(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 608 797 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.06.2006 Patentblatt 2006/25

(21) Anmeldenummer: **04722184.1**

(22) Anmeldetag: **20.03.2004**

(51) Int Cl.:
C25B 3/02 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/002950

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/087999 (14.10.2004 Gazette 2004/42)

(54) VERFAHREN ZUR ANODISCHEN ALKOXYLIERUNG VON ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

METHOD FOR THE ANODIC ALKOXYLATION OF ORGANIC COMPOUNDS

PROCEDE D'ALCOXYLATION ANODIQUE DE COMPOSES ORGANIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR

(30) Priorität: **03.04.2003 DE 10315186**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.2005 Patentblatt 2005/52

(73) Patentinhaber: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **REUFER, Christian**
  63477 Maintal (DE)
- **MÖBUS, Konrad**
  Paducah, Kentucky 42001 (US)
- **LEHMANN, Thomas**
  63505 Langenselbold (DE)
- **WECKBECKER, Christoph**
  63584 Gründau-Lieblos (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 19 962 102

- **D. HOORMANN ET AL.: "Analysis and minimization of cell voltage in electro-organic syntheses using the solid polymer electrolyte technology" J. ELECTROANAL. CHEM., Bd. 507, 13. Juli 2001 (2001-07-13), Seiten 215-225, XP002319113**
- **JORISSEN J: "Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (spe) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 41, Nr. 4, März 1996 (1996-03), Seiten 553-562, XP004019548 ISSN: 0013-4686**

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).

EP 1 608 797 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur anodischen Alkoxylierung von organischen Verbindungen, insbesondere cyclischen Ethern, N-substituierten Amiden, Carbonylverbindungen, Alkylaromaten und -heteroaromaten. Die anodische Alkoxylierung, insbesondere handelt es sich um eine Methoxylierung, wird in einer durch eine Membranelektrodeeinheit (MEA) geteilten Elektrolysezelle in Abwesenheit eines Mediators durchgeführt.

[0002] Alkoxylierungsreaktionen von gesättigten und ungesättigten cyclischen Ethern sowie von N-Alkylamiden und Alkylaromaten und Alkylheteroaromaten erhalten technische Bedeutung, da die resultierenden Produkte oder deren Hydrolyseprodukte wertvolle Rohstoffe für Pharmazeutika und Pestizide sind. Bekannt sind verschiedene Verfahren zur anodischen Alkoxylierung organischer Verbindungen.

[0003] Das US-Patent 2,714,576 lehrt die elektrolytische Herstellung von 2,5-Dialkoxy-2,5-dihydrofuranen, wobei Furan oder ein substituiertes Furan in einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines löslichen Elektrolyts elektrolysiert wird. Bei dem verwendeten Elektrolyt handelt es sich um Ammoniumbromid, dessen Wirkung darin besteht, dass dieses als Mediator wirkt. Das zu alkoxylierende Substrat wird also nicht direkt sondern indirekt, nämlich über den Zwischenschritt einer Bromierung, alkoxyliert. Ein wesentlicher Nachteil der anodischen Alkoxylierung in Gegenwart eines Mediators, wie insbesondere einer Halogenverbindung, besteht darin, dass der Mediator selbst zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten führen kann und demgemäss die Aufarbeitung und Reinigung des alkoxylierten Substrats erschwert.

[0004] Es ist zwar auch bekannt, Furanderivate in Gegenwart von Leitsalzen, welche nicht als Mediator wirken, beispielsweise Alkoholaten, anodisch zu alkoxylieren, jedoch liegen bei derartigen Verfahren die Stromausbeuten und Produktausbeuten meistens sehr niedrig.

[0005] Im Bestreben, die Alkoxylierung von organischen Substraten, wie Furanen und N-Alkylamiden, weiter zu verbessern, wurden Verfahren entwickelt, welche ohne leitfähigkeitserhöhende Zusätze auskommen, in welchen aber an deren Stelle ein Feststoffelektrolyt (Solid Polymer Electrolyte = SPE) zur Anwendung gelangt. Der Feststoffelektrolyt liegt hierbei zweckmäßigerweise in Form einer Membran vor, wobei die beiden Membranseiten in engem Kontakt mit den Elektroden liegen. Membran, Anode und Kathode bilden somit eine sogenannte Membranelektrodeneinheit (MEA).

[0006] Fabiunke et al. beschreiben in der Dechema-Monographie, Band 112, 299 - 315 (1988) organisch-chemische Synthesen, darunter die Methoxylierung von Furan, in durchströmten Zellen mit einer Membranelektrodeneinheit aus einer Ionenaustauschermembran mit porösen katalytisch wirkenden Elektroden auf beiden Seiten der Membran. Die Elektrodenreaktion findet hier an Katalysatorschichten auf der Membranoberfläche statt. Der Strom wird durch geeignete Stromkollektoren zugeführt; die gequollene Ionenaustauscher-Membran arbeit als Ionenleiter. Gemäß der Lehre dieses Dokuments können die elektrokatalytisch wirkenden Schichten unmittelbar auf die Membran aufgebracht werden (attached porous electrode layer) oder aber poröse, eventuell beschichtete Elektroden können ohne Abstand (zero gap) auf die Membran aufgepresst werden. Bei den Elektrodenschichten für die Alkoxylierung handelte es sich in diesem Dokument um poröse elektrochemisch auf eine polyfluorierte Kationenaustauschermembran aufgebrachte Platinschichten.

