

(19)



(11)

EP 4 253 603 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: **22164767.0**

(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 CYCLOALKANEN ZU
CYCLOALKANON-VERBINDUNGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwas-

serstoffen durch elektrochemische Oxidation in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

EP 4 253 603 A1

Beschreibung

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

[0002] Cycloalkanon und Cycloalkanol-Verbindungen stellen wichtige Zwischenprodukte in einer Vielzahl von industriellen Herstellungsprozessen dar. Die Oxidation von gesättigten, nichtfunktionalisierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen (und somit nichtaktivierten C-H-Bindungen) zu entsprechenden Ketonen bzw. Alkoholen bedarf besonderer Reaktionsbedingungen, um diese reaktionsträgen Stoffe selektiv in monofunktionale Folgeprodukte unter Erhalt des Ringgerüsts zu überführen.

[0003] Es gibt eine Reihe von Verfahren, die sich auf übergangsmetallkatalysierte Reaktionen und Sauerstoff oder auf den Einsatz chemischer Oxidationsmittel, wie beispielsweise Peroxide stützen. Die Verwendung von teuren Übergangsmetallen, sowie die Anwendung chemischer Oxidationsmittel führen neben erhöhten Kosten zusätzlich zu Reagenzabfällen, die teilweise aufwendig entsorgt werden müssen.

[0004] Beispielhaft sei hier die Herstellung von Polyamid 12 aus Laurinlactam genannt, die heute hauptsächlich über Cyclododecanon als Zwischenprodukt verläuft. Dieses wird zunächst mittels Luft in das Peroxid überführt. Um eine weitgehend selektive Folgereaktion zu gewährleisten, wird Boroxid eingesetzt, dass mit dem Peroxid zu Borsäureestern und Sauerstoff reagiert. Der resultierende Alkohol wird anschließend am CuCr-Katalysator zum Cyclododecanon oxidiert. Der Nachteil dieses Reaktionsweges besteht vor allem in der Verwendung von Boroxid, das mittlerweile als Stoff von besonderem Interesse diskutiert wird, da es in Verdacht steht, die Fruchtbarkeit zu beeinflussen und das Kind im Mutterleib zu schädigen.

[0005] In der Veröffentlichung von Yamanaka (J. Chem. Commun. 2000, 2209-2210) ist beschrieben, dass die anodische Oxidation von Alkanen in wässrigem Medium bei kleinen Stromdichten von $<0,1 \text{ mA/cm}^2$ zu CO_2 führt. In nicht wässrigen Medien wurde die Oxidation von Adamantan bei Spannungen $>2 \text{ V}$ und Stromdichten $<4 \text{ mA/cm}^2$ beobachtet, wobei die Aktivierung von Sauerstoff an der Kathode stattfand. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere durch eine $\text{Ir}(\text{acac})_2$ /Kohlenstofffaser-Anode die Bildungsgeschwindigkeit cycloaliphatischer Ketone (Cyclohexanon) und Stromausbeute erheblich gesteigert werden konnte. Der Sauerstoff stammt dabei aus Wasser. Organische Lösungsmittel haben einen Einfluss, so fand z.B. in Acetonitril keine Umsetzung des Cyclohexans statt.

[0006] In der Veröffentlichung von Kawamata (J. Am. Chem. Soc. 2017 (139), 7448-7551) konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Oxidation von nicht aktivierten C-H-Bindungen in funktionalisierten aliphatischen und cycloaliphatischen Spezies bei erniedrigten Potentialen möglich ist, wenn ein Mediator, wie Chinuclidin (tertiäres Amin, giftig) in Kombination mit HFIP (Hexafluorisopropanol, organschädigend, fruchtschädigend) eingesetzt wird. Als Leitsalz wurde $\text{Me}_4\text{N-BF}_4$ eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass der eingeführte Sauerstoff aus der Gasphase stammt. Eine Reaktion unter Argon fand nicht statt.

[0007] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein nachhaltiges und ressourcenschonendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe möglichst selektiv in die korrespondierenden Ketone als Hauptprodukte überführt.

[0008] Diese Aufgabe wurde durch den Gegenstand der Patentansprüche sowie der Beschreibung gelöst.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Verfahrensschritte

(a) 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) 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.

[0010] 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.

[0011] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zur elektrochemischen Oxidation Luftsauerstoff zur Einführung der Sauerstofffunktion in cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden kann. Auf den Einsatz chemischer Oxidationsmittel, wie reaktiver Peroxide, und hochpreisiger Katalysatoren mit aufwendigen Ligandensystemen kann hierbei verzichtet werden. Gleichzeitig kann der Einsatz von giftigen

und/oder potenziell kanzerogenen Reagenzien reduziert oder sogar vollständig vermieden werden. Die erarbeitete Methode stellt eine kostengünstige und umweltschonende Alternative zu bisher bestehenden Synthesen dar. Durch die einfachen und sicheren Verfahrensbedingungen können große Mengen der gewünschten Verbindungen ohne hohen Aufwand hergestellt werden. Durch die vorliegende Erfindung können auf diese Weise somit bisher kosten- und zeitintensive Prozesse wesentlich optimiert werden.

[0012] Ebenfalls überraschend wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Nutzung von elektrischem Strom zur Herstellung von Cycloalkanon-Verbindungen aus unsubstituierten Cycloalkanen unter Verwendung von Nitrat-Salzen ermöglicht, die sowohl als Leitsalz wie auch als elektrochemischer Mediator fungieren. Sofern bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Nebenprodukte anfallen, insbesondere cycloaliphatische Alkohole gleicher Ringgröße, so ist dies unproblematisch, da sie durch bereits etablierte Folgeprozesse in die entsprechenden Ketone überführt werden können.

[0013] 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.

