

(19)



(11)

**EP 4 253 604 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: **22164774.6**

(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 FETTSÄUREN UND FETTSÄUREESTERN ZU  
MONOCARBONSÄUREN UND ALPHA,OMEGA-DICARBONSÄUREN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aliphatischen Monocarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren oder  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoestern durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehr-

fach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäureestern in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

**EP 4 253 604 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Monocarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren oder  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoestern durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäureestern in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

**[0002]** Monocarbonsäuren,  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoester stellen wichtige Substrate für die organische Synthesechemie bzw. Monomerbausteine für Polymersynthesen dar und zeigen daher eine hohe Relevanz für industrielle Anwendungen. Der konventionelle Zugang zu diesen Substraten erfolgt im Wesentlichen durch die oxidative Spaltung einer C=C-Doppelbindung von Fettsäuren und Fettsäureestern über Verfahren basierend auf dem Einsatz von Übergangsmetallen, zusätzlichen Oxidationsmitteln und/oder auf dem Prinzip der Ozonolyse.

**[0003]** Bekannte Verfahren, die auf Übergangsmetallen basieren, bergen durch dessen Einsatz tendenziell toxische Gefahren für Mensch und Umwelt. Hinzu kommt der wirtschaftliche Faktor, da durch die zunehmende Rohstoffknappheit diese Methoden mit immer höheren Kosten verbunden sind. Die Aufreinigung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatoren bringt weiteren Arbeitsaufwand mit sich. Der nötige Einsatz überstöchiometrischer Mengen von Oxidationsmitteln, führt zu zusätzlich anfallenden Abfallreagenzien, die entsorgt werden müssen. In den meisten Fällen läuft die Reaktionsdurchführung notwendigerweise bei erhöhten oder erniedrigten Temperaturen ab, welches sich ebenfalls negativ auf die Energiebilanz eines Prozesses auswirken kann. Die bei der Ozonolyse entstehenden Zwischenprodukte sind potenziell explosiv, was ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. Darüber hinaus muss Ozon als reaktive Spezies über spezielle Generatoren gebildet werden, was einen erhöhten apparativen Aufwand mit sich führt.

**[0004]** Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein nachhaltiges und ressourcenschonendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Herstellung von Monocarbonsäuren,  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoestern aus Fettsäuren oder Fettsäureestern ermöglicht.

**[0005]** Diese Aufgabe wurde durch den Gegenstand der Patentansprüche sowie der Beschreibung gelöst.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Monocarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren oder  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoestern durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäureestern umfassend die Verfahrensschritte

(a) Bereitstellung wenigstens einer unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäure oder wenigstens einen unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäureesters;

(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

(c) elektrochemische Oxidation der in Schritt (a) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäure oder des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureesters in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

**[0007]** Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zur elektrochemischen Oxidation Luftsauerstoff zur Einführung der Sauerstofffunktion in Fettsäure bzw. Fettsäureester verwendet werden kann. Die als Edukte verwendeten Fettsäuren lassen sich kommerziell durch Hydrolyse aus deren Glycerinestern gewinnen, welche ein breites Vorkommen in u.a. pflanzlichen Fetten und Ölen aufweisen und damit einen nachwachsenden Rohstoff darstellen. Das Methyloleat wird gleichermaßen über eine Umesterung von Triglyceriden mit Methanol gewonnen und findet in Biodiesel Anwendung.

**[0008]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von aliphatischen  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren bzw.  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoestern sowie von Monocarbonsäuren aus diesen nachwachsenden Rohstoffmaterialien bietet somit eine direkte, nachhaltige und ressourcenschonende Alternative zur Synthese wichtiger, synthetischer Bausteine.  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren dienen vor allem als Monomere für die groß-industrielle Polyamidsynthese.  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoester können über eine Kolbe-Elektrolyse einen industriellen Zugang zu den entsprechenden um C2 gekürzten Dimeren ermöglichen. Zu diesen so entstehenden langkettigen Dicarbonsäurediestern gibt es bislang nur wenig synthetischen Zugang. Somit sind beide Produkte von großer wirtschaftlicher Relevanz.