[0007] Während in dem zuvor gewürdigten Dokument die Stromausbeuten und die Stabilität der porösen Platinschichten als gut bezeichnet wurden, kamen Ogumi et al., Nippon Kagaku Kaishi 11, (1984) 1788 - 1793 bei der Alkoxylierung von Furan unter Verwendung einer gleichartigen Membranelektrodeneinheit zu einem anderen Ergebnis, da nur niedrige Stromausbeuten erhalten wurden. Durch Zugabe einer kleinen Menge Brom konnten die Stromausbeute gesteigert und die Spannung deutlich erniedrigt werden. Da es sich bei Brom um einen typischen Mediator handelt, lassen sich die bekannten Nachteile mit diesem Verfahren nicht überwinden. Da Fabiunke et al. einerseits und Ogumi et al. andererseits zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen kamen, muss vermutet werden, dass der Aufbau der Membranelektrodeneinheit und/oder die Art und Weise der Aufbringung der Elektrodenschichten einen maßgeblichen Einfluss auf die Alkoxylierung von Furan haben.

[0008] Jörissen et al. berichten in der Dechema-Monographie Band 125 (1992), 993 - 706 über die Verwendung von Brennstoffzellen mit einer Membranelektrodeneinheit zur Durchführung organischer Reaktionen, darunter die Methoxylierung von Furan. Bei der Membranelektrodeneinheit handelt es sich um eine Nafion®-Membran (sulfoniertes polyfluoriertes Polymer oder Copolymer der Fa. E.I Du Pont) mit chemisch oder elektrochemisch auf den Oberflächen abgeschiedenem Platin. Als Kollektoren werden Platin/Iridium-Netze oder Graphitfilz verwendet. Bei der Alkoxylierung von Furan lassen sich hohe Stromausbeuten nur dann erhalten, wenn sehr große Zellspannungen angelegt werden, was im Hinblick auf eine größere Anlage aber sehr nachteilig ist.

[0009] D. Klein führte in seiner Dissertation (Universität Dortmund, 14.10.1999) Untersuchungen zum Einsatz der leitelektrolytfreien SPE-Elektrosynthesen in nichtwässrigen Systemen durch und nutzte hierbei die SPE-Brennstoffzellen-Technologie zur Methoxylierung von Carbonsäureamiden und Furan. Die Elektro-Katalysatorschicht der Membranelektrodeneinheit befand sich auf oder innerhalb der Oberfläche der Nafion®-Membran. Die Elektro-Katalysatorschicht wurde hierbei entweder mittels eines chemisch/elektrochemischen Verfahrens als poröse Schicht auf der Nafion®-Membran abgeschieden oder mittels eines indirekten Druckverfahrens hergestellt und auf die Membran aufgepresst. Bei dem indirekten Verfahren wurde der Elektrokatalysator in einer Nafion®-Lösung dispergiert und dieses Gemisch

auf eine Teflon-Folie aufgebracht; nach dem Verdunsten des Lösungsmittelgemischs bei erhöhter Temperatur wurde die Katalysatorschicht einschließlich der Trägerfolie mittels einer Heißpresse auf die Membran aufgepresst; anschließend wurde die Trägerfolie abgezogen. Bei der zusatzfreien Furan-Methoxylierung kam es innerhalb kürzester Zeit zu einem Anstieg der Zellspannung auf indiskutabel hohe Werte. Die genannte Elektrosynthese konnte durch den Zusatz verschiedener Co-Lösungsmittel verbessert werden, jedoch wird hierdurch die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erschwert. Die Ausführungen in diesem Dokument lassen vermuten, dass die Art der Elektro-Katalysatorschicht eine Ursache für das unbefriedigende Verhalten der Elektrosynthese in Abwesenheit von Co-Lösungsmitteln ist.

[0010] In den Verfahren gemäß DE 195 33 773 A1 sowie EP 0 965 658 A1, EP 0 965 659 A1 und EP 0 965 660 A1 wird zur elektrolytischen Oxidation, darunter auch eine anodische Alkoxylierung von Alkylaromaten, Ethern und Carbonsäureamiden eine Plattenstapelzelle mit seriell geschalteten Stapelelektroden verwendet, wobei mindestens eine Stapelelektrode aus einer Graphitfilzplatte, einer Kohlefilzplatte oder einem Gewebe aus Kohlenstoff bedeckter Eduktkontaktfläche besteht. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der die kohlenstoffhaltige Stapelelektrode berührenden Elektrolytphase um einen Festkörperelektrolyt. Der technische Aufwand der Plattenstapelzelle ist erheblich, da die Zelle einen spezifischen Aufbau und eine geeignete Peripherie erfordert. Obgleich teilweise hohe Selektivitäten erreichbar sind, lassen die Stromausbeuten zu wünschen übrig. Es besteht somit ein Potential an weiteren Verbesserungen.