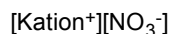
[0014] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen, die monocyclisch oder polycyclisch sind. Vorzugsweise kommen monocyclische oder bicyclische cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren monocyclische cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz.

[0015] 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. Benzyl-substituenten 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 NO₂. 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.

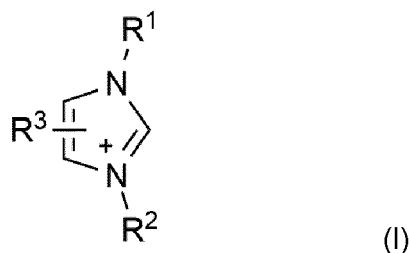
[0016] Besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren als unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe monocyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen 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.

[0017] 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.

[0018] 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

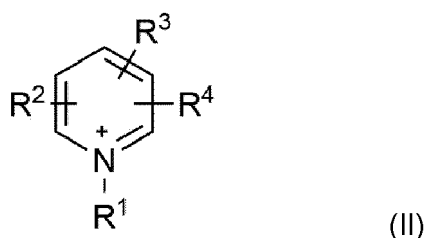


zur Anwendung, wobei das [Kation⁺] ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na⁺, K⁺, Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R¹R²R³R⁴N⁺] mit R¹, R², R³, R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)



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,

[0019] 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

[0020] Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur $[R^{1a}R^{2a}R^{3a}R^{4a}P^+]$ 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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 $[R^{1a}R^{2a}R^{3a}R^{4a}P^+][NO_3^-]$, wobei ein organisches Ammoniumnitratsalz der Zusammensetzung $[R^1R^2R^3R^4N^+][NO_3^-]$ besonders bevorzugt ist.

[0024] 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.

[0025] Am meisten bevorzugt kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren als organisches Nitratsalz Tetra-n-butylammonium-nitrat oder Methyltri-n-octylammoniumnitrat zur Anwendung.

[0026] 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.

[0027] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wird der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff oder 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 die jeweils andere dieser beiden Komponenten dazugegeben. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz vorgelegt und dann mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt. Weiterhin ist es auch möglich, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] Ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form.

[0035] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril, ggf. in Kombination mit Wasser.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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, jeweils bezogen auf die Menge an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff eingesetzt. 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.

[0043] Hierzu wird vorteilhafterweise in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt.

[0044] 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.-%.

[0045] 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.

[0046] Ganz besonders bevorzugt ist die Gasatmosphäre Luft.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] Vorzugsweise beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium beträgt, besonders bevorzugt mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium.

[0050] Ebenfalls bevorzugt beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 10 mmol/L Reaktionsmedium.

[0051] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch elektrochemische Oxidation 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.

[0052] Mitunter ist es vorteilhaft, zur Vermeidung unerwünschter chemischer Reaktionen Kathodenraum und Anodenraum voneinander zu trennen und den Ladungsaustausch zwischen Anoden- und Kathodenraum nur durch ein poröses Diaphragma - häufig ein Ionenaustauscherharz - stattfinden zu lassen.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] Des Weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren Batch-weise oder kontinuierlich durchgeführt, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

[0057] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Ladungsmenge von 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), besonders bevorzugt 320 C bis 820 C, ganz besonders bevorzugt 350 C bis 800 C, noch weiter bevorzugt 380 C bis 775 C, am meisten bevorzugt 380 C bis 450 C, jeweils bezogen auf 1 mmol an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt.

[0058] Vorzugsweise erfolgt die elektrochemische Oxidation in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei konstanter Stromstärke.

[0059] Die Stromdichte, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise wenigstens 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.

[0060] 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.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] Ebenfalls bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren unter Atmosphärendruck durchgeführt werden.

[0064] 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.

[0065] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind nachfolgende Ausführungsformen:

Ausführungsform 1: Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Verfahrensschritte

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

(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

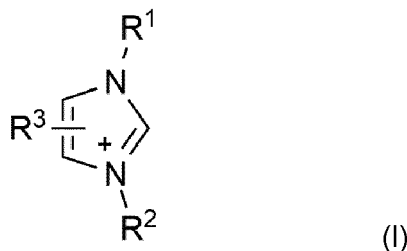
(c) elektrochemische Oxidation des in Schritt (a) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem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

Ausführungsform 2: Verfahren nach Ausführungsform 1, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff monocyclisch oder polycyclisch ist, vorzugsweise monocyclisch oder bicyclisch ist, besonders bevorzugt monocyclisch ist.

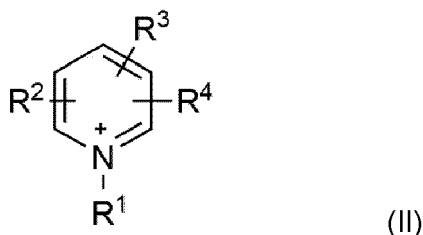
Ausführungsform 3: Verfahren nach Ausführungsform 2, wobei der monocyclische oder polycyclische, vorzugsweise monocyclische oder bicyclische, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff 5 bis 18 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 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 4: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ein monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff mit 6-12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8-12 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 8-12 Kohlenstoffatomen im Ring, wobei dieser cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder einfach oder zweifach oder dreifach substituiert sind mit Methyl. Ausführungsform 5: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert und 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 6: 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)



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, Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



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 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 7: Verfahren nach Ausführungsform 6, 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 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 8: Verfahren nach Ausführungsform 6 oder 7, 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 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 9: Verfahren nach einer der Ausführungsform 6 bis 8, 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. Ausführungsform 10: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff oder das anorganische oder organische Nitratsalz vorgelegt und mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht wird, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt wird, und dann die jeweils andere dieser beiden Komponenten dazugegeben wird.

