

(19)



(11)

EP 4 253 602 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.10.2023 Patentblatt 2023/40

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 3/07 (2021.01) C25B 3/23 (2021.01)
C25B 9/15 (2021.01) C25B 9/17 (2021.01)

(21) Anmeldenummer: **22164755.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 3/07; C25B 3/23; C25B 9/15; C25B 9/17

(22) Anmeldetag: **28.03.2022**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(74) Vertreter: **Evonik Patent Association**
c/o Evonik Industries AG
IP Management
Bau 1042A/PB 15
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl (DE)

(71) Anmelder: **Evonik Operations GmbH**
45128 Essen (DE)

(54) **ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON CYCLOALKENEN UND CYCLOALKANEN ZU ALPHA,OMEGA-DICARBONSÄUREN ODER KETOCARBONSÄUREN UND CYCLOALKANON-VERBINDUNGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substi-

tuierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkenen und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

EP 4 253 602 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkenen und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

[0002] α,ω -Dicarbonsäuren, Ketocarbonsäuren und Cycloalkanon-Verbindungen stellen wichtige Ausgangsmaterialien für die organische Synthesechemie sowie Monomerbausteine für Polymersynthesen dar und zeigen daher eine hohe Relevanz für industrielle Anwendungen. Der konventionelle Zugang zu diesen Substraten gelingt dabei im Wesentlichen aus Cycloalkanen und Cycloalkenen über Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen sowie unter Verwendung von chemischen Oxidationsmitteln.

[0003] Eine Methode zur elektrochemischen Oxidation von Cycloalkanen zu den entsprechenden Ketonen ist bisher noch nicht beschrieben worden. Zur elektrochemischen, oxidativen Doppelbindungsspaltung von Cycloocten und Cyclododecen zur Bildung von Dicarbonsäuren bzw. deren Methylester sind nur einige wenige Beispiele bekannt (U. Baumer, *Electrochimica Acta* 2003, 48, 489-495; U.-St. Bäumer, H. J. Schäfer, *J. Appl. Electrochem.* 2005, 35, 1283-1292; D. D. Davis, D. L. Sullivan, *Process for the Preparation of Dodecanedionic Acid*, 1991 and US 5026461 A). Die Synthese der Dicarbonsäuren durch oxidative Doppelbindungsspaltung geht dabei von reinen Cycloalkenen aus.

[0004] Bei diesen Verfahren gemäß dem Stand der Technik führt die Synthese ferner häufig zu den entsprechenden Carbonsäureestern, so dass zur Generierung der freien Carbonsäuren ein weiterer Schritt der Hydrolyse notwendig ist, der zusätzliche Zeit und Ressourcen erfordert.

[0005] Der Einsatz von teuren Übergangsmetallen, als Elektrokatalysatoren oder als Elektrodenmaterialien, sowie die Anwendung chemischer Oxidationsmittel führen auf Grund des erhöhten Materialeinsatzes zu anfallenden Reagenzabfällen, die teilweise aufwendig entsorgt oder regeneriert werden müssen. Weiterhin erfordern die Verfahren einen insgesamt hohen Materialeinsatz durch die Verwendung aufwendiger Elektrolytssysteme und zusätzlicher Oxidationsmittel, was sich insgesamt negativ auf die Kostenbilanz und die Wirtschaftlichkeit der Verfahren auswirkt.

[0006] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein nachhaltiges und ressourcenschonendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Herstellung von α,ω -Dicarbonsäuren und Cycloalkanonen ermöglicht.

[0007] Diese Aufgabe wurde durch den Gegenstand der Patentansprüche sowie der Beschreibung gelöst.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation umfassend die Verfahrensschritte:

(a-1) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens;

(a-2) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs;

(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

(c) elektrochemische Oxidation des in Schritt (a-1) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens und des in Schritt (a-2) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren cyclische Alkene in Gegenwart von cyclischen Alkanen derselben Ringgröße, zu α,ω -Dicarbonsäuren bzw. Ketocarbonsäuren elektrochemisch oxidieren lassen.

[0010] Somit ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, technisch gewonnene Cycloalkene, die häufig einen gewissen Anteil an cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen enthalten, zu α,ω -Dicarbonsäuren umzusetzen, wobei als weitere Produkte cyclische Ketone gewonnen werden, die ebenfalls in technischen Anwendungen genutzt werden können.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit die Simplifizierung großtechnisch relevanter Verfahren und führt weiterhin zu einer möglichen Prozessoptimierung unter nachhaltigen Gesichtspunkten.

[0012] Die vorliegende Erfindung ermöglicht ressourcenschonend eine synthetisch relevante Oxo-Funktionalisierung von Basischemikalien, wobei auf den Einsatz von umweltschädlichen Übergangsmetallen und Oxidationsmitteln weitgehend verzichtet wird. Die selektive Umsetzung zu den gewünschten Produkten und der effektive Einsatz von Leitsalz und Mediator in einer Doppelfunktion reduzieren somit erheblich das Anfallen kostenintensiver Reagenzabfälle. Die

vorliegende Erfindung erlaubt einen elektrochemischen Syntheszugang zu aliphatischen α,ω -Carbonsäuren, Ketocarbonsäuren und Cycloalkanonen mittels einer effektiven, konvergenten Elektrolyse, bei der beide Elektrodenreaktionen einen synthetischen Nutzen erfüllen.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere durch eine hohe Selektivität, geringe Einsatzmengen von Hilfschemikalien, den Einsatz von elektrischem Strom als oxidierendes Agens und damit verbunden, durch einen verminderten Anfall an Abfallprodukten aus.

[0014] Es wurde ferner überraschenderweise gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren unter Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur durchgeführt werden kann, was sich ebenfalls vorteilhaft auf die Energieeffizienz und somit auch die Umweltverträglichkeit auswirkt.

[0015] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalkene zum Einsatz kommen, die monocyclisch oder bicyclisch sind. Vorzugsweise kommen unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte monocyclische Cycloalkene zum Einsatz, wobei unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach ungesättigte monocyclische Cycloalkene besonders bevorzugt sind. Die Lage der ungesättigten Bindungen kann endocyclisch oder exocyclisch sein, wobei endocyclische, ungesättigte Bindungen bevorzugt sind.

