



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 230 433 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.07.2003 Patentblatt 2003/28

(21) Anmeldenummer: **00966039.0**

(22) Anmeldetag: **15.09.2000**

(51) Int Cl.7: **C25B 3/00, C07D 307/20**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/09072

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 01/021857 (29.03.2001 Gazette 2001/13)

(54) **VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN UMWANDLUNG VON FURAN ODER FURANDERIVATEN**

METHOD FOR THE ELECTROLYTIC CONVERSION OF FURANE OR FURANE DERIVATIVES
PROCEDE DE TRANSFORMATION ELECTROLYTIQUE DU FURANE OU DE SES DERIVES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorität: **20.09.1999 DE 19944989**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.2002 Patentblatt 2002/33

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT 67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **PÜTTER, Hermann 67433 Neustadt (DE)**

(74) Vertreter: **Bardehle, Heinz, Dipl.-Ing. Patent- und Rechtsanwälte Bardehle . Pagenberg . Dost . Altenburg . Geissler Theodor-Heuss-Anlage 12 68165 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 544 450

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 20, 19. Mai 1980 (1980-05-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 171531, MONAKHOVA I.S.: "Synthesis and reactions of some methoxy derivatives of furan compounds" XP002156120 & VSES. NAUCHN. KONF. KHIM. TEKNOL. FURANOVYKH SOEDIN., [TEZISY DOKL.], 3RD(1978), 136. EDITOR(S): STRADYN, YA. P. PUBLISHER: ZINATNE, RIGA, USSR., 1978,**

EP 1 230 433 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung von Furan oder eines oder mehrerer Furanderivate.

[0002] Ein Ziel der präparativen organischen Elektrochemie ist es, die bei einem elektrochemischen Verfahren auftretenden Prozesse an beiden Elektroden parallel zu nutzen. Insbesondere sind solche Verfahren von Interesse, in denen die beiden Elektrodenprozesse, die in einer ungeteilten Zelle ablaufen, zur Umsetzung von chemischen Verbindungen genutzt werden können.

[0003] Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist etwa die oxidative Dimerisierung von 2,6-Dimethylphenol, die mit der Dimerisierung von Maleinsäureestern gekoppelt wird (M. M. Baizer, in: H. Lund, M. M. Baizer (Hrsg.), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1991, Seiten 1442 ff.).

[0004] Ein weiteres Beispiel ist die gekoppelte Synthese von Phthalid und t-Butylbenzaldehyd (DE 196 18 854).

[0005] Es ist aber auch möglich, den Kathoden- und den Anodenprozeß zu nutzen, um ein einziges Produkt herzustellen oder ein Edukt zu zerstören. Beispiele für solche elektrochemischen Verfahren sind etwa die Erzeugung von Buttersäure (Y. Chen, T. Chou, J. Chin. Inst. Chem. Eng. 27 (1996) Seiten 337 - 345), die anodische Auflösung von Eisen, die mit der kathodischen Bildung von Ferrocen gekoppelt wird (T. Iwasaki et al., *J. Org. Chem.* 47 (1982) Seiten 3799 ff.) oder der Abbau von Phenol (A. P. Tomilov et al., *Elektrokhimiya* 10 (1982) Seite 239).

Hinsichtlich der Verfahren, in denen ein Furanderivat in einer ungeteilten Elektrolysezelle umgesetzt wird und die beiden Elektrodenprozesse genutzt werden, ist die Oxidation von Furancarbonsäure mit anschließender Ringöffnung zu 1-Carboxymethyl-4,4-dimethoxypropan, das in einer weiteren Stufe zum gesättigten Propanderivat hydriert wird, beschrieben (T. Iwasaki et al., *J. Org. Chem.* 47 (1982) Seiten 3799 ff.). Es handelt sich hierbei allerdings nicht um eine katalytische Hydrierung, sondern um eine direkte Elektroreduktion. In diesem Fall setzt sich jedoch nicht das Furan um, sondern der α,β -ungesättigte Ester, d. h. eine Substanzklasse, deren elektrochemische Reduktion bekannt ist. Außerdem erfolgt die Ringöffnung und die anschließende Hydrierung nicht direkt aus dem anodisch erzeugten Produkt sondern aus einer um ein C-Atom ärmeren, fragmentierten Stufe, die eine weitere Oxidation erlitten hat.