Ausführungsform 11: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei 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 12: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei 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 13: 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 14: Verfahren nach Ausführungsform 13, 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 15: Verfahren nach Ausführungsform 13 oder 14, 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 16: Verfahren nach Ausführungsform 15, wobei als Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium vorliegt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methyl ethylketon, 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 17: Verfahren nach Ausführungsform 16, 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 18: Verfahren nach Ausführungsform 16 oder 17, wobei das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form ist.

Ausführungsform 19: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Reaktionsmedium eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten aufweist.

Ausführungsform 20: Verfahren gemäß Ausführungsform 19, 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 21: Verfahren gemäß Ausführungsform 19 oder 20, 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 22: 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 23: Verfahren gemäß Ausführungsform 22, wobei das Reaktionsmedium Wasser aufweist.

Ausführungsform 24: Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 19 bis 23, 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 25: 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, jeweils bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.

Ausführungsform 26: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt wird.

Ausführungsform 27: 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 28: 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 Vol.-% beträgt. Ausführungsform 29: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Gasatmosphäre Luft ist.

Ausführungsform 30: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen wird.

Ausführungsform 31: Verfahren nach Ausführungsform 30, wobei der Gasaustausch durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium erfolgt. Ausführungsform 32: Verfahren nach Ausführungsform 30 oder 31, wobei der Gasaustausch durch Rühren der flüssigen Phase in Gegenwart der Gasatmosphäre erfolgt.

Ausführungsform 33: Verfahren nach Ausführungsform 32, wobei das Rühren zur Steuerung der elektrochemischen Oxidation verwendet wird.

Ausführungsform 34: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium beträgt.

Ausführungsform 35: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium beträgt.

Ausführungsform 36: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Elektrolysezelle eine ungeteilte Elektrolysezelle ist.

Ausführungsform 37: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die ungeteilte Elektrolysezelle eine Glaskohlenstoff-Anode, eine Graphit-Anode oder eine BDD-Anode, vorzugsweise eine Glaskohlenstoff-Anode aufweist. Ausführungsform 38: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die ungeteilte Elektrolysezelle eine Glaskohlenstoff-Kathode, eine Graphit-Kathode oder eine BDD-Kathode, vorzugsweise eine Glaskohlenstoff-Kathode aufweist.

Ausführungsform 39: 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 40: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Ladungsmenge 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), vorzugsweise 320 C bis 820 C, besonders bevorzugt 350 C bis 800, ganz besonders bevorzugt 380 C bis 775 C, am meisten bevorzugt 380 C bis 450 C, jeweils für 1 mmol an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs.

Ausführungsform 41: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die elektrochemische Oxidation bei konstanter Stromstärke erfolgt.

Ausführungsform 42: 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 43: 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 44: 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 45: 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 46: 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 47: 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 48: 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 49: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Atmosphärendruck durchgeführt wird.

Ausführungsform 50: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Unterdruck durchgeführt wird.

Ausführungsform 51: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Überdruck, vorzugsweise bis zu 16 bar, besonders bevorzugt bis zu 6 bar durchgeführt wird.

Ausführungsform 52: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es Batch-weise durchgeführt wird.

Ausführungsform 53: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es kontinuierlich durchgeführt wird, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

Ausführungsform 54: Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es ohne den Zusatz von Katalysatoren, insbesondere ohne den Zusatz von Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt wird.

Ausführungsform 55: Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei neben Sauerstoff oder Luftsauerstoff keine weiteren Oxidationsmittel zugesetzt werden.

[0066] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, sind aber nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung auszulegen.

Allgemeine Informationen und Methoden

[0067] 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.

[0068] Als Elektrodenmaterial wurde Glaskohlenstoff (SIGRADUR® G, von HTW Hochtemperatur Werkstoffe GmbH, Thierhaupten, Deutschland) verwendet.

[0069] 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/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.

[0070] 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.

[0071] 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 mit Edelstahlblock ist auch als IKA Screening System (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) kommerziell erhältlich. Die Dimensionen der Elektroden betrugen 3 cm x 1 cm x 0,3 cm.

[0072] 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. Die Apparatur wurde hierzu mit einem Gasverteiler inklusive -adapter sowie einem Teflondeckel für die Elektrolysezellen ausgerüstet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1

[0073] In einer ungeteilten Elektrolysezelle (100 mL-Dreihalsrundkolben, NS29 Teflonstopfen mit Elektrodenhaltern, Magnetrührstäbchen) wurden das Cycloalkan (5,0 mmol) und Tetrabutylammoniumnitrat (0,5 Äq.) vorgelegt und in Acetonitril (25 mL) gelöst. Die Zelle war mit Glaskohlenstoff-Elektroden (3 cm x 1 cm x 0,3 cm), in einem Abstand von 0,5 cm, ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden betrug 1,3 cm². Über eine NS14,5 Kernolive wurde ggf. Sauerstoff in den Gasraum des Reaktionsgefäßes eingeleitet. Es wurde eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² bei 20 bis 30 °C durchgeführt.

[0074] Nach der Anwendung einer Ladungsmenge von 4 bis 5 F (1930 C bis 2412 C) bezüglich des Cycloalkans wurde das Lösungsmittel zusammen mit dem nicht umgesetzten Anteil Cycloalkan unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit Cyclohexan und Wasser (je 20 mL) aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde aus der wässrigen Phase mit Cyclohexan (20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Produkt verblieb als Rückstand dieser Destillation.

Beispiel 1:

[0075] Herstellung von Cyclohexanon:

Gemäß AAV1 wurde Cyclohexan (0,421 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst und bei 25 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 5 F elektrolysiert. Nach der Aufarbeitung gemäß AAV1 wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 6%, 30 mg, 0,31 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2,36-2,32 (m, 4H), 1,90-1,84 (m, 4H), 1,75-1,70 (m, 2H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. Für die Ausbeutermittlung wurden vorhandene Lösungsmittelsignale über Integralverhältnisse rausgerechnet.