[0011] In der GDCH-Monographie, Band 23 (2001), 241 bis 249 berichten Reufer et al. über die Methoxylierung von Furan in einer Brennstoffzelle als Synthesereaktor. Zum Einsatz gelangte eine Membranelektrodeneinheit auf der Basis einer Nafion®-Membran, welche beidseitig mit Ruß beschichtet war. Teilweise wurde auch eine Membran verwendet, welche mit Platin-modifiziertem Ruß beschichtet war. Als Stromkollektor wurde handelsübliches Graphit-Papier eingesetzt. Bei der Methoxylierung von Furan unter Verwendung einer beidseitig rußbeschichteten Membran wurde ein rascher Spannungsanstieg beobachtet. Durch Aufbringung von Platin auf die rußbeschichtete Membran konnte zwar ein günstigerer Spannungsverlauf über den Elektrolysezeitraum erreicht werden, der Furanumsatz und die Produktbildung wurden durch Platin aber negativ beeinflusst. Obgleich in diesem Dokument festgestellt wurde, dass der innere Aufbau der Elektrolyse einen Einfluss auf die Effizienz der Elektrolyse zu haben scheint, wurden weder Angaben zur Zusammensetzung der Rußbeschichtung noch zum Verfahren, wie diese auf die Membran aufgebracht wurde, gemacht. Es besteht somit weiterhin ein großes Interesse daran, die aus vielen Dokumenten bekannte Alkoxylierung von Substraten weiter zu verbessern.

[0012] Die WO 97/13006 lehrt eine Membranelektrodeneinheit, welche auf einer Seite einer polymeren Perfluorsulfonsäure-Membran, einen oxidierenden Katalysator und auf der anderen Seite einen reduzierenden Katalysator aufweist, der mindestens eines der folgenden Elemente in elementarer Form oder in Form von Verbindungen aufweist, nämlich Zn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lo, Bi und In. Der oxidierende Katalysator enthält zweckmäßigerweise ein Element aus der Reihe Palladium, Platin und Iridium. Die Herstellung der Membranelektrodeneinheit erfolgt durch direktes Beschichten mit einer Suspension, welche einen Katalysator enthaltenden Ruß und ein ionomeres Bindemittel in einem flüssigen Medium, wie Propylencarbonat enthält. Außer auf die genannte Membranelektrodeneinheit und einen diese enthaltenden Reaktor richtet sich dieses Dokument auf ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff. Unter Verwendung einer Membranelektrodeneinheit mit dem zuvor genannten reduzierenden Katalysator lassen sich ferner Alkene epoxidieren und Schwefeldioxid zu Schwefelsäure oxidieren. Als weitere mögliche Einsatzgebiete werden die Überführung von organischen Nitroverbindungen in aminische Farbstoffe sowie die Gewinnung von Phenol aus Benzol genannt. Hinweise, andere Reaktionen als die genannten durchzuführen und/oder eine Membranelektrodeneinheit zu verwenden, welche einen anderen als.den genannten reduzierenden Katalysator aufweist, lassen sich diesem Dokument nicht entnehmen.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäss ein verbessertes Verfahren zur Alkoxylierung organischer Verbindungen, insbesondere von solchen aus der Reihe der cyclischen Ether, N-substituierten Amide, Carbonylverbindungen, insbesondere Ketonen, Alkylaromaten und Alkylheteroaromaten aufzuzeigen, wobei die anodische Alkoxylierung in einer eine Membranelektrodeneinheit enthaltenden Elektrolysezelle in Abwesenheit eines Mediators mit hoher Stromausbeute durchgeführt werden kann. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sollte die anodische Alkoxylierung unter den praktischen Betriebsbedingungen bei einer Zellspannung unter 25 Volt durchgeführt werden können.

[0014] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die genannten Aufgaben und weitere Aufgaben wie sie sich aus der nachfolgenden Beschreibung herleiten, dadurch gelöst werden können, dass als Membranelektrodeneinheit eine solche verwendet wird, welche auf einer fluorierten Kationenaustauschermembran oder einer nicht-ionomeren mikroporösen Polypropylenmembran zu beiden Seiten eine Ruß und/oder Graphit enthaltende Beschichtung aufweisen, welche außer dem Ruß oder Graphit und ggf. einem Schwermetallkatalysator zusätzlich ein Ionomeres enthält.

[0015] Gefunden wurde demgemäss ein Verfahren zur anodischen Alkoxylierung einer organischen Verbindung, indem ein die organische Verbindung und einen Alkohol mit 1 bis 4 c-Atomen, insbesondere Methanol und Ethanol, enthaltendes Gemisch durch den Anodenraum eines mittels einer Membranelektrodeneinheit (MEA) in einen Anodenraum und einen Kathodenraum getrennten Reaktors geleitet wird und wobei die MEA eine Membran umfasst, deren beide Seiten mit einer Elektrodenschicht versehen sind, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Reaktor mit

einer MEA mit einer Kationenaustauschermembran oder einer mikroporösen Polypropylenmembran verwendet, deren eine oder beide Elektrodenschichten erzeugt wurden unter Verwendung einer Ruß und/oder Graphit, die Schwermetall-dotiert sein können und ein sulfoniertes polyfluoriertes Polymer oder Copolymer in einem flüssigen Suspensionsmedium enthaltenden Suspension.

[0016] Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere auf Ausführungsformen der Beschichtung und auf die bevorzugt zu alkoxylierenden organischen Substrate. Bei der Alkoxylierung mit Isopropanol ist zu beachten, dass die Stabilität einer Nafion®-Membran in diesem Medium begrenzt ist.

