medium aus Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel besteht. Zur Teilung der Zellen in den Anoden- und Kathodenraum lassen sich die üblichen, im Elektrolyten stabilen Diaphragmen aus organischen Polymeren wie Polyäthylen, Polypropylen, Polyester und Polysulfonen, insbesondere halogenhaltigen Polymeren, wie Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenfluorid, vorzugsweise aber aus perfluorierten Polymeren, oder Diaphragmen aus anorganischen Werkstoffen, wie Glas oder Keramik, vorzugsweise aber Ionenaustauschermembranen, verwenden.

Bevorzugte Ionenaustauschermembranen sind Kationenaustauschermembranen aus Polymeren wie Polystyrol, vorzugsweise aber aus perfluorierten Polymeren, die Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen enthalten. Die Verwendung von stabilen Anionenaustauschermembranen ist ebenfalls möglich.

Erfindungsgemäß werden Kathoden verwendet, die im Elektrolyten stabil sind. Die Elektrolyse kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich und 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. Besonders zweckmäßig ist eine Arbeitsweise in geteilten Elektrolysezellen (d.h. mit einer Katholyt- und Anolytflüssigkeit) mit diskontinuierlicher Ausführung der Kathodenreaktion und kontinuierlichem Betrieb der Anodenreaktion. Die erfindungsgemäß verwendeten Elektrodenmaterialien haben eine mittlere bis hohe Wasserstoffüberspannung. Bevorzugt ist die Verwendung von Kohlenstoffkathoden, insbesondere bei der Elektrolyse in sauren Elektrolyten mit einem pH-Wert von 0 bis 4, da einige der aufgeführten Elektrodenmaterialien, z.B. Zn, Sn, Cd und Pb, Korrosion erleiden können. Als Kohlenstoffkathoden kommen im Prinzip alle möglichen Kohle-Elektrodenmaterialien in Frage, wie Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe, Kohlefilze und auch glasartiger Kohlenstoff.

Als Anodenmaterial können alle bei Anodenreaktionen üblichen Materialien verwendet werden. Beispiele sind Blei, Bleidioxid auf Blei oder anderen Trägern, Platin oder mit Edelmetalloxyden, z.B. Rutheniumoxyd, dotiertes Titandioxid auf Titan oder anderen Materialien für die Sauerstoffentwicklung aus verdünnten Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Tetrafluoroborsäure.

Geeignet ist auch Kohlenstoff oder mit Edelmetalloxyden dotiertes Titandioxid auf Titan oder anderen Materialien für die Entwicklung von Chlor aus wässrigen Alkalichlorid- oder Chlorwasserstofflösungen.

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

Als organische Lösungsmittel sind z.B. geeignet kurzkettige aliphatische Alkohole wie Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol oder die verschiedenen Butanole, Diöle wie Äthylenglykol, die verschiedenen Propandiole, aber auch Polyalkylenglykole aus Äthylen- und/oder Propylenglykol und deren Äther, Äther wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Amide wie N,N-Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther, N-Methyl-2-pyrrolidinon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Ketone wie Aceton und andere Lösungsmittel wie Sulfolan oder Dimethylsulfoxyd. Auch Gemische können verwendet werden. Im Prinzip ist auch eine Zweiphasen-elektrolyse unter Zusatz eines nicht wasserlöslichen organischen Lösungsmittels wie t-Butylmethyläther oder Methylenchlorid in Verbindung mit einem Phasentransferkatalysator möglich.

Der Anteil der organischen Lösungsmittel im Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder dem Katholyten in der geteilten Zelle kann 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, betragen. Vorzugsweise beträgt er 10 bis 80 Gew.-%.

Weiterhin können dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder dem Katholyten in der geteilten Zelle lösliche 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, Tl, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr, Ce, Co oder Ni, vorzugsweise die löslichen Pb-, Zn-, Cd- und Ag-Salze. Die bevorzugten Anionen dieser Salze sind Cl⁻, SO₄⁻, NO₃⁻ und CH₃COO⁻. Die Salze können der Elektrolyselösung zugesetzt oder auch, z.B. durch Zugabe von Oxyden, Carbonaten etc. - in einigen Fällen auch der Metalle selbst (sofern löslich) - in der Lösung erzeugt werden. Ihre Konzentration 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.