Beispiel 2:**[0076]** Herstellung von Cycloheptanon:

Gemäß AAV1 wurde Cycloheptan (0,491 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst und bei 21 °C unter Umgebungsluft-Atmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 4 F elektrolysiert. Elektrodeneintauchfläche: 1,5 cm². Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 10:0 bis 7:3) aufgereinigt. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 20%, 0,112 g, 1,00 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2,49-2,47 (m, 4H), 1,69-1,64 (m, 8H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Beispiel 3:**[0077]** Herstellung von Cyclooctanon:

Gemäß AAV1 wurde Cyclooctan (0,561 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst und bei 30 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 4 F elektrolysiert. Nach der Aufarbeitung gemäß AAV1 wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 42%, 0,261 g, 2,07 mmol). R_f (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 7:3): 0,66; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2,39-2,36 (m, 4H), 1,87-1,81 (m, 4H), 1,54-1,48 (m, 4H), 1,36-1,32 (m, 2H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Beispiel 4:**[0078]** Herstellung von Cyclodecanon:

Gemäß AAV1 wurde Cyclodecan (0,701 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst und bei 30 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 5 F elektrolysiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (CH/EE = 10:0 bis 9:1) aufgereinigt. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 12%, 90 mg, 0,59 mmol). R_f (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 95:5): 0,28; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2,49-2,45 (m, 4H), 1,85-1,76 (m, 4H), 1,47-1,43 (m, 4H), 1,32-1,29 (m, 6H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. Für die Ausbeuteermittlung wurden vorhandene Lösungsmittelsignale über Integralverhältnisse rausgerechnet.

Beispiel 5:**[0079]** Herstellung von Cyclododecanon:

Gemäß AAV1 wurde Cyclododecan (0,842 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Isobutyronitril (25 mL) gelöst und bei 27 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 4 F elektrolysiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 10:0 bis 9:1) aufgereinigt. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 21%, 0,194 g, 1,06 mmol). R_f (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 9:1): 0,48; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2,47-2,44 (m, 4H), 1,72-1,69 (m, 4H), 1,31-1,26 (m, 14H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Beispiel 6:

[0080] Im Folgenden wurden diverse Parameter der elektrochemischen Oxidation variiert, um deren Einfluss zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden jeweils für die elektrochemische Oxidation von Cyclooctan zu Cyclooctanon durchgeführt.

[0081] Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2a:

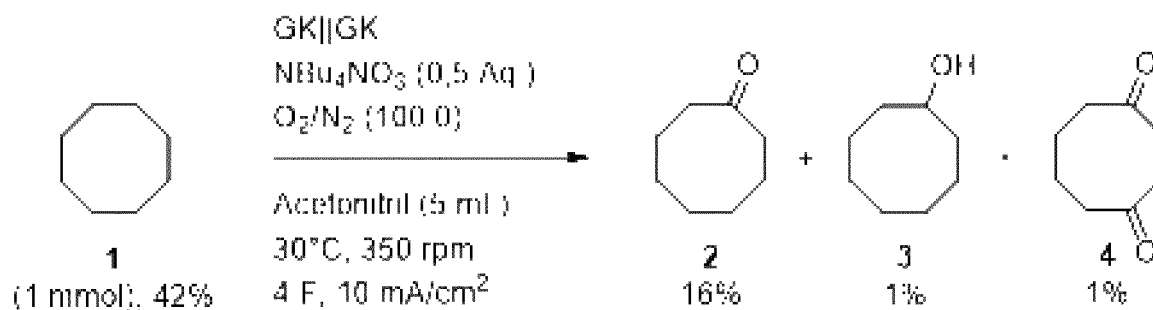
Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten 5 mL-PTFE-Zelle durchgeführt. Hierzu wurde das Leitsalz (0,2 bis 1,0 Äq.) und das Substrat (Cyclooctan, 0,5-2,5 mmol) in der Zelle vorgelegt und im Lösungsmittel (5 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit einer Glaskohlenstoffanode und -kathode bestückt, die einen Abstand von 0,5 cm aufwiesen (Elektrodenabstand: 7 cm x 1 cm x 0,3 cm, Eintauchfläche 1,8 cm²). Die Zellen wurden in einem beheizbaren/kühlbaren Edelstahlblock fixiert und über einen Adapter mit dem zu untersuchenden Gasgemisch (100 Vol.% O₂ bis 0 Vol.% O₂) versorgt. Die Elektrolyse erfolgte mit konstanter Stromstärke, wobei die Stromdichten (5-60 mA/cm²), Temperaturen (5-50 °C), Rührgeschwindigkeiten (100-600 rpm) und Ladungsmengen (4-8 F) variiert wurden. Nach Anwendung der Ladungsmenge, wurden 2 Tropfen der Reaktionslösung für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Anschließend wird 1,3,5-Trimethoxybenzol als NMR-Standard (1 Äq.) zur Lösung zugegeben und das Lösungsmittel destillativ entfernt (45 °C, 200 mbar). Die Ausbeuteermittlung des Cycloalkanonproduktes erfolgte über ¹H-NMR-Analytik.

[0082] Für die GC-Analyse: 2 Tropfen der Reaktionslösung wurden mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Es wurden ca. 1,5 mL des Filtrates in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID und GC-MS auf Oxidationsprodukte untersucht wurde.