[0017] Der Aufbau eines Reaktors mit einer Membranelektrodeneinheit (MEA) ist dem Fachmann wohl bekannt: Der Reaktor umfasst einen Behälter, welcher durch eine darin angeordnete MEA in einen Kathodenraum und einen Anodenraum geteilt ist. Zu beiden Seiten der MEA befinden sich mikroporöse Stromkollektoren, welche ebenso wie die eigentlichen Elektrodenschichten stoffdurchlässig sind. Die Stromkollektoren bestehen aus einem elektrisch gut leitenden porösen Material, beispielsweise einem Graphit-Papier, Graphit-Filz oder aus einem Netz aus einem Edelmetall oder einer Metalllegierung. Die der Elektrodenschicht gegenüberliegende Schicht des Stromkollektors grenzt an den Kathodenraum bzw. den Anodenraum. Zweckmäßigerweise sind diese Räume in Form eines strukturierten Fließfeldes, wobei es sich um parallele Kanäle, mäandrierende Kanäle oder um eine Quervermischung ermöglichende schachbrettartige Struktur handeln kann, ausgebildet. Der Reaktor umfasst ferner jeweils eine Zu- und eine Ableitung in den / aus dem Kathodenraum, und in den / aus dem Anodenraum.

[0018] Bei der Alkoxylierung einer organischen Verbindung wird die zu alkoxylierende Verbindung in einer Lösung des zur Alkoxylierung verwendeten Alkohols durch den Anodenraum geleitet. Bei Bedarf können der Lösung bekannte Hilfsmittel zur Stabilität des Spannungsverlaufs in wirksamer, die Selektivität im wesentlichen nicht absenkender Menge zugegeben werden. Beispiele sind Wasser, H_2SO_4. Einsetzbar sind ferner Lösungen mit einem Co-Lösungsmittel, wie Sulfolan, Alkylamide. Zum Abtransport des an der Kathode gebildeten Wasserstoffs kann das zu alkoxylierende Reaktionsgemisch oder ein bereits alkoxyliertes Reaktionsgemisch verwendet werden. Alternativ, insbesondere bei kontinuierlichen Prozessen können auch andere flüssige Medien oder ein gasförmiges Medium, das Bestandteile enthält, wodurch die Wirksamkeit der Membran nicht negativ beeinflusst wird, als Kathodenraummedium verwendet werden. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das zu alkoxylierende Gemisch zunächst durch den Anodenraum und anschließend auch den Kathodenraum geleitet. Nach der Abtrennung des Wasserstoffs aus dem zumindest teilweise alkoxylierten Reaktionsgemischs kann letzteres erneut durch den Anodenraum geleitet werden. Dieser Kreisprozess wird solange wiederholt, bis der gewünschte Umsatz der zu alkoxylierenden Verbindung bzw. der gewünschte Ladungsumsatz erreicht sind. Die Aufarbeitung des alkoxylierten Reaktionsgemischs richtet sich nach den Stoffdaten der darin enthaltenen Reaktionskomponenten. Üblicherweise umfasst die Aufarbeitung Schritte aus der Reihe der Destillation und Extraktion.

[0019] Überraschenderweise erwiesen sich die alkoxylierten Zielprodukte als geeignete Cosolventien zur Steigerung der Selektivität. Demgemäss kann es vorteilhaft sein, bereits zu Beginn der Elektrosynthese bis zu 35 mol% des alkoxylierten Produkts dem Einsatzstoffgemisch zuzusetzen.

[0020] Die anodische Alkoxylierung, insbesondere handelt es sich um eine Methoxylierung oder Ethoxylierung, wird zweckmäßigerweise bei einer Stromdichte im Bereich von 1 bis 500 mA/cm^2, bevorzugt 10 bis 50 mA/cm^2, durchgeführt. Der Betrieb des Reaktors wird bei einer Spannung im Bereich von 1 bis 50 Volt, bevorzugt 5 bis 25 Volt, durchgeführt. Die Einsatzkonzentration der zu alkoxylierenden Verbindung in dem zur Alkoxylierung verwendeten Alkohol ist wenig kritisch; bevorzugt wird eine Einsatzkonzentration im Bereich von 0,1 bis 5 Mol/l, insbesondere 0,5 bis 3 Mol/l.

[0021] Bei der Membran (MEA) handelt sich bevorzugt um eine ionomere Membran, mit Kationeraustauschereigenschaften. Im Hinblick auf die erforderliche chemische Stabilität der Membran haben sich fluorierte Membranen, welche als Kationenaustauschergruppierung Sulfonsäuregruppen enthalten, bewährt. Bevorzugte Polymere und Copolymere können außer einer eine Polymerkette bildenden Kohlenstoffkette auch solche Kettenelemente oder Verzweigungen aufweisen, welche Etherbrücken enthalten. Derartige Polymere und Copolymere sind in Form von Folien handelsüblich, beispielsweise unter dem Namen Nafion® (E.I.

[0022] Du Pont) und Gore Asselect® (W. L. Gore und Sociates) erhältlich. Der als Membran ausgebildete Festkörperelektrolyt der MEA kann aus einer oder mehreren Schichten bestehen und weist vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 25 bis 300 μm auf.