[0016] Vorzugsweise können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten monocyclischen Cycloalkene 5 bis 12 C Atome, besonders bevorzugt 6 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 C Atome im Ringsystem aufweisen. Diese Cycloalkene können einfach oder mehrfach ungesättigt sein, wobei einfach ungesättigte Cycloalkene bevorzugt sind. Diese Cycloalkene können jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein. Sofern sie einfach oder mehrfach substituiert sind, sind diese vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert. Die Phenyl- bzw. Benzylsubstituenten können selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO_2 .

[0017] Bevorzugt können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten bicyclischen Cycloalkene 7 bis 18 C Atome, besonders bevorzugt 7 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 C Atome im Ringsystem aufweisen. Diese Cycloalkene können einfach oder mehrfach ungesättigt sein, wobei einfach ungesättigte Cycloalkene bevorzugt sind. Diese Cycloalkene können jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein. Sofern sie einfach oder mehrfach substituiert sind, sind diese vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert. Die Phenyl- bzw. Benzylsubstituenten können selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO_2 .

[0018] Sofern die erfindungsgemäß eingesetzten mono- oder bicyclischen Cycloalkene oder deren Substituenten Alkylreste mit mehr als einem Kohlenstoffatom in der Seitenkette aufweisen, kommt es bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu unerwünschten Nebenreaktionen an diesen Substituenten.

[0019] Ganz besonders bevorzugt kann das monocyclische Cycloalken ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen und 1-Phenylcyclohex-1-en. Besonders bevorzugte bicyclische Cycloalkene können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Caren.

[0020] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen, die monocyclisch oder bicyclisch, vorzugsweise bicyclisch sind. Besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren monocyclische cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz.

[0021] Vorzugsweise können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden monocyclischen oder polycyclischen, insbesondere monocyclischen oder bicyclischen, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe 5 bis 18 C Atome im Ringsystem aufweisen. Diese cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe können jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein. Sofern sie einfach oder mehrfach substituiert sind, sind diese vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert. Die Phenyl- bzw. Benzylsubstituenten können selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO_2 . Sofern die erfindungsgemäß eingesetzten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe oder deren Substituenten Alkylreste mit mehr als einem Kohlenstoffatom in der Seitenkette aufweisen, kommt es bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu unerwünschten Nebenreaktionen an diesen Substituenten.

[0022] Besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren als unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe monocyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, zum Einsatz, die unsubstituiert

oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl. Ganz besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren monocyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, zum Einsatz, die unsubstituiert oder einfach oder zweifach oder dreifach substituiert sind mit einer Methylgruppe.

[0023] Ganz besonders bevorzugt ist der gesättigte monocyclische Kohlenwasserstoff unsubstituiert und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, noch weiter bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, am meisten bevorzugt ist der Kohlenwasserstoff Cyclododecan.

[0024] Besonders bevorzugt ist das Cycloalken ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1-Phenylcyclohex-1-en, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Carenen und der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan.

[0025] Ganz besonders bevorzugt ist das Cycloalken Cyclododecen und der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff Cyclododecan.

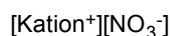
[0026] Die Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens gemäß Schritt (a-1) und die Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs gemäß Schritt (a-2) kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt in Kombination, besonders bevorzugt als Gemisch erfolgen. So können zum Beispiel Vorprodukte aus großtechnischen Prozessen, welche diese beiden Bestandteile enthalten, unmittelbar in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0027] Das Mengenverhältnis des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens sowie des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in dem erfindungsgemäßen Verfahren können über einen breiten Bereich variieren. Vorzugsweise beträgt der molare Anteil des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens 40 bis 95 Mol.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Mol.-%, besonders bevorzugt 47 bis 53 Mol.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalken und unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, gesättigtem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.

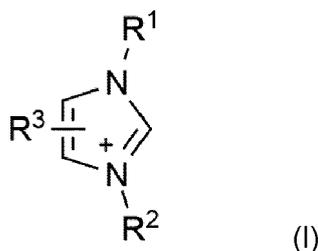
[0028] Ebenfalls bevorzugt beträgt der molare Anteil des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens > 60 Mol.-%, vorzugsweise > 65 Mol.-%, besonders bevorzugt > 70 Mol.-% beträgt, jeweils bezogen auf die gesamte Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalken und unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, gesättigtem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.

[0029] Ganz besonders bevorzugt kommen als Cycloalken Cyclododecen in einer Menge von 90 bis 95 Mol.-% und als gesättigter cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff Cyclododecan in einer Menge von 5 bis 10 Mol.-%, bezogen auf die gesamte Menge an Cyclodecen und Cyclodecan zum Einsatz.

[0030] Gemäß Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes. Dieses Nitratsalz fungiert sowohl als Leitsalz wie auch als Mediator des erfindungsgemäßen Verfahrens der elektrochemischen Oxidation. Vorzugsweise kommen dabei ein anorganisches oder organisches Nitrat der allgemeinen Formel

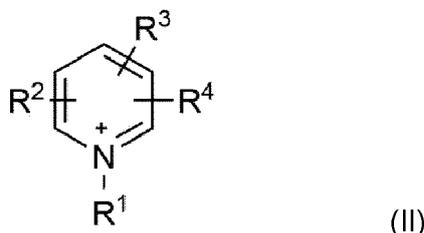


zur Anwendung, wobei das $[\text{Kation}^+]$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , K^+ , Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]$ mit R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{16} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)



mit R^1 und R^2 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und R^3 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt,

[0031] Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



mit R^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{18} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und

[0032] Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur $[R^1aR^2aR^3aR^4aP^+]$ mit R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{16} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt.

[0033] Sofern ein organisches Nitrat auf Basis der Imidazolium-Kationen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, sind solche Kationen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, in denen R^1 und R^2 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R^3 für Wasserstoff steht. Besonders bevorzugt sind Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (I), in denen R^1 für Methyl und R^2 für Ethyl stehen oder R^1 für Methyl und R^2 für Methyl stehen und R^3 jeweils für Wasserstoff steht.

[0034] Sofern ein Nitrat auf Basis der Pyridinium-Kationen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, sind solche Kationen der allgemeinen Formel (II) bevorzugt, in denen R^1 für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht. Besonders bevorzugt sind Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (II) in denen R^1 für C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht und die Reste R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, wobei eine einfache Substitution in 2-, 3- oder 4-Position, eine zweifache Substitution in 2,4-, 2,5- oder 2,6-Position oder eine dreifache Substitution in 2,4,6-Position bevorzugt ist.