[0083] Allgemeine **Arbeitsvorschrift AAV2b**:

Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten 5 mL-PTFE-Zelle durchgeführt. Hierzu wurde das Leitsalz (0,2-1,0 Äq.) und das Substrat (Cyclooctan, 0,5-2,5 mmol) in der Zelle vorgelegt und im Lösungsmittel (5 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit einer Glaskohlenstoffanode und -kathode bestückt, die einen Abstand von 0,5 cm aufwiesen (Elektrodenabstand: 7 cm x 1 cm x 0,3 cm, Eintauchfläche 1,8 cm²). Die Zellen wurden in einem beheizbaren/kühlbaren Edelstahlblock fixiert und über einen Adapter mit dem zu untersuchenden Gasgemisch (100 Vol. % O₂ bis 0 Vol. % O₂) versorgt. Die Elektrolyse erfolgte mit konstanter Stromstärke, wobei die Stromdichten (5-60 mA/cm²), Temperaturen (5-50 °C), Rührgeschwindigkeiten (100-600 rpm) und Ladungsmengen (4-8 F) variierten. Nach Anwendung der Ladungsmenge, wurden 10 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurden 3 Tropfen der Reaktionslösung für eine gaschromatographische Analyse und Quantifizierung des Produktes entnommen. Diese wurden mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Es wurden ca. 1,5 mL des Filtrates in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID und GC-MS auf Oxidationsprodukte untersucht wurde. Die Quantifizierung erfolgte über eine vorangehende Kalibrierung des Gaschromatographen.

[0084] Die in nachstehendem Schema 1 gezeigten Ergebnisse wurden unter Anwendung der vorstehend beschriebenen AAV2a erhalten:



Schema 1.

[0085] Nachfolgend sind weitere beispielhafte Untersuchungen wiedergegeben, gruppiert nach den jeweils veränderten Parametern:

- Ladungsmenge (F bezüglich Cyclooctan 1)
- Stromdichte (mA/cm²)
- O₂/N₂-Verhältnis
- Äquivalente (bezüglich Cyclooctan 1/Nitratsalz)
- Rührgeschwindigkeit (rpm)
- Temperatur (°C)
- Nitratsalz als Mediator/Leitsalz
- Reaktionsmedium
- Elektrodenmaterial
- Kationenvariation der Nitratsalze

[0086] Die Versuche wurden dabei, wenn nicht anders angegeben, mindestens zweimal durchgeführt und ein Mittelwert mit Standardabweichung bestimmt. Die Kennzeichnungen der Verbindungen 1, 2, 3 und 4 entsprechen den Kennzeichnungen in Schema 1.

Beispiel 6a - Ladungsmenge

[0087] Die Ladungsmenge wurde in einem Bereich von 4 F bis 8 F (entspricht 386 C bis 772 C für 1 mmol Substrat Cyclooctan 1) untersucht.

Tabelle 1: Untersuchung verschiedener Ladungsmengen.

Beispiel-Nr.	Ladungsmenge / F	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-02	8	32 ± 7	15 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-03	6	32 ± 6	16 ± 2	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-01	4	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 100% O ₂ -Atm., 10 mA/cm ² .					

[0088] Im untersuchten Ladungsmengenbereich zeigte sich keine Änderung in Bezug auf Produkt- und Nebenproduktbildung. Wegen der kürzeren Elektrolysedauer wurde daher mit 4 F fortgefahren.

Beispiel 6b - Stromdichte:

[0089] Die Stromdichte wurde im Bereich 5 mA/cm² bis 60 mA/cm² variiert.

[0090] Die Elektrodenfläche in der Elektrolytlösung betrug 1,8 cm².

Tabelle 2: Untersuchung verschiedener Stromdichten.

Beispiel- Nr.	Stromdichte / mA/cm ²	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-04	60	54 ± 12	9 ± 0	8 ± 2	0 ± 0
6-AAV2a-05	30	34 ± 11	18 ± 2	2 ± 1	1 ± 0
6-AAV2a-06	20	48 ± 0	19 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-01	10	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-07	5	35 ± 13	7 ± 0	1 ± 0	0 ± 0
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 100% O ₂ -Atm., 4 F.					

[0091] Unter Anwendung von 60 mA/cm² erkennt man eine deutliche Ausbeuteverringering an **2**. In einem vergleichbaren Ausmaß bildet sich dagegen Cyclooctanol **3**.

[0092] Es wurde mit 20 mA/cm² fortgefahren und verschiedene atmosphärische O₂-Gehalte untersucht.

Beispiel 6c - O₂/N₂-Verhältnis bei 20 mA/cm²

[0093] Zunächst wurden grobe O₂/N₂-Verhältnisse bei 20 mA/cm² betrachtet (100:0, 20:80, 0:100). Das Verhältnis 20:80 wurde auf Grund der Vergleichbarkeit zur Luftzusammensetzung gewählt.

Tabelle 3: Untersuchung verschiedener O₂/N₂-Verhältnis bei 20 mA/cm².

Beispiel-Nr.	O ₂ /N ₂ -Verhältnis	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-06	100:0	48 ± 0	19 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-08	20:80	22 ± 2	5 ± 1	5 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-09	0:100	-	0 ± 0	Spuren	-
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 4 F, 20 mA/cm ² .					

[0094] Unter reiner Stickstoffatmosphäre (Verhältnis 0:100) wurde keine Produktbildung beobachtet. Daher sind auch keine quantitativen Aussagen zum nicht umgesetzten Substratanteil oder zu den Nebenprodukten möglich. Im Gaschromatogramm wurden jedoch Spuren an Cyclooctanol **3** nachgewiesen. Um einen Vergleich der O₂-Gehalte mit der anfänglichen Standardstromdichte 10 mA/cm² ziehen zu können, wurden diese unter kleineren Abstufungen bei der genannten Stromdichte wiederholt.

Beispiel 6d - O₂/N₂-Verhältnis bei 10 mA/cm²

[0095] Neben den in der Tabelle gezeigten Abstufungen, wurden auch Versuche ohne Gaszufuhr unter Umgebungsbedingungen durchgeführt (gekennzeichnet als "Luft").