[0023] Überraschenderweise sind auch mikroporöse nicht-ionogene Membranen, insbesondere mikroporöse Polyolefinmembranen, wie vorzugsweise eine Polyproylenmembran, geeignet. Zwar ist die Selektivität der Alkoxylierung unter Einsatz der von den Erfindern verwendeten mikroporösen Polyproylenmembran etwas niedriger als unter Einsatz einer ionomeren Membran, jedoch ist die chemische Stabilität der Membran wesentlich höher als die der Nafion®-Membranen.

[0024] Zur Herstellung der Elektrodenschichten kann jeder an sich für derartige Zwecke bekannte, ausreichend leitfähige Ruß sowie Graphit oder beliebige Gemische aus Ruß und Graphit verwendet werden. Der zu verwendende Ruß oder Graphit können auch mit einem katalytisch wirksamen Schwermetall, insbesondere einem Metall aus der Reihe Gold, Platin, Palladium und Iridium, in wirksamer Menge dotiert sein. Die zur Erzeugung der Elektrodenschichten ver-

wendete Suspension enthält außer dem Ruß oder dem dotierten Ruß ein ionomeres, insbesondere ein polyfluoriertes sulfoniertes Polymer oder Copolymer in gelöster Form oder in Form angequollener sehr kleiner Partikel. Lösungsmittel beziehungsweise Quellungsmittel können in reiner Form oder in Form von Gemischen Einsatz finden. Geeignete Mittel sind beispielsweise Alkohole, wie Isopropanol, Isobutanol und tert.-Butanol, sowie Ester, insbesondere cyclische Ester, wie Proplencarbonat. Gelöste und mit den genannten Lösungsmitteln weiter verdünnbare Bindemittel auf der Basis perfluorierter sulfonierter Polymeren und Copolymeren sind im Handel erhältlich. Ionomere in der Na+-Form sind in wässrigen Lösungsmittelsystemen verfügbar. Das Polymer oder Copolymer in gelöster Form meist nicht in Form der freien Sulfonsäure vor, sondern in Form eines Salzes, beispielsweise eines Natriumsalzes oder vorzugsweise eines Tetrabutylammoniumsalzes. Die Lösung des Polymers oder Copolymers kann zusätzlich Wasser enthalten.

[0025] Die Suspension wird in an sich bekannter Weise unter Verwendung üblicher Beschichtungstechniken, wie Streichen, Bedrucken, Tauchen und Besprühen zur Erzeugung der porösen Elektrodenschichten verwendet. Alternativ zu diesen Techniken kommt auch das indirekte Druckverfahren in Frage, wobei zunächst ein inerter Träger beschichtet und dann die Schicht auf den ionomeren Träger übertragen wird. Besonders zweckmäßig erfolgt die Beschichtung unter Verwendung des Siebdrucks. Nach dem Beschichten der Membran mit der Suspension wird das in der Suspension enthaltene Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur verdampft, und anschließend wird die Membran gemeinsam mit der einen oder mit beiden Elektrodenschichten einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 75°C bis etwa 85°C unterworfen. Nach der Temperaturbehandlung wird die Elektrodenschicht, sofern in Salzform vorlag, in an sich bekannter Weise in die protonierte Form überführt. Das Verfahren zur Herstellung der Membranelektrodeneinheit mit den gattungsgemäßen Elektrodenschichten wird in der US-Patentschrift 5,211,984, welche hiermit in die Beschreibung einbezogen wird, offenbart.

[0026] Der erfindungsgemäßen anodischen Alkylierung sind insbesondere organische Verbindungen aus der Reihe der cyclischen Ether, N-substituierten Amide, Carbonylverbindungen, wie insbesondere Ketonen, Alkylaromaten und Alkylheteromaten zugänglich.

[0027] Bei einer ersten Klasse von gut zu alkoxylierenden Substraten handelt es sich um cyclische Ether, welche gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein können. Das Sauerstoff enthaltende Ringsystem weist zweckmäßigerweise 5 bis 7 Ringglieder auf, bevorzugt 5 oder 6 Ringglieder mit einem O-Atom, jedoch können an diesem Ringsystem weitere gesättigte oder ungesättigte Ringsysteme, insbesondere Benzolkerne annelliert sein. Beispiele für Stoffe aus den genannten Klassen sind Furan, sowie ein- bis vierfach substituierte Furane, sowie die daraus hergeleiteten Dihydro- und Tetrahydroverbindungen, wie z.B. Tetahydrofuran. Weitere cyclische Ether sind 1,2-und 1,4-Pyrane und deren Di- und Tetrahydroderivate; schließlich sind auch 1,4-Pyrone und deren Di- und Tetrahydroderivate der anodischen Alkoxylierung zugänglich. Alkoxylierbar sind auch 1,2-Pyrone, bei welchen es sich aber um Lactame handelt. Bei den Substituenten handelt es sich insbesondere um Alkylgruppen, die ihrerseits eine funktionelle Gruppe wie Hydroxyl, Acetoxy, Alkoxycarbonyl, Amidocarbonyl, Carboxyalkyl, Nitril und Amino aufweisen können. Zweckmäßigerweise ist eine derartige funktionelle Gruppe über einem Methylen- oder Ethylenbrücke an den heterocyclischen Ring gebunden. Weitere Substituenten sind Alkoxy, Halogen, Carboxyl, Acyl sowie die Aldehydgruppe. Sofern nicht-aromatische cyclische Ether alkoxyliert werden, müssen diese mindestens ein abstrahierbares H-Atom an einem dem Ethersauerstoff benachbarten C-Atom aufweisen.