[0035] Grundsätzlich können auch zwei oder mehr der vorstehend genannten Nitrat-Salze in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen. Bevorzugt kommt ein erfindungsgemäßes Nitrat-Salz zur Anwendung, insbesondere ein organisches Ammoniumnitratsalz der Zusammensetzung $[R^1R^2R^3R^4N^+][NO_3^-]$ oder ein organisches Phosphoniumsalz der Zusammensetzung $[R^1aR^2aR^3aR^4aP^+][NO_3^-]$, wobei ein organisches Ammoniumnitratsalz der Zusammensetzung $[R^1R^2R^3R^4N^+][NO_3^-]$ besonders bevorzugt ist.

[0036] Ganz besonders bevorzugt ist das organische Ammonium-Nitratsalz Tetra-*n*-butyl-ammonium-nitrat oder Methyltri-*n*-octylammoniumnitrat. Das organische Phosphonium-Nitratsalz ist ganz besonders bevorzugt Tetra-*n*-butylphosphonium-nitrat oder Methyltri-*n*-octylphosphonium-nitrat. Das organische Imidazolium-Nitratsalz ist bevorzugt 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat.

[0037] Am meisten bevorzugt kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren als organisches Nitratsalz Tetra-*n*-butylammonium-nitrat oder Methyltri-*n*-octylammoniumnitrat zur Anwendung.

[0038] Die Reihenfolge der Bereitstellung der Komponenten, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, kann variieren, ebenso die Reihenfolge, wie die einzelnen Komponenten miteinander oder mit dem jeweiligen Reaktionsmedium in Verbindung gebracht werden.

[0039] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff vorgelegt und mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt, und dann das anorganische oder organische Nitratsalz dazugegeben.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das anorganische oder organische Nitratsalz vorgelegt und mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt, und dann das unsubstituierte oder wenigstens einfach

substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff, vorzugsweise in Kombination, dazugegeben.

[0041] Ebenfalls möglich ist es auch, das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und den unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz vorzulegen und dann mit dem Reaktionsmedium zusammenzubringen, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig zu lösen oder damit zu mischen. Weiterhin ist es auch möglich, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz gleichzeitig oder in zeitlicher Abfolge zueinander in das Reaktionsmedium gegeben werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt werden.

[0042] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Reaktionsmedium ist unter den Bedingungen, unter denen das Verfahren durchgeführt wird, flüssig und eignet sich zum teilweisen oder vollständigen Auflösen der eingesetzten Komponenten, d.h. insbesondere des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs und des anorganischen oder organischen Nitratsalzes. Sofern wenigstens eine dieser Komponenten in flüssiger Form zum Einsatz kommen, ist das Reaktionsmedium vorzugsweise gut mischbar mit dieser Komponente bzw. diesen Komponenten.

[0043] Vorzugsweise kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur elektrochemischen Oxidation ein polares aprotisches Reaktionsmedium zum Einsatz. Dieses kann in wasserfreier Form, in getrockneter Form oder auch in Kombination mit Wasser eingesetzt werden.

[0044] Sofern ein anorganisches Nitratsalz, insbesondere Kaliumnitrat oder Natriumnitrat, in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält das Reaktionsmedium vorteilhafterweise Wasser, wobei aprotisches Reaktionsmedium in Kombination mit Wasser bevorzugt ist. Der Gehalt an Wasser im Reaktionsmedium kann variieren. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Wasser bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

[0045] Bevorzugt ist das polare aprotische Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Nitrilen, aliphatischen Ketonen, cycloaliphatischen Ketonen, Dialkylcarbonaten, cyclischen Carbonaten, Lactonen, aliphatischen Nitroalkanen, und Dimethylsulfoxid, Estern und Ethern oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

[0046] Besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methylethylketon, 3-Pentanon, Cyclohexanon, Nitromethan, Nitropropan, tert.-Butylmethylether, Dimethylsulfoxid, gamma-Butyrolacton und epsilon-Caprolacton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

[0047] Ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Dimethylcarbonat und Aceton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

[0048] Ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form.

[0049] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril, ggf. in Kombination mit Wasser.

[0050] Sofern eine oder mehrere der vorstehend genannten Komponenten im Reaktionsmedium in Kombination mit Wasser eingesetzt wird, beträgt der Gehalt an Wasser vorzugsweise bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

[0051] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, weitere lösungsvermittelnde Komponenten dem Reaktionsmedium zuzugeben. Geeignete vorteilhafte Komponenten können durch einfache Vorversuche zum Lösungsverhalten ermittelt werden.

[0052] Als lösungsvermittelnde Komponenten kommen beispielsweise primäre Alkohole, sekundäre Alkohole, Monoketone oder Dialkylcarbonate oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten in Betracht, ggf. in Kombination mit Wasser. Bevorzugt können aliphatische C₁₋₆-Alkohole in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, wobei besonders bevorzugte lösungsvermittelnde Komponenten ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser.

[0053] Besonders vorteilhaft kann der Einsatz von Dimethylcarbonat als Reaktionsmedium, ggf. in Kombination mit wenigstens einem C₁₋₆-Alkohol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol, ggf. in Kombination mit Wasser sein.

[0054] Sofern eine oder mehrere dieser lösungsvermittelnden Komponenten in Kombination mit Wasser eingesetzt

wird, beträgt der Gehalt an Wasser vorzugsweise bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an lösungsvermittelnder Komponente und Wasser.

[0055] Die lösungsvermittelnden Komponenten können vorzugsweise in Mengen von < 50 Vol.-%, besonders bevorzugt von < 30 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt von < 10 Vol.-% zugegeben werden, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

[0056] Vorzugsweise wird das anorganische oder organische Nitratsalz in dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Äquivalenten, bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und in einer Menge von 0,8 bis 10,0, vorzugsweise 2,5 bis 10,0, besonders bevorzugt 3,0 bis 10,0 und ganz besonders bevorzugt 5,0 bis 10,0 Äquivalenten, bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.