[0006] Eine elektrochemische Oxidation von Furan oder eines Furanderivates unter Beibehaltung der heterocyclischen Ringstruktur und anschließende Hydrierung, wobei eine Doppelbindung, die nach der Oxidation in der Ringstruktur vorliegt, hydriert wird, ist jedoch in Verfahren, in denen beide Elektrodenprozesse genutzt werden, nicht bekannt.

[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein elektrochemisches Verfahren bereitzustellen,

das vorzugsweise in einer ungeteilten Elektrolysezelle abläuft und in dem Furan oder ein substituiertes Furan in einem Elektrodenprozeß unter Beibehaltung der heterocyclischen Ringstruktur oxidiert wird und dieses Oxidationsprodukt mit Wasserstoff hydriert wird, wobei der Wasserstoff als Produkt in dem anderen Elektrodenprozeß entsteht oder als Wasserstoffäquivalent im Sinne einer Elektrokatalyse auf das Furanderivat übertragen wird.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens eines Furanderivates (A) in einem Elektrolysekreis, das die beiden Schritte (i) und (ii) umfaßt:

(i) Elektrolytische Oxidation von Furan oder eines substituierten Furans oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren davon unter Erhalt

(a) mindestens eines, im heterocyclischen Fünfring eine C-C-Doppelbindung aufweisenden Furanderivates (B), und

(b) Wasserstoff;

(ii) Hydrierung dieser C-C-Doppelbindung unter Verwendung des in Schritt (i) parallel an der Kathode erhaltenen Wasserstoffs oder von dem Elektrolysekreis von außen zugeführten Wasserstoff oder elektrokatalytische Hydrierung,

wobei das Verfahren in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, die mindestens einen Hydrierkatalysator umfaßt.

[0009] Vorzugsweise läuft das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle ab.

[0010] Neben Furan lassen sich hier als substituierte Furane beispielsweise die folgenden Verbindungen bevorzugen nennen:

Furfural(Furan-2-aldehyd), alkylsubstituierte Furane, Furane mit -CHO, -COOH, -COOR, worin R für eine Alkyl-, Benzyl- oder Arylgruppe, insbesondere für eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe steht, -CH(OR₁)(OR₂), wobei R₁ und R₂ gleich oder unterschiedlich sein können und R₁ und R₂ jeweils für eine Alkyl-, Benzyl-, Arylgruppe, insbesondere für eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe stehen und -CN-Gruppen in 2-, 3-, 4- oder 5-Stellung.

[0011] Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung organischer Verbindungen können Lösungsmittel und Leitsalze eingesetzt werden, wie sie in H. Lund, M. M. Baizer, (Hrsg.) "Organic Electrochemistry", 3rd Edition, Marcel Dekker, New York 1991, beschrieben werden.

[0012] Die Oxidation erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt in Gegenwart von Methanol oder in Gegenwart von Ethanol oder einem Gemisch davon, bevorzugt jedoch in Gegenwart von Methanol. Diese Substrate können dabei gleichzeitig Reaktand und Lösungsmittel sein.

[0013] Als Lösungsmittel bei der Umsetzung sind neben Furan bzw. substituiertem Furan und der zur Oxi-

dation verwendeten Verbindung generell alle geeigneten Alkohole einsetzbar.

[0014] Als Leitsalze können neben NaBr können im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch Alkali- und/oder Erdalkalimetallhalogenide, wobei als Halogenide Bromide, Chloride und Iodide denkbar sind, eingesetzt werden. Ebenso sind auch Ammoniumhalogenide einsetzbar.