Bei der Elektrolyse kann man in einem weiten pH-Bereich arbeiten, am günstigsten bei einem pH-Wert von 0 bis 13, vorzugsweise von 0,5 bis 12. Um diesen Wert einzustellen und die Leitfähigkeit zu erhöhen, können beim Arbeiten in der geteilten Zelle dem Katholyten oder beim Arbeiten in der ungeteilten Zelle dem Elektrolyten 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, wobei bei Verwendung von Säuren, die mit den obengenannten Metallen im neutralen oder basischen Bereich schwer lösliche Verbindungen bilden, natürlich nur in solchen pH-Bereichen gearbeitet wird, in denen sich keine unlöslichen Verbindungen bilden.

Auch die Zugabe organischer Basen kann zur Einstellung des für die Elektrolyse günstigen pH-Wertes
 5 nötig sein und/oder den Verlauf der Elektrolyse günstig beeinflussen. Geeignet sind primäre, sekundäre und tertiäre C₂-C₁₂-Alkyl- und Cycloalkylamine, aromatische und aliphatisch-aromatische (insbesondere araliphatische) Amine und deren Salze, anorganische Basen wie Alkali- und Erdalkalihydroxyde wie beispielsweise Li-, Na-, K-, Cs-, Mg-, Ca-, Ba-hydroxyd, quartäre Ammoniumsalze, mit Anionen, wie beispielsweise den Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden, Acetaten, Sulfaten, Hydrogensulfaten, Tetra-
 10 fluoroboraten, Phosphaten und Hydroxyden, wobei natürlich solche Kombinationen von Kationen und Anionen außer Betracht bleiben, die unter den angewandten Bedingungen zu unlöslichen Produkten führen. Als Ammoniumsalze kommen z.B. solche des C₁-C₁₂-Tetraalkylammoniums, C₁-C₁₂-Trialkylarylammoniums und C₁-C₁₂-Trialkylmonoalkylarylammoniums in Betracht. Es können aber auch anionische oder kationische Emulgatoren in Mengen von 0,01 bis 15, vorzugsweise 0,03 bis 10 Gewichtsprozenten, bezogen auf die
 15 Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, eingesetzt werden.

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

20 Man elektrolysiert bevorzugt bei einer Stromdichte von 10 bis 500 mA/cm². Die Elektrolysetemperatur liegt zweckmäßig im Bereich von -10 °C bis zur Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit, vorzugsweise von 5 bis 90 °C, insbesondere von 15 bis 80 °C.

Die Aufarbeitung des Elektrolyseprodukts erfolgt auf übliche Weise, z.B. durch Extraktion aus dem Reaktionsmedium oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Die dem Katholyten zugesetzten Verbindungen können so dem Prozeß wieder zugeführt werden.
 25

Zur Herstellung von Fluormalonsäureestern wird die Elektrolyse in dem entsprechenden Alkohol durchgeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und die Säure nach üblichen Methoden verestert.

Soweit nichts anderes angegeben ist, wurde in den folgenden Beispielen eine Elektrolysezelle mit den
 30 nachstehenden Merkmalen verwendet. Die Ausbeuteangaben sind auf den Umsatz an Chlorfluormalonsäure bezogen.

Elektrolysezelle

35 Ummantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 350 ml; Anode: Platinnetz (20 cm²); Kathodenfläche: 12 cm²; Elektrodenabstand: 1,5 cm; Anolyt: verdünnte wäßrige Schwefelsäure; Kationenaustauschermembran; Zweischichtenmembran aus einem Copolymerisat aus Perfluorsulfonyläthoxyvinyläther und Tetrafluoräthyl-
 40 en (®Nafion 324 der Fa. E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, USA); Stofftransport durch Magnetrührer.