[0057] Erfindungsgemäß erfolgt die elektrochemische Oxidation des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

[0058] Hierzu wird vorteilhafterweise in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt.

[0059] Der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre kann variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-% besonders bevorzugt 15 bis 30 Vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 18 bis 22 Vol.-%.

[0060] In einer Ausführungsform kann der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-% besonders bevorzugt 15 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt 20 bis 100 Vol.-% betragen.

[0061] Ganz besonders bevorzugt ist die Gasatmosphäre Luft.

[0062] Vorteilhafterweise wird zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen, vorzugsweise durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium oder durch Rühren der flüssigen Phase in Gegenwart der Gasatmosphäre.

[0063] Der Gasaustausch zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium, insbesondere das Rühren, beispielsweise über die Geometrie des Rührers oder die Rührgeschwindigkeit kann zur Steuerung der elektrochemischen Oxidation verwendet werden.

[0064] Vorzugsweise beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium beträgt, besonders bevorzugt mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium.

[0065] Ebenfalls bevorzugt beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 10 mmol/L Reaktionsmedium.

[0066] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkenen und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff lässt sich sowohl in einer geteilten als auch in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführen, wobei die Durchführung in ungeteilter Elektrolysezelle bevorzugt ist.

[0067] Die erfindungsgemäß bevorzugt zum Einsatz kommende ungeteilte Elektrolysezelle weist wenigstens zwei Elektroden auf. Hierbei können Anoden und Kathoden üblicher Materialien verwendet werden, beispielsweise aus Glaskohlenstoff, Bor-dotiertem Diamant (BDD) oder Graphit. Die Verwendung von Glaskohlenstoff-Elektroden ist bevorzugt.

[0068] Vorzugsweise weist die ungeteilte Elektrolysezelle wenigstens eine Glaskohlenstoff-Anode oder wenigstens eine Glaskohlenstoff-Kathode auf. Vorzugweise sind sowohl die Anode als auch die Kathode Glaskohlenstoff-Elektroden.

[0069] Der Abstand der Elektroden kann über einen gewissen Bereich variieren. Vorzugsweise beträgt der Abstand 0,1 mm bis 2,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 1,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 cm.

[0070] Des Weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren Batch-weise oder kontinuierlich durchgeführt, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

[0071] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Ladungsmenge von mindestens 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), vorzugsweise 290 C (3 F) bis 870 C (9 F), besonders bevorzugt 330 C (3,5 F) bis 820 C (8,5 F), ganz besonders bevorzugt 380 C (4 F) bis 775 C (8 F), am meisten bevorzugt 380 C (4 F) bis 580 C (6 F) durchgeführt, jeweils für 1 mmol an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, gesättigtem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.

[0072] Vorzugsweise erfolgt die elektrochemische Oxidation in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei konstanter Stromstärke.

[0073] Die Stromdichte, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise wenigstens

EP 4 253 602 A1

5 mA/cm² oder wenigstens 10 mA/cm² oder wenigstens 15 mA/cm² oder wenigstens 20 mA/cm² oder 20 mA/cm² bis 50 mA/cm², wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

[0074] Ein bedeutender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass als Oxidationsmittel elektrischer Strom zum Einsatz kommt, der ein besonders umweltfreundliches Agens darstellt, wenn er aus regenerativen Quellen stammt, also insbesondere aus Biomasse, Solarthermie, Geothermie, Wasserkraft, Windkraft oder Photovoltaik.

[0075] Das erfindungsgemäße Verfahren kann über einen breiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 60 °C, vorzugsweise von 5 bis 50 °C, besonders bevorzugt 10 bis 40 °C, ganz besonders bevorzugt bei 15 bis 30 °C.

[0076] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Sofern das erfindungsgemäße Verfahren bei erhöhtem Druck durchgeführt wird, ist ein Druck bis zu 16 bar bevorzugt, besonders bevorzugt bis zu 6 bar.

[0077] Ebenfalls bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren unter Atmosphärendruck durchgeführt werden.

[0078] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte können durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren isoliert bzw. gereinigt werden, insbesondere durch Extraktion, Kristallisation, Zentrifugation, Fällung, Destillation, Verdampfung oder Chromatographie.

[0079] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne den Zusatz von Katalysatoren, insbesondere ohne den Zusatz von Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt.

[0080] Ebenfalls bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass außer Sauerstoff oder Luftsauerstoff keine weiteren Oxidationsmittel zugesetzt werden.

[0081] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind nachfolgende Ausführungsformen:

Ausführungsform 1: Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanen durch elektrochemische Oxidation umfassend die Verfahrensschritte:

(a-1) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens;

(a-2) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs;

(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

(c) Elektrochemische Oxidation des in Schritt (a-1) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens und des in Schritt (a-2) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

Ausführungsform 2: Verfahren nach Ausführungsform 1, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken monocyclisch oder bicyclisch, vorzugsweise monocyclisch ist.

Ausführungsform 3: Verfahren nach Ausführungsform 1 oder 2, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte Cycloalken einfach ungesättigt ist, vorzugsweise einfach ungesättigt und monocyclisch ist.

Ausführungsform 4: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte monocyclische Cycloalken 5 bis 12 C Atome, besonders bevorzugt 6 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert ist, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.

Ausführungsform 5: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen 2 bis 4, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte bicyclische Cycloalken 7 bis 18 C Atome, besonders bevorzugt 7 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.

Ausführungsform 6: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Cycloalken ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclododecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1-Phenylcyclohex-1-en, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Caren.

Ausführungsform 7: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff monocyclisch oder bicyclisch ist, bevorzugt monocyclisch ist.

Ausführungsform 8: Verfahren nach Ausführungsform 7, wobei der monocyclische oder bicyclische, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff 5 bis 18 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl, wobei Phenyl oder Benzyl jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂

Ausführungsform 9: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ein monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, ist, wobei dieser cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt ein monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, wobei dieser cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder einfach oder zweifach oder dreifach substituiert sind mit Methyl. Ausführungsform 10: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, besonders bevorzugt Cyclododecan ist.

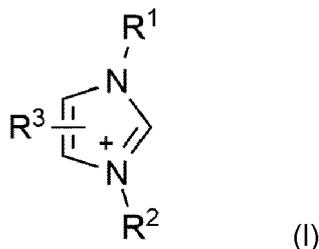
Ausführungsform 11: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Cycloalkan ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1-Phenylcyclohex-1-en, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Caren und wobei der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan.