[0015] Druck und Temperatur können an die Bedingungen, die bei katalytischen Hydrierungen üblich sind, angepaßt werden.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Reaktionstemperatur $T < 50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $T < 25^{\circ}\text{C}$, der Druck $p < 3\text{bar}$ und der pH-Wert im neutralen Bereich.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zusätzlich zu den Edukten, die in die ungeteilte Elektrolysezelle eingebracht

werden, Zwischenprodukte zugeführt. Als Zwischenprodukt wird dasjenige mindestens eine Produkt bezeichnet, das in Schritt (i) des oben beschriebenen Verfahrens durch elektrolytische Oxidation von Furan oder eines substituierten Furans oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren davon als Furanderivat (B) erhalten wird und sich deshalb im Elektrolysekreislauf befindet. Die Konzentration der zusätzlichen Zwischenprodukte wird durch übliche elektrochemische und elektrokatalytische Parameter, wie beispielsweise Stromdichte, Katalysatorart und -menge, eingestellt, oder das Zwischenprodukt wird dem Kreislauf zugegeben.

[0018] Bezüglich der speziellen Wahl des Materials der Elektroden besteht im erfindungsgemäßen Verfahren keine Beschränkung, solange sich die Elektroden für das wie vorstehend beschriebene Verfahren eignen.

[0019] Vorzugsweise werden in der ungeteilten Zelle Graphitanoden verwendet.

[0020] Was die Geometrie der Elektroden in der ungeteilten Elektrolysezelle anbelangt, so existieren dafür im wesentlichen im Rahmen der vorliegenden Erfindung keine Beschränkungen. Als bevorzugte Geometrien sind beispielsweise plan-parallele Elektrodenanordnungen und ringförmige Elektrodenanordnungen zu nennen.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist mindestens eine Elektrode in Kontakt mit mindestens einem Hydrierkatalysator. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine Hydrierkatalysator Bestandteil einer Gasdiffusionselektrode. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist mindestens eine Elektrode eine mit Edelmetall beschichtete Graphitelektrode, bestehend aus Platten, Netzen oder Filzen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Hydrierkatalysator in Form einer Suspension im Elektrolyten ständig mit mindestens einer Elektrode in Kontakt gebracht. Hierbei wird der Hydrierkatalysator, d. h. das katalytisch wirksame Material, in der Zelle um-

gepumpt oder auf eine entsprechend strukturierte Kathode oder Anode angeschwemmt. Eine derartige Anschwemmelektrode ist beispielsweise in DE 196 20 861 beschrieben.

[0022] Verwendet man für mindestens eine der Elektroden eine Gasdiffusionselektrode, so kann prinzipiell das Material, aus dem die Gasdiffusionselektrode gefertigt ist, so verarbeitet sein, daß die Gasdiffusionselektrode ohne Stützmaterial als Elektrode verwendet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt alternativ dazu mindestens eine der verwendeten Elektroden einen Verbundkörper dar, der mindestens ein herkömmliches Elektrodenmaterial und mindestens ein Material für eine Gasdiffusionselektrode umfaßt.

[0023] Dabei ist es denkbar, daß dieses weitere Elektrodenmaterial aus einer oder auch aus mehreren elektrischen Leitern besteht.

[0024] Prinzipiell ist es denkbar, daß der Verbundkörper, der das herkömmliche Elektrodenmaterial und das Material der Gasdiffusionselektrode umfaßt, als eine Elektrode im erfindungsgemäßen Verfahren zusammen mit einer oder mehreren geeigneten Gegenelektroden eingesetzt wird.

[0025] Diese eine oder mehreren geeigneten Gegenelektroden unterliegen von ihrer Geometrie und ihrer chemischen Zusammensetzung her keinen Beschränkungen, solange das erfindungsgemäße Verfahren mit ihnen durchführbar ist.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das weitere Elektrodenmaterial, das mit dem Gasdiffusionselektrodenmaterial einen Verbundkörper bildet, auch als Gegenelektrode der Gasdiffusionselektrode eingesetzt. Dies wird dadurch erreicht, daß die Elektrodenanordnung bipolar geschaltet ist.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Gasdiffusions-elektrodengrundmaterial Graphit und/oder Kohlefaserpapier verwendet. Darauf ist die Katalysatormasse aufgebracht.

[0028] Als Stützmaterial, auf der das Gasdiffusions-elektrodenmaterial aufgebracht ist, werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt weitere Elektrodenmaterialien verwendet, die Kohlenstoff umfassen.