Beispiele

45 1) Es wurde ein Katholyt aus 250 ml Wasser, 0,5 g Natriumhydroxyd, 0,5 g Bleiacetat und 10 g Chlorfluormalonsäure an einer Kathode aus imprägniertem Graphit (®Diabon N der Fa. Sigr, Meitingen, Deutschland) bei einer Stromdichte von 88 mA/cm², einer Spannung von 7,2 bis 5,8 V und einer Temperatur von 30 °C elektrolysiert. Der Stromverbrauch betrug 3,77 Ah und der pH-Wert 0,8. Man erhielt nach Zugabe von NaCl-Lösung zum Katholyten durch Extraktion mit Diäthyläther und Abdestil-
 50 lation des Lösungsmittels 7,36 g Fluormalonsäure (Ausbeute 95,4 %) neben 0,114 g unveränderter Chlorfluormalonsäure.

2) Die Anordnung unterschied sich dadurch, daß eine ummantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 450 ml verwendet wurde; der Elektrodenabstand betrug 1 cm und der Stofftransport erfolgte mit Hilfe einer Pumpe mit einem Durchfluß von 360 l/h. Es wurde ein Katholyt aus 250 ml Wasser, 0,5 g
 55 Natriumhydroxyd, 0,5 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 2 g Chlorfluormalonsäure an einer Kathode aus Bleiblech bei einer Stromdichte von 450 mA/cm², einer Spannung von 56 bis 30 V und einer Temperatur von 24 bis 44 °C elektrolysiert. Der Stromverbrauch betrug 0,754 Ah und der pH-Wert 1,5 bis

1,4.

Man erhielt nach der Aufarbeitung wie im Beispiel 1 0,82 g Fluormalonsäure (Ausbeute 96,8 %) neben 1,14 g unveränderter Chlorfluormalonsäure.

- 3) Es wurde ein Katholyt aus 300 ml Wasser, 0,5 g Natriumhydroxyd, 0,5 g Silbernitrat und 4 g Chlorfluormalonsäure an einer Graphitkathode bei einer Stromdichte von 200 mA/cm², einer Spannung von 12 bis 10,5 V und einer Temperatur von 30 °C elektrolysiert. Der Stromverbrauch betrug 1,78 Ah und der pH-Wert 1,6.

Man erhielt nach der Aufarbeitung wie im Beispiel 1 2,38 g Fluormalonsäure (Ausbeute 90,9 %) neben 0,62 g unveränderter Chlorfluormalonsäure.

- 4) Die Elektrolysezelle unterschied sich dadurch, daß ohne Kationenaustauschermembran gearbeitet wurde. Es wurde ein Elektrolyt aus 300 ml Wasser, 0,5 g Zinkchlorid, 40 g Natriumformiat und 6,8 g Chlorfluormalonsäure verwendet und an einer Kathode aus imprägniertem Graphit (Diabon N) bei einer Stromdichte von 200 mA/cm², einer Spannung von 12,5 V und einer Temperatur von 30 °C elektrolysiert. Der Stromverbrauch betrug 3,03 Ah und der pH-Wert 4,9.

- Zur Aufarbeitung wurde der pH-Wert mit Salzsäure auf 1 eingestellt, und es wurde wie im Beispiel 1 weitergearbeitet. Man erhielt 3,84 g Fluormalonsäure (Ausbeute 96,9 %) neben 1,76 g unveränderter Chlorfluormalonsäure.

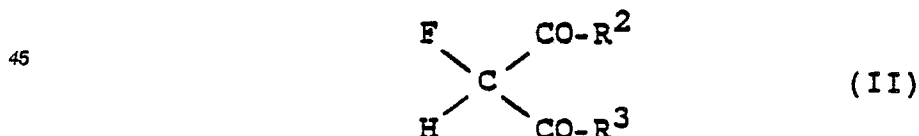
- 5) Es wurde ein Katholyt aus 300 ml Methanol, 0,5 g Bleiacetat, 0,5 g Natriumhydroxyd und 4 g Chlorfluormalonsäure verwendet und an einer Kathode aus imprägniertem Graphit (Diabon N) bei einer Stromdichte von 200 mA/cm², einer Spannung von 30 bis 17,5 V und einer Temperatur von 30 °C bei einem pH-Wert von 1,04 elektrolysiert. Nach einem Stromverbrauch von 1,78 Ah wurde die Hauptmenge Methanol abdestilliert und die verbleibende Lösung mit p-Toluolsulfonsäure unter Rückfluß erhitzt. Man erhielt 3,98 g Fluormalonsäuredimethylester (Ausbeute 84,5 %) neben 0,07 g Chlorfluormalonsäuredimethylester.