[0028] Unter Einsatz von Furan oder einem substituierten Furan werden durch die erfindungsgemäße anodische Alkoxylierung die entsprechenden 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxyfurane mit im allgemeinen hoher Materialausbeute und sehr hoher Stromausbeute gebildet. Ausgehend von den hydrierten Furanen oder anderen cyclischen Ethern, wie Pyranen, Pyronen, Dioxan und Morpholin, werden die entsprechenden Mono- oder/und Dialkoxyderivate gebildet, wobei die Alkoxygruppen an den dem Ethersauerstoff benachbarten Kohlenstoffatom(en) stehen.

[0029] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich lineare und cyclische N-substituierte Amide alkoxylieren. Das Amidstickstoffatom weist ein oder zwei Alkylsubstituenten auf, die auch mit dem N-Atom einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls heteroaromatischen Ring bilden können. Hierbei weist mindestens ein am Stickstoff gebundenes C-Atom mindestens ein abstrahierbares Wasserstoffatom auf, oder das Stickstoffatom ist Ringglied eines heteroaromatischen Rings.

[0030] Beispiele für derartige Amide sind Lactame mit 5 bis 7 Ringgliedern wobei der Amidstickstoff zusätzlich alkyliert sein kann.

[0031] Bei den Lactamen handelt es sich beispielhaft um N-Alkylpyrrolidon, wobei der heterocyclische Ring zusätzlich ein oder mehrere Substituenten enthalten kann. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der am Stickstoff gebundenen Alkylgruppe um Methyl. Weitere Beispiele sind N-Alkylvalerolactam und N-Alkylcaprolactam.

[0032] Bei einer weiteren Stoffklasse handelt es sich um N-acylierte gesättigte und ungesättigte N-Heterocyclen, welche an mindestens einem der dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome mindestens ein abstrahierbares Wasserstoffatom aufweisen oder heteroaromatisch sind. Beispiele zu den zuvor genannte Klassen sind: N-acylierte, am Ring gegebenenfalls ein oder mehrfach substituierte Pyrrole, Pyrroline und Pyrrolidine. Bei der Acylgruppe handelt es sich beispielweise um Formyl, Acetyl, Propionyl, Benzoyl. Bei den Substituenten, welche an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen des N-heterocyclischen Rings gebunden sind, handelt es sich um solche Substituenten, wie sie

zuvor in Verbindung mit den cyclischen Ethern aufgelistet wurden. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Substituenten um eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl oder Ethyl, Hydroxymethyl, Acetoxymethyl und Carboxymethyl.

[0033] Schließlich lassen sich auch offenkettige N-Alkyl oder N,N-Dialkylfettsäureamide, insbesondere Amide von Fettsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen alkoxylieren. Einsetzbar sind ferner solche Substrate, welche in einem Molekül zwei N-Alkylamid-Strukturelemente aufweisen.

[0034] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden Ketone mit einer am Carbonyl-Kohlenstoffatom gebundenen Methylgruppe oder Methylengruppe alkoxyliert, insbesondere methoxyliert oder ethoxyliert. Beispiele sind aliphatische Ketone mit 3 bis 12 C-Atomen, aromatisch-aliphatische Ketone, wie Acetophenon, sowie Methylbenzylketon. Üblicherweise werden die resultierenden Alkoxyketone unmittelbar in das entsprechende Ketal überführt.

[0035] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden alkylierte aromatische und heteroaromatische Verbindungen alkoxyliert, wobei das Kohlenstoffatom einer am Aromaten oder Heteroaromaten gebundenen Alkylgruppe mindestens ein abstrahierbares Wasserstoffatom aufweisen muss. Die Substrate können zusätzlich andere Substituenten als Alkyl aufweisen. Zweckmäßigerweise enthält der Aromat oder Heteroaromat eine oder mehrere Alkylgruppen aus der Reihe Methyl, Ethyl und n-Propyl. Durch die erfindungsgemäße Alkoxylierung entstehen die entsprechenden Alkoxyalkylaromaten bzw. -heteroaromaten.

[0036] Gegenüber dem vorliegenden nächstliegenden Stand der Technik konnte durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Membranelektrodeneinheit die Stromausbeute wesentlich gesteigert werden. Es zeigte sich, dass eine beidseitig in der beschriebenen Art mit Ruß beschichtete Membran, die besten Ergebnisse lieferte. Unter den gewählten Versuchsbedingungen kam es nur zu einem geringen Anstieg der Betriebsspannung. Zudem musste kein Wasser und kein Co-Lösungsmittel zugesetzt werden, um die Spannung auf ein praktikables Maß abzusenken.