[0029] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, wie oben beschrieben, eine C-C-Doppelbindung unter Verwendung des in Schritt (i) erhaltenen Wasserstoffs elektrokatalytisch oder mit den entsprechenden Wasserstoffäquivalenten im Sinne einer Elektrolyse hydriert. Diese Hydrierung findet vorzugsweise so statt, daß die zu hydrierende Verbindung mit einem oder mehreren Hydrierkatalysatoren in Kontakt gebracht wird.

[0030] Hinsichtlich der Auswahl an hydrieraktiven Katalysatoren bestehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens prinzipiell keine Beschränkungen. Sämtliche aus dem Stand der Technik bekannte Kata-

lysatoren sind dabei einsetzbar. Unter anderem sind dabei die Metalle der I., II. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zu nennen, insbesondere Co, Ni, Fe, Ru, Rh, Re, Pd, Pt, Os, Ir, Ag, Cu, Zn und Cd.

[0031] Beispielsweise ist es möglich, die Metalle unter anderem in feinverteilter Form einzusetzen. Beispiele unter anderen sind Raney-Ni, Raney-Co, Raney-Ag oder Raney-Fe, die jeweils auch weitere Elemente wie beispielsweise Mo, Cr, Au, Mn, Hg, Sn oder auch S, Se, Te, Ge, Ga, P, Pb, As, Bi oder Sb enthalten können.

[0032] Ebenso können natürlich die beschriebenen hydrieraktiven Materialien ein Gemisch aus zwei oder mehreren der genannten Hydriermetalle umfassen, die gegebenenfalls mit beispielsweise einem oder mehreren der oben genannten Elemente vermenget sein können.

[0033] Selbstverständlich ist es auch denkbar, daß das hydrieraktive Material auf einem inerten Träger aufgebracht ist. Als solche Trägersysteme können beispielsweise Aktivkohle, Graphit, Ruß, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirconiumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische aus zwei oder mehreren davon, z. B. als Suspension oder als feinverteilter Granulat, eingesetzt werden.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das hydrieraktive Material auf Gasdiffusionselektroden-Grundmaterial aufgebracht.

[0035] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gasdiffusionselektroden-Grundmaterial mit einem hydrieraktiven Material beladen ist.

[0036] Als hydrieraktives Material, mit dem das Gasdiffusionselektrodenmaterial beladen ist, kommen alle wie oben beschriebenen Hydrierkatalysatoren in Frage. Selbstverständlich ist es auch möglich, als hydrieraktives Material ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Hydrierkatalysatoren einzusetzen.

[0037] Natürlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens denkbar, daß das Gasdiffusionselektrodenmaterial mit hydrieraktivem Material beladen ist und zusätzlich hydrieraktives Material eingesetzt wird, das gleich oder unterschiedlich zu dem ist, mit dem das Gasdiffusionselektrodenmaterial beladen ist.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren, wie oben beschrieben, zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es im wesentlichen die Wahlmöglichkeit läßt, ob die elektrokatalytisch wirksame Elektrode, d. h. die Elektrode, die mit einem Hydrierkatalysator in Kontakt ist, als Kathode oder als Anode oder als Kathode und Anode eingesetzt wird.

[0039] Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die elektrokatalytisch wirksame Elektrode, wie beispielsweise eine Gasdiffusionselektrode, als Kathode und/oder als Anode verwendet wird.

[0040] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein

Verfahren, wie oben beschrieben, wobei das hergestellte Furanderivat (B) zu mindestens einem ringoffenen Butanderivat umgesetzt wird. Vorzugsweise handelt es sich bei dem mindestens einen ringoffenen Butanderivat um 1,1,4,4-Tetramethoxybutan oder um ein substituiertes 1,1,4,4-Tetramethoxybutan.

[0041] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern.

10 Beispiele

Beispiel 1

[0042] Es wurde eine ungeteilte Zelle mit 6 ringförmigen Elektroden mit einer Oberfläche pro Seite von 15,7 cm² eingesetzt. Die Elektroden wurden durch 5 Spacernetze von 0,7 mm Stärke voneinander getrennt.

[0043] Die oberste und unterste Elektrode hatte Kontakt zu einem Stromanschluß. Die oberste Elektrode war anodisch geschaltet, die unterste kathodisch, die mittleren Elektroden waren bipolar.