Tabelle 3: Untersuchung verschiedener O₂/N₂-Verhältnisse bei 10 mA/cm².

Beispiel-Nr.	O ₂ /N ₂ -Verhältnis	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-01	100:0	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-10	50:50	35 ± 4	15 ± 3	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-11	35:65	55 ± 3	9 ± 1	2 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-12	Luft (ca. 21:78)	27 ± 14	23 ± 5	2 ± 0	3 ± 1
6-AAV2a-13	20:80	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-14	10:90	29 ± 4	7 ± 0	3 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-15	5:95	40 ± 8	6 ± 0	3 ± 0	0 ± 0
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0096] In den vorstehenden Untersuchungen war der Umsatz an Edukt **1**, sowie die Bildung des Produktes **2** bei einem Sauerstoffanteil von 20 Vol.% und einer Stromdichte von 10 mA/cm² am höchsten. Des Weiteren war die Bildung an Cyclooctanol **3** bei geringem O₂-Anteil leicht erhöht.

[0097] Auf Grund der höheren Ausbeute an Cyclooctanon **2** und des verbesserten Sicherheitsaspektes durch den höheren Stickstoffanteil, wurden diese Bedingungen in den nachstehenden Umsetzungen als Vergleichsbedingungen gewählt (Schema 2), und die weiteren Parameter ausgehend von diesen Bedingungen verändert.

Beispiel 6e - Stoffmenge und Mediatoräquivalente

[0098] Zur Untersuchung verschiedener Substrat- und Mediatorkonzentrationen im Lösungsmittel (Acetonitril, 5 mL) wurden die Substratstoffmenge sowie die Äquivalente an Leitsalz / Mediator variiert.

Tabelle 5: Untersuchung verschiedener Stoffmengen und Nitrat-Äquivalente.

Beispiel-Nr.	Stoffmenge (1) / mmol	Äquivalente (1 : NO ₃ ⁻)	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-16	0,5	1:0,5	21 ± 2	30 ± 1	2 ± 0	4 ± 0
6-AAV2a-17	0,5	1:1,0	18 ± 2	30 ± 1	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-18	1,0	1:0,2	20 ± 2	26 ± 2	2 ± 0	4 ± 1
6-AAV2a-13	1,0	1:0,5	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-19	1,0	1:1,0	10 ± 1	27 ± 1	1 ± 0	4 ± 1
6-AAV2a-20	2,5	1:0,2	11 ± 3	23 ± 0	1 ± 0	4 ± 0

EP 4 253 603 A1

(fortgesetzt)

Beispiel-Nr.	Stoffmenge (1) / mmol	Äquivalente (1 : NO ₃ ⁻)	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-21	2,5	1:0,5	11 ± 2	22 ± 0	1 ± 0	4 ± 0
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ , Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 20% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .						

[0099] Grundsätzlich war der Umsatz des Eduktes **1** zum Produkt **2** bei geringeren Substratstoffmengen (≤ 1 mmol, entspricht hier 0,2 mol/L) etwas besser als bei höheren Stoffmengen. Bei der Variation der Mediatorkonzentration, im Verhältnis zum Substrat, ober- und unterhalb von 0,5 Äquivalenten, weichen die Ausbeuten an **2** nur unwesentlich voneinander ab, sodass hieraus angenommen werden kann, dass die Sauerstoffquelle für die Oxo-Funktionalisierung beim molekularen, gelösten Sauerstoff liegt.

Beispiel 6f - Rührgeschwindigkeit

[0100] Da die Sauerstoffquelle für die Keton-Synthese aus der Atmosphäre stammt, wird ein erheblicher Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf erwartet.

Tabelle 4: Untersuchung verschiedener Rührgeschwindigkeiten

Beispiel-Nr.	Rührgeschwindigkeit / rpm	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-22	600	30 ± 1	7 ± 1	1 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-23	500	26 ± 4	8 ± 0	2 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-13	350	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-24	200	28 ± 3	17 ± 1	2 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-25	100	29 ± 4	8 ± 0	4 ± 0	0 ± 0
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 20% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0101] Die Ergebnisse in Tabelle 6 verdeutlichen ein Maximum im Bereich um 350 rpm. Jedoch ist der Einfluss der Drehzahl abhängig von der Rührer- und Zellgeometrie und sollte daher nicht als feststehender Wert betrachtet werden.

Beispiel 6g - Temperatur

[0102] Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf Heizblock- bzw. Kryostattemperaturen. Die Elektrolytlösungen wurden für ca. eine halbe Stunde vor Beginn der Elektrolyse bei 5 °C und 50 °C gerührt.

Tabelle 5: Untersuchung verschiedener Temperaturen.

Beispiel-Nr.	Temperatur / °C	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-26	50	9 ± 1	27 ± 2	1 ± 0	7 ± 1
6-AAV2a-13	30	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-27	5	17 ± 1	27 ± 2	1 ± 0	4 ± 1
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 350 rpm, 20% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0103] In Bezug auf die Produktbildung lässt sich, bei höheren und geringeren Temperaturen als 30 °C, ein Rückgang der Ausbeute in geringem Maße erkennen. Die Reaktion scheint demnach nur geringfügig temperaturabhängig zu sein. Bei höheren Temperaturen lässt sich zudem ein geringerer Anteil an unumgesetzten Substrat nachweisen, was vermutlich auf dessen Flüchtigkeit und das offene System der Elektrolysezellen zurückzuführen ist.

Beispiel 6h - Leitsalz/Mediator

[0104] Um zu untersuchen, ob Nitrat als Anion des Leitsalzes auch eine Mediatorwirkung auf die Reaktion hat, wurde das standardmäßige Tetrabutylammoniumnitrat mit anderen gängigen Leitsalzen verglichen. Die kationische Komponente wurde hierbei gleich belassen. Die vom Standard abweichenden Leitsalze wurden jeweils nur einmal in einer Elektrolyse getestet, weswegen hier kein Mittelwert erhoben wurde.