Ausführungsform 12: Verfahren nach Ausführungsform 11, wobei das Cycloalkan Cyclododecen ist und wobei der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff Cyclododecan ist.

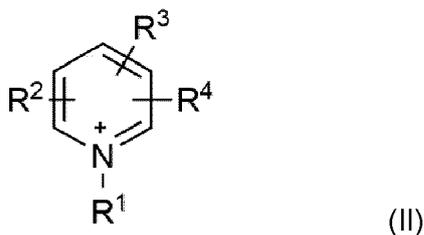
Ausführungsform 13: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens gemäß Schritt (a-1) und die Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs gemäß Schritt (a-2) in Kombination, vorzugsweise als Gemisch, erfolgt.

Ausführungsform 14: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der molare Anteil des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens 40 bis 95 Mol.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Mol.-%, besonders bevorzugt 47 bis 53 Mol.-% beträgt, jeweils bezogen auf die gesamte Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, gesättigtem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.

Ausführungsform 15: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der molare Anteil des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens > 60 Mol.-%, vorzugsweise > 65 Mol.-%, besonders bevorzugt > 70 Mol.-% beträgt, jeweils bezogen auf die gesamte Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, gesättigtem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff. Ausführungsform 16: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als anorganisches oder organisches Nitratsalz ein Nitrat der allgemeinen Formel [Kation⁺][NO₃⁻] vorliegt, mit [Kation⁺] ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na⁺, K⁺, Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R¹R²R³R⁴N⁺] mit R¹, R², R³, R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)



10 mit R¹ und R², unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und R³ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt,
 15 Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



25 mit R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R^{1a}R^{2a}R^{3a}R^{4a}P⁺] mit
 30 R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}, R^{4a}, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt.

Ausführungsform 17: Verfahren nach Ausführungsform 16, wobei in den Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (I) die Reste R¹ und R², unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R³ für
 35 Wasserstoff steht, vorzugsweise R¹ für Methyl und R² für Ethyl stehen oder R¹ für Methyl und R² für Methyl stehen und R¹ für Methyl und R² für Butyl stehen, sowie R³ jeweils für Wasserstoff steht.

Ausführungsform 18: Verfahren nach Ausführungsform 16 oder 17, wobei in den Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (II) der Rest R¹ für C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht und die Reste R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind
 40 aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, wobei eine einfache Substitution in 2-, 3- oder 4-Position, eine zweifache Substitution in 2,4-, 2,5- oder 2,6-Position oder eine dreifache Substitution in 2,4,6-Position bevorzugt ist.

Ausführungsform 19: Verfahren nach einer der Ausführungsform 16 bis 18, wobei das organische Nitratsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetra-*n*-butyl-ammonium-nitrat, Methyl-tri-*n*-octyl-ammonium-nitrat, Tetra-*n*-butyl-phosphonium-nitrat, Methyl-tri-*n*-octyl-phosphonium-nitrat und 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat.
 45

Ausführungsform 20: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff vorgelegt und mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig
 50 gelöst oder damit gemischt werden, und dann das anorganische oder organische Nitratsalz dazugegeben wird.

Ausführungsform 21: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das anorganische oder organische Nitratsalz vorgelegt und mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt wird, und dann das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff, vorzugsweise in Kombination,
 55 dazugegeben werden.

Ausführungsform 22: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und der unsubstituierte oder

wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz vorgelegt und dann mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt werden.

Ausführungsform 23: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz gleichzeitig oder in zeitlicher Abfolge zueinander in das Reaktionsmedium gegeben werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt werden.

Ausführungsform 24: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium ist, welches wasserfrei, getrocknet oder in Kombination mit Wasser vorliegen kann. Ausführungsform 25: Verfahren nach Ausführungsform 24, wobei der Gehalt an Wasser bis zu 20 Vol.-%, vorzugsweise bis zu 15 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

Ausführungsform 26: Verfahren nach Ausführungsform 24 oder 25, wobei das polare aprotische Reaktionsmedium ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Nitrilen, aliphatischen Ketonen, cycloaliphatischen Ketonen, Dialkylcarbonaten, cyclischen Carbonaten, Lactonen, aliphatischen Nitroalkanen, und Dimethylsulfoxid, Estern und Ethern oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

Ausführungsform 27: Verfahren nach Ausführungsform 26, wobei als Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium vorliegt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methylethylketon, 3-Pentanon, Cyclohexanon, Nitromethan, Nitropropan, tert.-Butylmethylether, Dimethylsulfoxid, gamma-Butyrolacton und epsilon-Caprolacton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, jeweils ggf. in Kombination mit Wasser.

Ausführungsform 28: Verfahren nach Ausführungsform 27, wobei ein Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Dimethylcarbonat und Aceton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser, vorliegt.

Ausführungsform 29: Verfahren nach Ausführungsform 27 oder 28, wobei das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form ist.

Ausführungsform 30: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Reaktionsmedium eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten aufweist.

Ausführungsform 31: Verfahren gemäß Ausführungsform 30, wobei als lösungsvermittelnde Komponenten primäre Alkohole, sekundäre Alkohole, Monoketone oder Dialkylcarbonate oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten vorliegen, ggf. in Kombination mit Wasser.

Ausführungsform 32: Verfahren gemäß Ausführungsform 30 oder 31, wobei aliphatische C₁₋₆-Alkohole als eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten vorliegen, vorzugsweise einer oder mehrere Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol und Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser. Ausführungsform 33: Verfahren gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als Reaktionsmedium Dimethylcarbonat, ggf. in Kombination mit wenigstens einem C₁₋₆-Alkohol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol vorliegt.

Ausführungsform 34: Verfahren gemäß Ausführungsform 33, wobei das Reaktionsmedium Wasser aufweist.

Ausführungsform 35: Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 30 bis 34, wobei eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten in einer Menge von < 50 Vol.-%, besonders bevorzugt von < 30 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt von < 10 Vol.-% zugegeben werden, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium vorliegen.