[0044] Die Elektroden bestanden aus Graphitscheiben von je 5 mm Stärke, die auf einer Seite mit Gasdiffusionselektrodenmaterial belegt waren. Dieses Material wiederum war mit 10 g Platin / m² belegt.

[0045] Die Gasdiffusionselektrode wurde als Kathode geschaltet.

[0046] Der Elektrolyseansatz bestand aus 30 g Furan, 57,63 g 2,5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 112 g Methanol.

[0047] Die Elektrolyse erfolgte bei 0,47 A und einer Temperatur von 15°C. Im Laufe der Umsetzung stieg die Zellspannung von 13,0 V auf 17,4 V. Die Elektrolyse wurde gaschromatographisch verfolgt.

[0048] Nach 1 F/mol Furan hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,9% auf 18,8% reduziert, der Dimethoxydihydrofurananteil von 32,2% auf 34,5% erhöht. Gleichzeitig entstanden 1,4% 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran.

40 Beispiel 2

[0049] Die Zellanordnung entsprach der von Beispiel 1. Statt einer Pt-beladenen Gasdiffusions-Kathode wurde eine mit 5,2 g/m² Pd beladene Gasdiffusionselektrode eingesetzt.

[0050] Der Elektrolyseansatz bestand aus 60 g Furan, 126,2 g 2,5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 234,4 g Methanol.

[0051] Die Elektrolyse erfolgte bei 0,47 A und einer Temperatur von ca. 18°C. Die Zellspannung stieg von 19,1 V auf 26,4 V. Die Elektrolyse wurde gaschromatographisch verfolgt.

[0052] Nach 1 F/mol Furan hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,8% auf 18,0% reduziert, der Dimethoxydihydrofurananteil von 30,7 auf 30,9% erhöht. Gleichzeitig entstanden 0,7% 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran.

Beispiel 3

[0053] Die Zellanordnung entsprach der von Beispiel 1. Statt einer Gasdiffusions-Kathode wurde eine mit 5,2 g Pd/m² beladene Gasdiffusionselektrode als Anode eingesetzt.

[0054] Der Elektrolyseansatz bestand aus 30 g Furan, 57,4 g 2,5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 110,6 g Methanol.

[0055] Die Elektrolyse erfolgte bei 0,48 A und einer Temperatur von 17°C. Die Zellspannung stieg von 16,3 V auf 19,5 V. Die Elektrolyse wurde gaschromatographisch verfolgt.

[0056] Nach 1 F/mol Furan hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,7 auf 16,9% reduziert, der GC-Flächenprozentanteil von 2,5-Dimethoxydihydrofuran hielt sich bei 30%. Gleichzeitig entstanden 3,3% 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran.

Beispiel 4

[0057] Es wurde eine Zelle mit 5 ringförmigen Elektroden mit einer Oberfläche von 44 cm² eingesetzt. Die Elektroden wurden durch je 2 Spacernetze von 1 mm Stärke voneinander getrennt.

[0058] Die Elektroden bestanden aus Graphitscheiben von je 5 mm Stärke, die auf den elektrolytzugewandten Seiten sowohl anodisch als auch kathodisch mit Gasdiffusionselektrodenmaterial belegt waren. Dieses Material war mit 0,5 mg Pd/cm² beaufschlagt.

[0059] Der Elektrolyseansatz bestand aus 120g Furan, 229,9g 2,5-Dimethoxydihydrofuran, 8 g NaBr und 542,5 g MeOH.

[0060] Die Elektrolyse erfolgte bei 1,32 A bis zu einem Stromeinsatz von 2 F/mol Furan, die Elektrolysetemperatur betrug 17°C. Die Elektrolyse wurde gaschromatographisch verfolgt.

[0061] Furan hatte von 21,2 FI% auf 13,4 FI% abgenommen, 2,5-Dimethoxydihydrofuran hatte von 25,2 FI% auf 23,3 FI% abgenommen.

[0062] Gleichzeitig waren 3,5 F1% Dimethoxytetrahydrofuran entstanden. Bei diesem Versuch fand eine Ringöffnung statt.