Tabelle 6: Untersuchung verschiedener Leitsalze.

Beispiel- Nr.	Leitsalz	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-13	NBu ₄ NO ₃	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-28	NBu ₄ BF ₄	57	3	2	1
6-AAV2a-29	NBu ₄ PF ₆	50	3	2	1
6-AAV2a-30	NBu ₄ ClO ₄	28	4	3	1
Konst.: GK GK, Leitsalz (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 20% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0105] Anhand der Ergebnisse in Tabelle 8 verdeutlicht sich die Abhängigkeit der Reaktion vom Nitrat-Anion. Das Produkt 2 bildet sich bei anderen Leitsalz-Anionen in nur sehr geringem Maße.

Beispiel 6i - Lösungsmittel

[0106]

Tabelle 7: Untersuchung verschiedener Lösungsmittel.

Beispiel-Nr.	Lösungsmittel (5 mL)	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-13	Acetonitril	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-31	Isobutyronitril	23 ± 1	24 ± 1	1 ± 0	3 ± 0
6-AAV2a-32	Aceton	41 ± 4	29 ± 1	2 ± 0	4 ± 1
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), 30 °C, 350 rpm, 20% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0107] Die Reaktion lief in den angegebenen Lösungsmitteln vergleichbar gut ab. In Aceton ist zudem ein höherer Anteil an nicht umgesetzten Substrat verblieben.

[0108] Die Reaktion wurde auch in 3-Pentanon durchgeführt, jedoch konnte durch die Überlagerung der Lösungsmittelsignale mit den Produktsignalen keine ¹H-NMR-Ausbeute bestimmt werden. Die gaschromatographische Analyse allerdings bestätigt auch hierbei eine selektive Bildung des Produktes 2.

[0109] Da im Vorfeld eine bessere O₂-Löslichkeit in Isobutyronitril, im Vergleich zu Acetonitril, vermutet wurde, wurde ebenfalls ein Vergleich unter 100%iger O₂-Atmosphäre aufgestellt (Tabelle 10).

Tabelle 8: Untersuchung verschiedener Lösungsmittel bei 100 vol.% O₂.

Beispiel-Nr.	Lösungsmittel (5 mL)	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-01	Acetonitril	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-33	Isobutyronitril	58 ± 3	19 ± 2	1 ± 0	2 ± 0
6-AAV2b-36	Nitropropan	30	17	2	2
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), 30 °C, 350 rpm, 100% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0110] Die Ergebnisse bei Verwendung von Acetonitril und Isobutyronitril sind vergleichbar. Eine deutliche Steigerung der Ausbeute von **2** mittels Isobutyronitril, konnte zwar nicht erreicht werden. Dafür ist der Anteil nicht umgesetztes **1** signifikant höher, was als Vorteil bewertet wird. Die Reaktion in Nitropropan wurde nachträglich bei 100% O₂-Atm. durchgeführt und belegt, dass auch nitrierte Alkane als Lösungsmittel dienen können.

Beispiel 6j - Elektrodenmaterial

[0111] Es wurden Elektrolysen an verschiedenen Kohlenstoff-basierten Elektrodenmaterialien durchgeführt. Die vom Standard GK-abweichenden Elektrodenmaterialien wurden jeweils nur einmal in einer Elektrolyse getestet, weswegen hier kein Mittelwert erhoben wurde.

Tabelle 9: Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien.

Beispiel-Nr.	Anode Kathode	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (¹ H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-13	GK GK	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-34	BDD BDD	18	20	2	3
6-AAV2a-35	Graphit Graphit	23	15	1	2
Konst.: NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), Acetonitril, 1 (1 mmol), 30 °C, 350 rpm, 20% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0112] An allen angewendeten Elektrodenmaterialien findet die Reaktion statt und es kommt zur Bildung des Produktes **2**. An Graphitelektroden wird eine geringe Ablösung des Elektrodenmaterials in Form von schwarzen Partikeln nach der Elektrolyse beobachtet, was auf deren geringere Stabilität zurückzuführen ist.

Beispiel 6k - Kationenvariation des Leitsalzes/Mediators

[0113] Es wurden verschiedene Kationen untersucht, welche vom standardmäßigen Tetrabutylammonium abweichen. Es wurden verwendet:

- Hexadecyltrimethylammoniumnitrat ([C₁₉H₄₂N][NO₃])
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat ([C₈H₁₅N₂][NO₃])
- Methyltrioctylammoniumnitrat ([C₂₅H₅₄N][NO₃])
- Tetrabutylphosphoniumnitrat (PBu₄NO₃)

[0114] Die anionische Nitrat-Komponente wurde hierbei gleich belassen. Die vom Standard abweichenden Leitsalze wurden jeweils nur einmal in einer Elektrolyse getestet, weswegen hier kein Mittelwert erhoben wurde.

Tabelle 12: Untersuchung verschiedener Kationen.

Beispiel-Nr.	Leitsalz	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (GC-Ausbeute)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2b-37	[C ₁₉ H ₄₂ N][NO ₃]	14	21	1	3
6-AAV2b-38	[C ₈ H ₁₅ N ₂][NO ₃]	0	17	0	8
6-AAV2b-39	[C ₂₅ H ₅₄ N][NO ₃]	7	28	0	4
6-AAV2b-40	PBu ₄ NO ₃	0	20	0	7
Konst.: GK GK, Leitsalz (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 100% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .					