Ausführungsform 36: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das anorganische oder organische Nitratsalz in einer Menge von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Äquivalenten, bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und in einer Menge von 0,8 bis 10,0, vorzugsweise 2,5 bis 10,0, besonders bevorzugt 3,0 bis 10,0 und ganz besonders bevorzugt 5,0 bis 10,0 Äquivalenten, bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff eingesetzt wird.

Ausführungsform 37: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt wird.

Ausführungsform 38: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 18 bis 22 Vol.-%, beträgt.

Ausführungsform 39: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-% besonders bevorzugt 15 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt 20 bis 100

EP 4 253 602 A1

Vol.-% beträgt.

Ausführungsform 40: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Gasatmosphäre Luft ist.

Ausführungsform 41: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen wird.

Ausführungsform 42: Verfahren nach Ausführungsform 41, wobei der Gasaustausch durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium erfolgt. Ausführungsform 43: Verfahren nach Ausführungsform 41 oder 42, wobei der Gasaustausch durch Rühren der flüssigen Phase in Gegenwart der Gasatmosphäre erfolgt.

Ausführungsform 44: Verfahren nach Ausführungsform 43, wobei das Rühren zur Steuerung der elektrochemischen Oxidation verwendet wird.

Ausführungsform 45: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium beträgt.

Ausführungsform 46: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium beträgt.

Ausführungsform 47: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Elektrolysezelle eine ungeteilte Elektrolysezelle ist.

Ausführungsform 48: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Elektrolysezelle eine Glaskohlenstoff-Anode, eine Graphit-Anode oder eine BDD-Anode, vorzugsweise eine Glaskohlenstoff-Anode aufweist.

Ausführungsform 49: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Elektrolysezelle eine Glaskohlenstoff-Kathode, eine Graphit-Kathode oder eine BDD-Kathode, vorzugsweise eine Glaskohlenstoff-Kathode aufweist.

Ausführungsform 50:

Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der Abstand der Elektroden in der Elektrolysezelle 0,1 mm bis 2,0 cm, vorzugsweise 0,1 mm bis 1,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 cm beträgt.

Ausführungsform 51: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Ladungsmenge mindestens 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), vorzugsweise 290 C (3 F) bis 870 C (9 F), besonders bevorzugt 330 C (3,5 F) bis 820 C (8,5 F), ganz besonders bevorzugt 380 C (4 F) bis 775 C (8 F), am meisten bevorzugt 380 C (4 F) bis 580 C (6 F), jeweils für 1 mmol an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalken und unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.

Ausführungsform 52: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die elektrochemische Oxidation bei konstanter Stromstärke erfolgt. Ausführungsform 53: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 5 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 54: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 10 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 55: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 15 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 56: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 20 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 57: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 20 mA/cm² bis 50 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 58: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der zur elektrochemischen Oxidation eingesetzte Strom aus regenerativen Quellen stammt, insbesondere aus Biomasse, Solarthermie, Geothermie, Wasserkraft, Windkraft oder Photovoltaik.

Ausführungsform 59: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die elektrochemische Oxidation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 60 °C, vorzugsweise von 5 bis 50 °C, besonders bevorzugt von 10 bis 40°C, ganz besonders bevorzugt von 15-30°C erfolgt.

Ausführungsform 60: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Atmosphärendruck durchgeführt wird.

Ausführungsform 61: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Unterdruck durchgeführt wird.

Ausführungsform 62: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Überdruck, vorzugsweise bis zu 16 bar, besonders bevorzugt bis zu 6 bar durchgeführt wird.

5 Ausführungsform 63: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es Batch-weise durchgeführt wird.

Ausführungsform 64: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es kontinuierlich durchgeführt wird, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

10 Ausführungsform 65: Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es ohne den Zusatz von Katalysatoren, insbesondere ohne den Zusatz von Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt wird.

Ausführungsform 66: Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei neben Sauerstoff oder Luftsauerstoff keine weiteren Oxidationsmittel zugesetzt werden.

15 **[0082]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, sind aber nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung auszulegen.

Allgemeine Informationen und Methoden

20 **[0083]** Chemikalien von analytischer Qualität wurden von gängigen Anbietern (wie TCI, Aldrich und Acros) bezogen und verwendet. Der Sauerstoff wurde in 2.5 Qualität von der Firma NIPPON GASES Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland bezogen und direkt verwendet.

[0084] Als Elektrodenmaterial wurde Glaskohlenstoff (SIGRADUR® G, von HTW Hochtemperatur Werkstoffe GmbH, Thierhaupten, Deutschland) verwendet.

25 **[0085]** Hochleistungsflüssigkeitschromatographie erfolgte an einem Shimadzu HPLC-MS mit einem SIL 20A HT Autosampler, einem CTO-20AC Säulenofen, zwei LC-20AD Pumpmodulen zur Gradienten-Einstellung des Eluenten, einem Diodenarray-Detektor SPD-M20A, einem CBM-20A Systemcontroller, und einer Eurospher II 100-5 C18 Säule (150 x 4 mm, Knauer, Berlin). Eluent: Acetonitril (ACN) /Wasser/Ameisensäure (1 vol.%) (von 10% ACN auf 90% ACN in 10 min + 10 min 100% ACN). Massenspektrometrische Messungen erfolgten an einer LCMS-2020 Shimadzu, Japan. NMR-Spektrometrie von ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektren wurden bei 25 °C mit einem Bruker Avance II 400 (400 MHz, 5 mm BBFO-Kopf mit z-Gradient und ATM, SampleXPress 60 Probenwechsler, Analytische Messtechnik, Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen.

30 **[0086]** Gaschromatographische Untersuchungen wurden an einer Shimadzu GC-2025 (Shimadzu, Japan) durchgeführt, welche mit einer HP 5MS Säule (Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm, Trägergas: Wasserstoff) ausgestattet ist. GC-MS Messungen wurden an einer Shimadzu GC-2010 (Shimadzu, Japan) durchgeführt, ausgestattet mit einer HP-1 Säule (Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm, Trägergas: Helium). Zur Probenvorbereitung für die GC-Analyse, wurde eine Säulenfiltration über Kieselgel 60 M (0,04-0,063 mm, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland) durchgeführt.