**[0009]** Auf den Einsatz chemischer Oxidationsmittel, wie reaktiver Peroxide, und hochpreisiger Katalysatoren mit aufwendigen Ligandensystemen kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren verzichtet werden. Gleichzeitig kann der Einsatz von giftigen und/oder potenziell kanzerogenen Reagenzien reduziert oder sogar vollständig vermieden werden. Die einfachen und sicheren Verfahrensbedingungen lassen eine Hochskalierung auf einen industriellen Maßstab zu, so dass auch größere Mengen der gewünschten Produkte hergestellt werden können. Durch die vorliegende Erfindung

können auf diese Weise somit bisher kosten- und zeitintensive Prozesse wesentlich optimiert werden.

**[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]** Ebenfalls überraschend wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Nutzung von elektrischem Strom zur Herstellung von Monocarbonsäuren,  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoester unter Verwendung von Nitrat-Salzen ermöglicht, die sowohl als Leitsalz wie auch als elektrochemischer Mediator fungieren.

**[0012]** 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.

**[0013]** Die erfindungsgemäß in Schritt (a) bereit gestellten  $C_6$ - $C_{24}$  Fettsäuren und  $C_6$ - $C_{24}$  Fettsäureester sind einfach oder mehrfach ungesättigt, d.h. sie weisen eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen auf, beispielsweise 1, 2, 3 oder 4 C=C-Doppelbindungen. Die Fettsäuren und Fettsäureester können sowohl in *cis*-Konfiguration als auch in *trans*-Konfiguration vorliegen. Sofern eine Fettsäure oder ein Fettsäureester mehr als eine C=C-Doppelbindung aufweist, können beide Konfigurationen in einem Molekül vorliegen. Die Fettsäuren und Fettsäureester können linear oder verzweigt sein, wobei lineare Ketten bevorzugt sind. Die Fettsäuren und Fettsäureestern können unsubstituiert oder wenigstens einfach 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  $NO_2$ .

**[0014]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Schritt (a) die Bereitstellung wenigstens einer unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten  $C_6$ - $C_{24}$  Fettsäure oder wenigstens eines unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten  $C_6$ - $C_{24}$  Fettsäureesters.

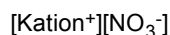
**[0015]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Schritt (a) die Bereitstellung wenigstens einer unsubstituierten, einfach ungesättigten  $C_6$ - $C_{24}$  Fettsäure oder wenigstens eines unsubstituierten, einfach ungesättigten  $C_6$ - $C_{24}$  Fettsäureesters.

**[0016]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Schritt (a) die Bereitstellung wenigstens einer einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hex-3-ensäure, Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Margaroleinsäure, Petroselinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Gadoleinsäure, Gondosäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervonsäure, Linolsäure, Alpha-Linolensäure, Gamma-Linolensäure, Calendulasäure, Punicinsäure, Alpha-Eleostearinsäure, Beta-Eleostearinsäure, Arachidonsäure, Eicosapentaensäure, Docosadiensäure, Docosatetraensäure, Docosaheptaensäure und Tetracosahexaensäure, ggf. in Form eines Esters erfolgt, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hex-3-ensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Petroselinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Gadoleinsäure, Gondosäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervonsäure, Linolsäure, Docosadiensäure, Linolensäure, Arachidonsäure, ggf. in Form eines Esters.

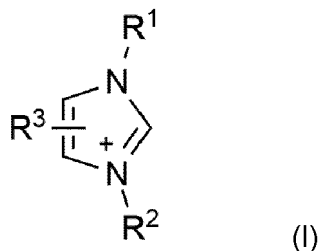
**[0017]** Ganz besonders bevorzugt kommt als Fettsäure oder Fettsäureester gemäß Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Ölsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Linolsäure, ggf. in Form eines Esters, in Betracht.

**[0018]** Sofern ein Fettsäureester gemäß Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellt wird, sind Methyl- oder Ethylester der Fettsäure bevorzugt.

**[0019]** 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



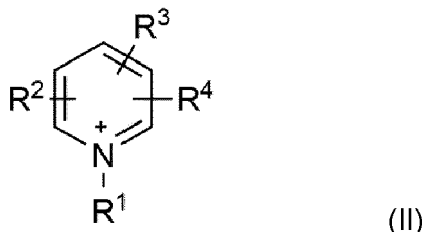
zur Anwendung, wobei das  $[Kation^+]$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $Na^+$ ,  $K^+$ , Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$  mit  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - bis  $C_{16}$ -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)

#### [0020]



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

**[0022]** 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.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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.

**[0025]** 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.

**[0026]** 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.

**[0027]** Am meisten bevorzugt kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren als organisches Nitratsalz Tetra-n-butylammonium-nitrat oder Methyltri-n-octylammoniumnitrat zur Anwendung.