[0115] Es ist zu erkennen, dass die Oxidation des Cycloalkans zum Keton v.a. durch das Nitrat als Anionen-Komponente funktioniert (vergleiche Beispiel 6h). Langkettige Alkylreste an den Ammoniumkationen führen zu etwas höheren Ausbeuten im Vergleich zum Tetrabutylammonium-Kation unter denselben Bedingungen. Die Reaktion funktioniert auch mit *N*-alkylierten Stickstoffheteroaromaten als Kationen, wie auch mit Tetraalkylphosphonium-Kationen.

Beispiel 6l:

[0116] Sauerstofflöslichkeit in Acetonitril / NBu₄NO₃ bei 25°C und Normaldruck:

Tabelle 13: Gelöst-Sauerstoffkonzentration in MeCN/NBu₄NO₃ in Abhängigkeit vom atmosphärischen Sauerstoffgehalt.

Atm. (vol.% O ₂)	c(O ₂) / (mmol/L)
Luft	2,4 ± 0,1
0	0,171 ± 0,004
5	1,16 ± 0,05
10	1,57 ± 0,07
20	2,5 ± 0,1
35	3,9 ± 0,2
50	5,1 ± 0,3
100	9,5 ± 0,4

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3:

[0117] In einer ungeteilten 25 mL-Becherglaszelle mit Gaseinleitungsaufsatz wurden das Cycloalkan (5,0 mmol) und Tetrabutylammoniumnitrat (0,5 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit Glaskohlenstoff-Elektroden (7 cm x 1 cm x 0,3 cm), in einem Abstand von 0,5 bis 1,0 cm, ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden betrug 1,3 cm². Es wurde eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² bei 20-30 °C durchgeführt. Nach der Anwendung einer Ladungsmenge von 4 F bezüglich des Cycloalkans wurde das Lösungsmittel zusammen mit dem nicht umgesetzten Anteil Cycloalkan unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit Cyclohexan und Wasser (je 20 mL) aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde aus der wässrigen Phase mit Cyclohexan (20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Produkt verblieb als Rückstand dieser Destillation.

[0118] Alternative Quantifizierung: Nach Anwendung der Ladungsmenge, wurden ca. 50 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurden 3 Tropfen der Reaktionslösung für eine gaschromatographische Analyse und Quantifizierung des Produktes entnommen. Diese wurden mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Es wurden ca. 1,5 mL des Filtrates in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID und GC-MS auf Oxidationsprodukte untersucht wurde. Die Quantifizierung erfolgte über eine vorangehende Kalibrierung des Gaschromatographen.

Beispiel 7:

[0119] Im Nachfolgenden wurde der Einfluss des Elektrodenabstandes untersucht.

Tabelle 14: Untersuchung verschiedener Elektrodenabstände.

Beispiel-Nr.	Elektrodenabstand / cm	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / %
7-AAV3-01	0,5	k.A.	31 ^[a]
7-AAV3-02	1,0	49	16 ^[b]
Konst.: GK GK, NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 1 (5 mmol), Acetonitril (25 mL), 20-30 °C, 400 rpm, 100% O ₂ -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² . [a] Isolierte Ausbeute. [b] GC-Ausbeute.			

[0120] Anhand der Beispiele in Tabelle 14 erkennt man, dass der Umsatz des Startmaterials zum Produkt 2 mit geringerem Elektrodenabstand besser verläuft.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Verfahrensschritte

(a) 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) 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.

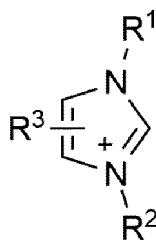
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff monocyclisch oder polycyclisch ist, vorzugsweise monocyclisch oder bicyclisch ist, besonders bevorzugt monocyclisch ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der monocyclische oder polycyclische, vorzugsweise 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.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ein monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff mit 6-12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8-12 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.

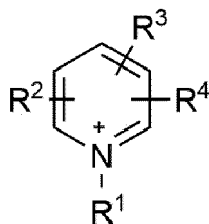
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, besonders bevorzugt Cyclododecan ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, 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)



(I)

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, Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



(II)

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 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.

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, 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.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, 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, jeweils bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.
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.
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.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ladungsmenge mindestens 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), vorzugsweise 320 C bis 820 C, besonders bevorzugt 350 C bis 800 C, ganz besonders bevorzugt 380 C bis 775 C, am meisten bevorzugt 380 C bis 450 C, jeweils für 1 mmol an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs.
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.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es in ungeteilter Zelle durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es Batch-weise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle, durchgeführt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 16 4767

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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) * das ganze Dokument * -----	1-5, 7, 8, 10, 12, 14, 15	INV. C25B3/07 C25B3/23 C25B9/15 C25B9/17
X	JP 2019 099861 A (AIST) 24. Juni 2019 (2019-06-24) * das ganze Dokument * -----	1-5, 7, 9, 10, 12, 14, 15	
X	CN 104 032 327 B (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC) 15. Juni 2016 (2016-06-15) * das ganze Dokument * -----	1-15	
			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 X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 22 16 4767

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	28-09-2022
		WO 2021260679 A1	30-12-2021
JP 2019099861 A	24-06-2019	JP 6942346 B2	29-09-2021
		JP 2019099861 A	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 Nicht-Patentliteratur

- **YAMANAKA.** *J. Chem. Commun.*, 2000, 2209-2210 [0005]
- **KAWAMATA.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, 7448-7551 [0006]
- **C. GÜTZ ; B. KLÖCKNER ; S. R. WALDVOGEL.** *Org. Process Res. Dev.*, 2016, vol. 20, 26-32 [0071]
- **A. KIRSTE ; G. SCHNAKENBURG ; F. STECKER ; A. FISCHER ; S. R. WALDVOGE.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, vol. 49, 971-975 [0071]
- *Angew. Chem.*, 2010, vol. 122, 983-987 [0071]