35 **[0087]** Die für die Elektrolyse verwendeten ungeteilten Teflonzellen sind in der Literatur beschrieben (a) C. Gütz, B. Klöckner, S. R. Waldvogel, Org. Process Res. Dev. 2016, 20, 26-32; b) A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 971-975; Angew. Chem. 2010, 122, 983-987. (siehe SI.) Das komplette Sortiment dieser Zellen ist von der Firma IKA Screening System (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) kommerziell erhältlich. Die Dimensionen der Elektroden betragen 7 cm x 1 cm x 0,3 cm.

40 **[0088]** Die Gaseinleitung erfolgte kontrolliert über zwei Massendurchflussregler (engl. Mass Flow Controller, MFC) vom Modell 5850S der Firma Brooks Instrument B.V., Veenendaal, Niederlande. Hierbei wurde jeweils ein Regler für die Sauerstoff- und die Stickstoffleitung eingesetzt. Gesteuert wurden die Regler mittels der Software Smart DDE und Matlab R2017b. Die Volumenstromkontrolle erfolgte zusätzlich über ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät DK800 der Firma KROHNE Messtechnik GmbH, Duisburg. Für alle durchgeführten Versuche betrug der Gesamtvolumenstrom konstant 20 mL/min, was limitiert durch die verwendeten MFC's zugleich das Maximum des erreichbaren Volumenstroms darstellt. Die prozentualen Volumenströme der beiden Gase wurden anhand der MFC's und deren Software eingestellt. Die Gasflaschen wurden von folgenden Anbietern verwendet: Sauerstoff 2.5 der Firma NIPPON GASES Deutschland GmbH, Düsseldorf, und Stickstoff 4.8 der Firma Westfalen AG, Münster bzw. Stickstoff 5.0 der Firma NIPPON GASES Deutschland GmbH, Düsseldorf. Der Gasverteiler sowie die Gaseinleitungsdeckel der Elektrolysezellen sind in der Literatur beschrieben (M. Dörr, D. Waldmann, S. R. Waldvogel, GIT Labor-Fachz. 2021, 7-8, 26-28) und wurden von
 45
 50
 55 IKA (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) bezogen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1

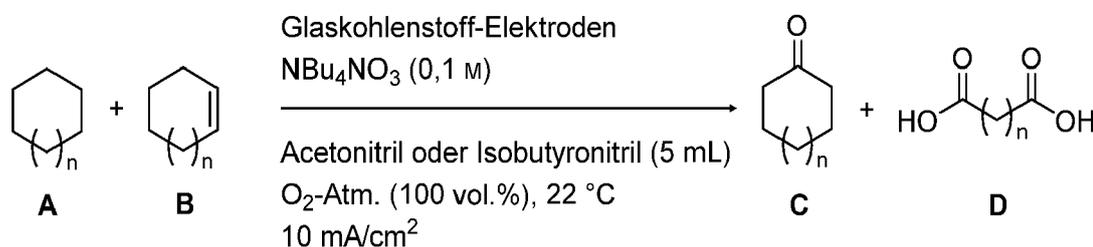
[0089] In einer ungeteilten 5 mL-Teflontopfzelle wurden das Cycloalkan (0,1 bis 0,5 mmol), das Cycloalkan (0,5 bis 0,9 mmol, kumuliert Alkan und Alken zu insgesamt 1 mmol) und Tetrabutylammoniumnitrat (0,5 Äq.) vorgelegt und in Acetonitril oder Isobutyronitril (5 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit Glaskohlenstoff-Elektroden, in einem Abstand von 0,5 cm, ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden beträgt 1,8 cm². Nachdem die Zelle in einem Edelstahlblock fixiert wurde, wurde eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² bei 22 °C durchgeführt.

[0090] Die Anwendung der Ladungsmenge bezog sich auf die theoretischen Ladungsmengen zur Oxidation beider Komponenten, abhängig von deren Verhältnis (Alkan/Alken = 0,1/0,9: 7,6 F; 0,25/0,75: 7,0 F; 0,5/0,5: 6,0 F). Nach der Elektrolyse wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol (10 mg) als interner Standard zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurden drei Tropfen entnommen und über Kieselgel 60 M filtriert (Eluent: Ethylacetat). Das Filtrat wurde in einem GC-Vial aufgefangen und gaschromatographisch untersucht. Von der verbleibenden Reaktionslösung wurde zunächst das Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschließend wurde das Leitsalz unter Verwendung von 10 mL Ethylacetat und 10 mL wässriger HCl-Lösung (0,1 M) extraktiv entfernt. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde destillativ entfernt und der Rückstand mit einer wässrigen NaOH-Lösung (1 M, 10 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit 10 mL Diethylether gewaschen. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit einer wässrigen HCl-Lösung (1 M) auf pH 1 eingestellt und aus dieser mit 2 x 10 mL Ethylacetat extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und destillativem Entfernen des Lösungsmittels, wurde die Dicarbonsäure als Produkt im Hochvakuum getrocknet.

[0091] Nach Anwendung der Ladungsmenge, werden 10 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard zur Reaktionslösung zugegeben. Es werden 3 Tropfen der Reaktionslösung für eine gaschromatographische Analyse und Quantifizierung des Produktes entnommen. Diese werden mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Es werden ca. 1,5 mL des Filtrates in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID und GC-MS auf Oxidationsprodukte untersucht wird. Die Quantifizierung erfolgte über eine vorangehende Kalibrierung des Gaschromatographen.

Beispiel 1

[0092] Gemäß AAV1 wurden die folgenden Co-Elektrolysen durchgeführt (Schema 1, Tabelle 1).



Schema 1.