[0063] Aus 2,5-Dimethoxydihydrofuran entstand 1,1,4,4-Tetramethoxy-cis-buten [1,3 F1%] und aus 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran entstanden 4,2 F1% 1,1,4,4-Tetramethoxybutan.

[0064] Die bedeutet, daß die Menge an Furan über ein Drittel abgenommen hat, daß die Stufe der Methoxylierung (ringgeschlossen und ringoffen) nahezu konstant geblieben ist und daß die Weiterhydrierung in großem Umfang stattgefunden hat, und zwar entsprechend der Abnahme an Furan.

Beispiel 5

Umsetzung von Furan in Gegenwart eines Hydrierkatalysators

[0065] In einer Rahmencelle mit je drei Anoden und Kathoden, bestehend aus einer flexiblen, einseitig mit einem Graphitnetz beschichteten Graphitpappe "Sig-rabond CFC 07G" der Firma SGL, Meitingen, fand die Umsetzung statt. Je eine Anode und Kathode waren monopolar geschaltet und dienten als Endplatten, die anderen beiden Elektroden waren jeweils paarweise geschaltet und stellten somit zwei bipolare Elektroden dar. Die Elektroden wurden durch herkömmliche Spacernetze auf Abstand gehalten. Der Abstand betrug 5 mm. Die Fläche der jeweiligen Elektrode war 4,8×9,5 cm.

[0066] In dieser Zelle wurde ein Elektrolyt, bestehend aus 75 g Furan, 222 g Methanol, 3 g NaBr und 0,5 g einer 10% Paladium enthaltenen Aktivkohle bei 26°C umgesetzt. Bei einer Stromstärke von 1,36 A und einer mittleren Zellspannung von 24 V wurde 7,5 h lang elektrolysiert, wobei die den Katalysator enthaltene Suspension ständig im Zellenkreis umgepumpt wurde. Nach Abschluß war der Furangehalt auf 55% des Ausgangswertes gefallen. Mit einer Selektivität von ca. 95% hatten sich 2,5-Dimethoxydihydrofuran, 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran und 1,1,4,4-Tetramethoxybutan im Verhältnis 1:0,75:1,55 gebildet. Der Anteil der gleichzeitig methoxylierten und hydrierten Produkte betrug somit 70%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens einer auf Furan basierenden Ausgangsverbindung (A) in einem Elektrolysekreis, das die beiden Schritte (i) und (ii) umfasst:

(i) Elektrolytische Oxidation von Furan oder eines substituierten Furans oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren davon unter Erhalt

(a) mindestens einer im heterocyclischen Fünfring eine C-C-Doppelbindung aufweisenden alkoxylierten Furanverbindung (B), und
(b) Wasserstoff;

(ii) Hydrierung dieser C-C-Doppelbindung unter Verwendung des in Schritt (i) parallel an der Kathode erhaltenen Wasserstoffs oder von dem Elektrolysekreis von außen zugeführtem Wasserstoff oder durch elektrokatalytische Hydrierung,

- dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, die mindestens einen Hydrierkatalysator umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle abläuft.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Elektrode mit mindestens einem Hydrierkatalysator, insbesondere mit einem Edelmetall, in Kontakt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hydrierkatalysator, insbesondere das Edelmetall, auf einem Graphitfilz aufgebracht ist.
5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hydrierkatalysator auf die mindestens eine Elektrode angeschwemmt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hydrierkatalysator in Form einer Suspension in Kontakt zu der mindestens einen Elektrode gebracht wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der verwendeten Elektroden eine Gasdiffusionselektrode ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der verwendeten Elektroden einen Verbundkörper darstellt, der mindestens ein herkömmliches Elektrodenmaterial und mindestens ein Material für eine Gasdiffusionselektrode umfaßt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Elektrode, die mit einem Hydrierkatalysator in Kontakt ist, als Kathode oder als Anode oder als Kathode und Anode verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, wobei die im Schritt (i) hergestellte alkoxylierte Furanverbindung (B) im Schritt (ii) zu mindestens einem ringoffenen Butanderivat umgesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine ringoffene Butanderivat 1,1,4,4-Tetramethoxybutan oder ein substituiertes 1,1,4,4-Tetramethoxybutan ist.