- 6) Es wurde ein Katholyt aus 200 ml 2n NaOH-Lösung in Wasser und 10 g Chlorfluormalonsäure verwendet und an einer Kathode aus Elektrodengraphit (Type EH der Firma Sigri, Meitingen, Deutschland) bei einer Stromdichte von 88 mA/cm², einer Spannung von 12 bis 8 V und einer Temperatur von 8 °C bei einem pH-Wert von 10,4 elektrolysiert. Nach einem Stromverbrauch von 4,5 Ah war der pH-Wert auf 5,6 gesunken. Zur Aufarbeitung wurde der pH-Wert mit Salzsäure auf 1 eingestellt, und es wurde wie in Beispiel 1 weitergearbeitet. Man erhielt 6,94 g Fluormalonsäure (Ausbeute 90 %).

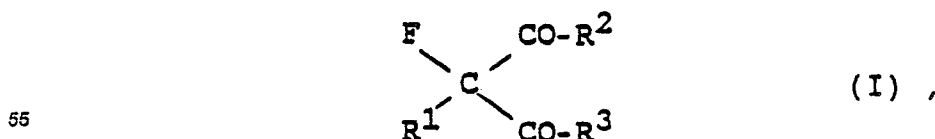
- 7) Es wurde ein Katholyt aus 200 ml Isopropanol, 30 ml 2n Salzsäure, 2 g Methyl-trioctylammoniumchlorid und 10 g Chlorfluormalonsäure verwendet und an einer Kathode aus imprägniertem Graphit (Diabon N) bei einer Stromdichte von 88 mA/cm², einer Spannung von 16 bis 12 V und einer Temperatur von 30 °C bei einem pH-Wert von 0,9 elektrolysiert. Nach einem Stromverbrauch von 5,1 Ah wurde die Hauptmenge des Katholyten abdestilliert, die verbleibende Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und erhitzt. Man erhielt 7,02 g Fluormalonsäurediisopropylester (Ausbeute 46 %).

40 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fluormalonsäure und ihren Derivaten der Formel



dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



worin R¹ ein Halogen mit einem Atomgewicht von 35 bis 127 darstellt und R² und R³ gleich oder

verschieden sind und Hydroxyl, die Gruppe OX, worin X ein Alkali-, Erdalkali- oder NH_4^+ -Ion oder einen C_1 - C_{12} -Alkylrest bedeutet, oder die Gruppe NR^4R^5 darstellt, worin R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten, bei einer Temperatur von -20°C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten bei einer Stromdichte von 1 bis 600 mA/cm^2 an einer Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Zirkon, Quecksilber, Legierungen von mindestens 2 dieser Metalle oder Kohlenstoff in einer Elektrolytflüssigkeit elektrolysiert, die aus Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einem pH von 0 bis 13, vorzugsweise 0,5 bis 12, durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man an einer Kohlenstoffkathode in einem sauren pH-Bereich von 0 bis 4 elektrolysiert.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Temperatur von 5 bis 90°C , insbesondere von 15 bis 80°C , durchführt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 bis 500 mA/cm^2 durchführt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in Gegenwart eines löslichen Salzes eines Metalles mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V (bezogen auf eine Stromdichte von 300 mA/cm^2), vorzugsweise von Blei, Zink, Cadmium und Silber, mit einem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder einem Katholyten in der geteilten Zelle durchführt, wobei die Konzentration von 10^{-5} bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10^{-3} bis 5 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in geteilten Elektrolysezellen mit diskontinuierlicher Ausführung der Kathodenreaktion und kontinuierlichem Betrieb der Anodenreaktion arbeitet.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in der ungeteilten Zelle bzw. der Katholyt in der geteilten Zelle 10 bis 80 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthält, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten bzw. Katholyten.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen elektrolysiert, in denen R^1 Chlor ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen elektrolysiert, in denen R^2 und R^3 C_1 - C_6 -Alkyl oder Hydroxyl darstellt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 0767

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-3 607 446 (HOECHST AG) -----		C 25 B 3/04
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 B 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-04-1989	Prüfer GROSEILLER PH.A.
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			