Tabelle 1: Reaktionen zur Co-Elektrolyse

Substrate	Mischungsverhältnisse	Produkte	
		C: Cyclooctanon ^[d]	D: Octandisäure ^[e]
n = 3	A:B = 1:9 (10 mol% A) ^[a]	4%	40%
	A:B = 1:3 (25 mol% A) ^[b]	2%	44%
	A:B = 1:1 (50 mol% A) ^[c]	2%	45%
		C: Cyclododecanon ^[d]	D: Dodecandisäure ^[e]

(fortgesetzt)

Substrate	Mischungsverhältnisse	Produkte	
		C: Cyclooctanon ^[d]	D: Octandisäure ^[e]
n = 7	A:B = 1:9 (10 mol% A) ^[a]	27%	57%
	A:B = 1:3 (25 mol% A) ^[b]	13%	63%
	A:B = 1:1 (50 mol% A) ^[c]	9%	74%

Für n = 3 wurde Acetonitril und für n = 7 Isobutyronitril als Lösungsmittel verwendet. Kumulierte Ladungsmengen bezgl. **A** und **B**: a) 7,6 F; b) 7,0 F; c) 6,0 F. d) Bestimmung mittels externer GC-Kalibrierung (interner Standard: 1,3,5-Trimethoxybenzol). e) Isolierte Ausbeuten. Alle Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Stoffmengen des jeweiligen Eduktes.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren und unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation umfassend die Verfahrensschritte:

(a-1) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens;

(a-2) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs;

(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

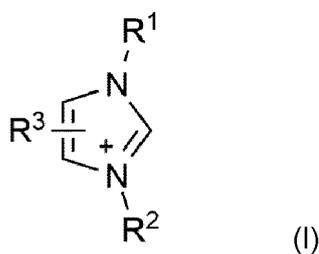
(c) elektrochemische Oxidation des in Schritt (a-1) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens und des in Schritt (a-2) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalkan monocyclisch oder bicyclisch ist, wobei vorzugsweise das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte monocyclische Cycloalkan 5 bis 12 C Atome, besonders bevorzugt 6 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert ist, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂ und/oder das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte bicyclische Cycloalkan 7 bis 18 C Atome, besonders bevorzugt 7 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff monocyclisch oder bicyclisch ist, wobei der monocyclische oder bicyclische, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff vorzugsweise 5 bis 18 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl, wobei Phenyl oder Benzyl jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ein monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff mit 6 bis

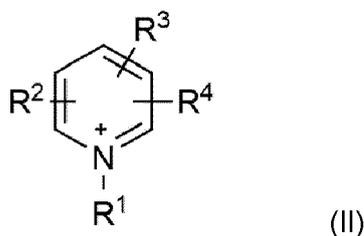
12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, ist, wobei dieser cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl.

5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Cycloalkan ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1-Phenylcyclohex-1-en, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Caren und wobei der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan.

10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als anorganisches oder organisches Nitratsalz ein Nitrat der allgemeinen Formel $[\text{Kation}^+][\text{NO}_3^-]$ vorliegt, mit $[\text{Kation}^+]$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , K^+ , Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]$ mit R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{16} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)



mit R^1 und R^2 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und R^3 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



mit R^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{18} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_{18} -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur $[\text{R}^{1a}\text{R}^{2a}\text{R}^{3a}\text{R}^{4a}\text{P}^+]$ mit R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} , R^{4a} , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{16} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium ist, ggf. in Kombination mit Wasser, wobei bei der Kombination mit Wasser der Gehalt an Wasser vorzugsweise bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei als Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium vorliegt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Nitrilen, aliphatischen Ketonen, cycloaliphatischen Ketonen, Dialkylcarbonaten, cyclischen Carbonaten, Lactonen, aliphatischen Nitroalkanen, und Dimethylsulfoxid, Estern und Ethern oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methylethylketon, 3-Pentanon, Cy-

EP 4 253 602 A1

clohexanon, Nitromethan, Nitropropan, tert.-Butylmethylether, Dimethylsulfoxid, gamma-Butyrolacton und epsilon-Caprolacton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, jeweils ggf. in Kombination mit Wasser.

- 5
9. Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das anorganische oder organische Nitratsalz in einer Menge von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Äquivalenten, bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und in einer Menge von 0,8 bis 10,0, vorzugsweise 2,5 bis 10,0, besonders bevorzugt 3,0 bis 10,0 und ganz besonders bevorzugt 5,0 bis 10,0 Äquivalenten, bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff eingesetzt wird.
- 10
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt wird, wobei vorzugsweise der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Vol.-%, am meisten bevorzugt 18 bis 22 Vol.-%, beträgt.
- 15
11. Verfahren nach Anspruch 11, wobei zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen wird, vorzugsweise durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium oder durch Rühren des Reaktionsmediums in Gegenwart der Gasatmosphäre.
- 20
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ladungsmenge mindestens 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), vorzugsweise 290 C (3 F) bis 870 C (9 F), besonders bevorzugt 330 C (3,5 F) bis 820 C (8,5 F), ganz besonders bevorzugt 380 C (4 F) bis 775 C (8 F), am meisten bevorzugt 380 C (4 F) bis 580 C (6 F), jeweils für 1 mmol an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken und unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, gesättigtem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.
- 25
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Stromdichte wenigstens 5 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.
- 30
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Elektrolysezelle eine ungeteilte Zelle ist.
- 35
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es Batch-weise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle durchgeführt wird.

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 16 4755

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2021/260679 A1 (YEDA RES & DEV [IL]) 30. Dezember 2021 (2021-12-30)	1-5, 7-15	INV. C25B3/07
A	* das ganze Dokument * -----	6	C25B3/23 C25B9/15
A	JP 2019 099861 A (AIST) 24. Juni 2019 (2019-06-24)	1-15	C25B9/17
A	* das ganze Dokument * -----		
A	CN 104 032 327 B (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC) 15. Juni 2016 (2016-06-15)	1-15	
	* das ganze Dokument * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 8. November 2022	Prüfer Ritter, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

1
EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 22 16 4755

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
 Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-11-2022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2021260679 A1	30-12-2021	AR 122696 A1 WO 2021260679 A1	28-09-2022 30-12-2021
JP 2019099861 A	24-06-2019	JP 6942346 B2 JP 2019099861 A	29-09-2021 24-06-2019
CN 104032327 B	15-06-2016	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5026461 A [0003]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **U. BAUMER.** *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, 489-495 [0003]
- **U.-ST. BÄUMER ; H. J. SCHÄFER.** *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, 1283-1292 [0003]
- **D. D. DAVIS ; D. L. SULLIVAN.** *Process for the Preparation of Dodecanedionic Acid*, 1991 [0003]
- **C. GÜTZ ; B. KLÖCKNER ; S. R. WALDVOGEL.** *Org. Process Res. Dev.*, 2016, vol. 20, 26-32 [0087]
- **A. KIRSTE ; G. SCHNAKENBURG ; F. STECKER ; A. FISCHER ; S. R. WALDVOGEL.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, vol. 49, 971-975 [0087]
- *Angew. Chem.*, 2010, vol. 122, 983-987 [0087]