Beispiel 1

[0037] Der im nachfolgenden Beispiel verwendete Reaktor hatte einen brennstoffzellenanalogen Aufbau. Eingesetzt wurde eine Membranelektrodeneineinheit mit einer Elektrodenfläche von 50 cm^2 pro Elektrode. Die MEA umfasste eine Kationenaustauschermembran, nämlich Nafion®117 und zu beiden Seiten in Nafion® eingebettete Rußpartikel. In weiteren Versuchen wurden Rußpartikel, welche mit Platin, bzw. mit Platin-Rutheniumpartikeln dotiert waren, verwendet. Die Herstellung der MEA erfolgt in der zuvor beschriebenen Weise. Die Membran wurde beidseitig mit Graphit-Papier als Stromkollektor kontaktiert. Der Elektrolyt wurde ist dem beschriebenen diskontinuierlichen Prozess sukzessive im Kreis gefahren, d.h. zunächst in den Anodenraum gepumpt und von dort direkt in den Kathodenraum und wieder zurück in den Anodenraum, und zwar solange, bis der gewünschte Umsatz erreicht war.

[0038] 17,25 g Furan in 70,7 g Methanol wurden bei einer Elektrolyttemperatur von 10°C galvanostatisch bei einer Stromdichte von 50 mA/cm^2 bis zu einem Ladungsumsatz von 60% der theoretisch notwendigen Ladungsmenge elektrolysiert. Zu diesem Zeitpunkt war das Furan nahezu vollständig umgesetzt, bzw. durch das offene System, zwecks H_2-Abtrennung, verdunstet. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde mittels kalibrierter GC und kalibrierter HPLC ermittelt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Verbindung	Stromausbeute (%)
2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran	84
1,1,4,4-Tetramethoxy-cis-buten-2	12
1,1,4,4-Tetramethoxy-trans-buten-2	2
4,4-Dimethoxy-crotonsäuremethylester	1-2
1,1,4,4-Tetramethoxybutan	ca. 1
	ca. 99

Patentansprüche

1. Verfahren zur anodischen Alkoxylierung einer organischen Verbindung, indem ein die organische Verbindung und einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthaltendes Gemisch durch den Anodenraum eines mittels einer Membranelektrodeneinheit (MEA) in einen Anodenraum und einen Kathodenraum getrennten Reaktors geleitet wird und wobei die MEA eine Membran umfasst, deren beide Seiten mit Elektrodenschicht versehen sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen Reaktor mit einer MEA mit einer Kationenaustauschermembran oder einer mikroporösen Polypropylenmembran verwendet, deren eine oder beide Elektrodenschichten erzeugt würden unter Verwendung einer Ruß und/oder Graphit, die Schwermetall-dotiert sein können, und ein sulfoniertes polyfluoriertes Polymer oder

Copolymer in einem flüssigen Suspensionsmedium enthaltenden Suspension.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine MEA verwendet, deren beide Elektrodenschichten unter Verwendung einer Ruß, Graphit oder Platin-dotierten Ruß enthaltenden Suspension erzeugt wurden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen Reaktor mit einer MEA verwendet, deren Elektrodenschichten mit einer Suspension gemäß Anspruch 1 erzeugt wurden, umfassend direktes oder indirektes Bedrucken der Kationenaustauschermembran und Entfernen von im flüssigen Medium enthaltenen Lösungsmitteln und thermische Behandlung der beidseitig beschichteten Membran.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine organische Verbindung aus der Reihe der cyclischen Ether, N-substituierten Amide, Carbonylverbindungen, insbesondere Ketonen, Alkylaromaten und Alkylheteroaromaten anodisch alkoxyliert.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen cyclischen Ether aus der Reihe der Furane, Dihydrofurane und Tetrahydrofurane, 1,2-Pyrane und 1,4-Pyrane und deren Di- und Tetrahydroverbindungen, sowie der 1,4-Pyrone und deren Di- und Tetrahydroverbindungen, wobei bei den hydrierten Furanen, Pyranen und Pyrone mindestens ein am Ethersauerstoffatom gebundenes C-Atom ein Wasserstoffatom aufweist, methoxyliert oder ethoxyliert, insbesondere methoxyliert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Amid aus der Reihe der Lactame mit 5 bis 7 Ringgliedern, der N-acylierten gesättigten und ungesättigten N-Heterocyclen sowie der offenkettigen N-Alkyl- oder N,N-Dialkylfettsäureamide, wobei ein am Stickstoff gebundenes Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom aufweist, methoxyliert oder ethoxyliert, insbesondere methoxyliert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Keton mit einer am Carbonyl-C-Atom gebundenen Methylgruppe oder Methylengruppe methoxyliert oder ethoxyliert, insbesondere methoxyliert.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen methylsubstituierten Aromaten oder Heteroaromaten methoxyliert oder ethoxyliert, insbesondere methoxyliert.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Alkoxylierung in dem der Alkoxygruppe entsprechende Alkohol als Lösungsmittel durchführt bei einer Spannung im Bereich von 1 bis 50 Volt, insbesondere bei 1 bis 25 Volt, durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das zu alkoxylierende alkoholische Gemisch durch den Anodenraum und danach durch den Kathodenraum führt.

Claims

1. Process for the anodic alkoxylation of an organic compound, in which a mixture containing the organic compound and an alcohol having from 1 to 4 carbon atoms is passed through the anode space of a reactor which is separated by means of a membrane electrode assembly (MEA) into an anode space and a cathode space, with the MEA comprising a membrane whose two sides are each provided with an electrode layer, **characterized in that** a reactor having an MEA having a cation-exchange membrane or a microporous polypropylene membrane whose one or two electrode layers have been produced using a suspension containing carbon black and/or graphite, which can be doped with heavy metal, and a sulphonated polyflorinated polymer or copolymer in a liquid suspension medium is used.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** an MEA whose two electrode layers have been produced using a suspension containing carbon black, graphite or platinum-doped carbon black is used.