Claims

1. A process for the electrolytic transformation of at least one furan-based starting compound (A) in an electrolysis circuit which comprises both the steps (i) and (ii):
 - (i) electrolytic oxidation of furan or a substituted furan or a mixture of two or more thereof to give
 - (a) at least one alkoxyated furan compound (B) which has a C-C double bond in the five-membered heterocyclic ring, and
 - (b) hydrogen;
 - (ii) hydrogenation of this C-C double bond using the hydrogen obtained in parallel at the cathode in step (i) or hydrogen fed to the electrolysis circuit from outside or by electrocatalytic hydrogenation,
 wherein the process is carried out in an electrolysis cell in which at least one hydrogenation catalyst is present.
2. A process as claimed in claim 1, which proceeds in an undivided electrolysis cell.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein at least one electrode is in contact with at least one hydrogenation catalyst, in particular with a noble metal.
4. A process as claimed in claim 3, wherein the hydrogenation catalyst, in particular the noble metal, has been applied to a graphite felt.
5. A process as claimed in claim 3, wherein the hydrogenation catalyst has been washed onto the electrode or electrodes.
6. A process as claimed in claim 3, wherein the hydrogenation catalyst is brought in the form of a suspension into contact with the electrode or electrodes.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein at least one of the electrodes used is a gas diffusion electrode.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein at least one of the electrodes used is a composite comprising at least one conventional electrode material and at least one material for a gas diffusion electrode.
9. A process as claimed in any of claims 3 to 8, wherein the electrode or electrodes which is/are in contact with a hydrogenation catalyst is/are used as cath-

ode or as anode or as cathode and anode.

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the alkoxyated furan compound (B) produced in step (i) is reacted in step (ii) to form at least one ring-opened butane derivative. 5
11. A process as claimed in claim 10, wherein the ring-opened butane derivative is 1,1,4,4-tetramethoxybutane or a substituted 1,1,4,4-tetramethoxybutane. 10

Revendications

1. Procédé pour la transformation électrolytique d'au moins un composé de départ (A) à base de furanne, dans un cycle d'électrolyse, comprenant les deux étapes (i) et (ii) consistant à : 15

(i) oxyder par voie électrolytique un furanne ou un furanne substitué ou bien un mélange composé de deux de ces composés ou plus, pour obtenir 20

- (a) au moins un composé de furanne (B) alcoxylé présentant, au niveau de l'hétérocycle à cinq éléments, au moins une double liaison C-C, et 25
- (b) de l'hydrogène;

(ii) hydrogéner cette liaison C-C en mettant en oeuvre soit l'hydrogène obtenu parallèlement sur la cathode dans l'étape (i), soit de l'hydrogène amené de l'extérieur dans le cycle d'électrolyse, ou bien en procédant à une hydrogénation électrocatalytique, 30 35

caractérisé en ce que l'on met en oeuvre le procédé dans une cellule d'électrolyse qui comprend au moins un catalyseur d'hydrogénation. 40

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le procédé se déroule dans une cellule d'électrolyse non divisée. 45
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**au moins une électrode est en contact avec au moins un catalyseur d'hydrogénation, en particulier avec un métal noble. 50
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrogénation, en particulier le métal noble, est appliqué sur un feutre de graphite. 55
5. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrogénation est déposé sur la au moins une électrode.

6. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrogénation est mis en contact avec la au moins une électrode sous la forme d'une suspension.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'**au moins une des électrodes utilisées est une électrode qui est une électrode à diffusion gazeuse.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'**au moins une des électrodes utilisées est un corps composite comprenant au moins une matière d'électrode classique et au moins une matière pour une électrode à diffusion gazeuse.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, **caractérisé en ce que** la au moins une électrode, qui est en contact avec le catalyseur d'hydrogénation, est utilisée en tant que cathode ou en tant qu'anode ou en tant que cathode et anode.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 9, dans lequel le composé de furanne (B) alcoxylé préparé dans l'étape (i) est converti, dans l'étape (ii), en au moins un dérivé de butane à cycle ouvert.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le au moins un dérivé de butane à cycle ouvert, est un 1,1,4,4-tétraméthoxybutane ou un 1,1,4,4-tétraméthoxybutane substitué.