3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** a reactor having an MEA whose electrode layers have been produced using a suspension according to Claim 1 by means of direct or indirect printing of the cation-exchange membrane and removal of solvents present in the liquid medium and thermal treatment of the membrane coated on both sides is used.

4. Process according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** an organic compound selected from the group consisting of cyclic ethers, N-substituted amides, carbonyl compounds, in particular ketones, alkylaromatics and alkylheteroaromatics is anodically alkoxylated.

5. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** a cyclic ether selected from the group consisting of furans, dihydrofurans and tetrahydrofurans, 1,2-pyrans and 1,4-pyrans and their dihydro and tetrahydro compounds and also 1,4-pyrones and their dihydro and tetrahydro compounds, with at least one carbon atom bound to the ether oxygen atom in the hydrogenated furans, pyrans and pyrones bearing a hydrogen atom, is methoxylated or ethoxylated, in particular methoxylated.

6. Process according to any of Claims 1 to 4, wherein an amide selected from the group consisting of lactams having from 5 to 7 ring atoms, N-acylated saturated and unsaturated N-heterocycles and also open-chain N-alkylamides or N,N-dialkylamides of fatty acids, with a carbon atom bound to the nitrogen bearing at least one hydrogen atom, is methoxylated or ethoxylated, in particular methoxylated.

7. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** a ketone having a methyl group or methylene group bound to the carbonyl carbon is methoxylated or ethoxylated, in particular methoxylated.

8. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** a methyl-substituted aromatic or heteroaromatic is methoxylated or ethoxylated, in particular methoxylated.

9. Process according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the alkoxylation is carried out in the alcohol corresponding to the alkoxy group as solvent at a voltage in the range from 1 to 50 volt, in particular from 1 to 25 volt.

10. Process according to any of Claims 1 to 10, **characterized in that** the alcoholic mixture to be alkoxylated is passed through the anode space and then through the cathode space.

Revendications

1. Procédé pour l'alcoxylation anodique d'un composé organique, par passage d'un mélange contenant le composé organique et un alcool ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans la chambre anodique d'un réacteur divisé par un module membrane-électrode (MEA) en une chambre anodique et une chambre cathodique et le MEA comprenant une membrane dont les deux faces sont munies d'une couche-électrode, **caractérisé en ce qu'**on utilise un réacteur comportant un MEA avec une membrane échangeuse de cations ou une membrane microporeuse en polypropylène dont une couche-électrode ou les deux couches-électrodes ont été produites à l'aide d'une suspension contenant du noir de carbone et/ou du graphite, qui peuvent être dopés avec des métaux lourds, et un polymère ou copolymère polyfluoré sulfoné dans un milieu liquide de mise en suspension.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on utilise un MEA dont les deux couches-électrodes ont été produites à l'aide d'une suspension contenant du noir de carbone, du graphite ou du noir de carbone dopé au platine.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**on utilise un réacteur comportant un MEA dont les couches-électrodes ont été produites à l'aide d'une suspension selon la revendication 1, comprenant l'impression directe ou indirecte de la membrane échangeuse de cations et l'élimination du solvant contenu dans le milieu liquide et le traitement thermique de la membrane revêtue des deux côtés.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**on soumet à une alcoxylation anodique un composé organique de la série des éthers cycliques, des amides N-substitués, des composés carbonyle, en particulier des cétones, des composés alkylaromatiques et des composés alkylhétéroaromatiques.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**on soumet à une méthoxylation ou une éthoxylation, en particulier à une méthoxylation, un éther cyclique de la série des furannes, dihydrofurannes et tétrahydrofurannes, 1,2-pyrannes et 1,4-pyrannes, et leurs composés di- et tétrahydro, ainsi que des 1,4-pyrones et leurs composés di- et tétrahydro, dans les furannes, pyrannes et pyrones au moins un atome de carbone lié à l'atome d'oxygène en fonction éther comportant un atome d'hydrogène.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**on soumet à une méthoxylation ou une éthoxylation, en particulier à une méthoxylation, un amide de la série des lactames ayant de 5 à 7 chaînons formant le cycle, des N-hétérocycles N-acylés, saturés et insaturés, ainsi que des N-alkyl- ou N,N-dialkylamides d'acides gras à chaîne ouverte, un atome de carbone lié à l'atome d'azote comportant au moins un atome d'hydrogène.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**on soumet à une méthoxylation ou une éthoxylation, en particulier à une méthoxylation, une cétone comportant un groupe méthyle ou un groupe méthylène lié à l'atome de carbone en fonction carbonyle.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**on soumet à une méthoxylation ou une éthoxylation, en particulier à une méthoxylation, un composé aromatique ou hétéroaromatique substitué par le groupe méthyle.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**on effectue l'alcoxylation dans l'alcool correspondant au groupe alcoxy, en tant que solvant, sous une tension dans la plage de 1 à 50 volts, en particulier de 1 à 25 volts.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'**on fait passer le mélange alcoolique à alcoxyler dans la chambre anodique et ensuite dans la chambre cathodique.