**[0028]** 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.

**[0029]** In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wird die Fettsäure oder der Fettsäureester 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 die Fettsäure oder der Fettsäureester 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 die Fettsäure oder der Fettsäureester 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.

**[0030]** 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 der eingesetzten Fettsäure oder des Fettsäureesters 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.

**[0031]** 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.

**[0032]** 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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.

**[0035]** 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.

**[0036]** Ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form.

**[0037]** Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril, ggf. in Kombination mit Wasser.

**[0038]** 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.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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 C<sub>1-6</sub>-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.

**[0041]** Besonders vorteilhaft kann der Einsatz von Dimethylcarbonat als Reaktionsmedium, ggf. in Kombination mit

wenigstens einem C<sub>1-6</sub>-Alkohol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol, ggf. in Kombination mit Wasser sein.

**[0042]** 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.

**[0043]** 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.

**[0044]** 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 Fettsäure oder Fettsäureester eingesetzt.

**[0045]** Erfindungsgemäß erfolgt die elektrochemische Oxidation der Fettsäure oder des Fettsäureesters in Gegenwart des anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff, wobei die elektrochemische Oxidation vorzugsweise in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird.

**[0046]** Hierzu wird vorteilhafterweise in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt.

**[0047]** Hierzu wird vorteilhafterweise in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt.

**[0048]** 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.-%.

**[0049]** 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.

**[0050]** Ganz besonders bevorzugt ist die Gasatmosphäre Luft.

**[0051]** 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.

**[0052]** 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.

**[0053]** Vorzugsweise beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium, besonders bevorzugt mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium.

**[0054]** Ebenfalls bevorzugt beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 10 mmol/L Reaktionsmedium.

**[0055]** Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich sowohl in einer geteilten als auch in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführen, wobei die Durchführung in ungeteilter Elektrolysezelle bevorzugt ist.

**[0056]** 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.

**[0057]** 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.

**[0058]** 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.

**[0059]** 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, ganz besonders bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 cm.

**[0060]** Des Weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren Batch-weise oder kontinuierlich durchgeführt, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

**[0061]** 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), jeweils für 1 mmol an eingesetzter Fettsäure oder Fettsäureester, jeweils für eine Doppelbindung in der eingesetzten Fettsäure oder dem Fettsäureester.

**[0062]** Vorzugsweise erfolgt die elektrochemische Oxidation in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei konstanter Stromstärke.

**[0063]** Die Stromdichte, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise wenigstens 5 mA/cm<sup>2</sup> oder wenigstens 10 mA/cm<sup>2</sup> oder wenigstens 15 mA/cm<sup>2</sup> oder wenigstens 20 mA/cm<sup>2</sup> oder 20 mA/cm<sup>2</sup> bis

50 mA/cm<sup>2</sup>, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

**[0064]** 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.

**[0065]** 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.

**[0066]** 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.

**[0067]** Ebenfalls bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren unter Atmosphärendruck durchgeführt werden.

**[0068]** 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.

**[0069]** Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind nachfolgende Ausführungsformen:

Ausführungsform 1: Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Monocarbonsäuren und  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren oder  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuremonoestern durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäureestern umfassend die Verfahrensschritte

(a) Bereitstellung wenigstens einer unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäure oder wenigstens einen unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäureesters;

(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

(c) Elektrochemische Oxidation der in Schritt (a) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäure oder des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureesters in Gegenwart des in Schritt (b) bereitgestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

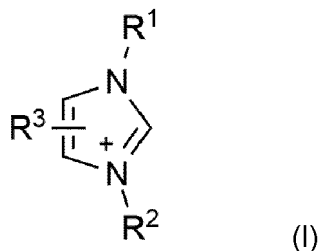
Ausführungsform 2: Verfahren nach Ausführungsform 1, wobei in Schritt (a) die Bereitstellung wenigstens einer unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäure oder wenigstens einen unsubstituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäureesters erfolgt.

Ausführungsform 3: Verfahren nach Ausführungsform 1 oder 2 wobei in Schritt (a) die Bereitstellung wenigstens einer einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hex-3-ensäure, Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Margaroleinsäure, Petroselinensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Gadoleinsäure, Gondosäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervonsäure, Linolsäure, Alpha-Linolensäure, Gamma-Linolensäure, Calendulasäure, Punicinsäure, Alpha-Eleostearinsäure, Beta-Eleostearinsäure, Arachidonsäure, Eicosapentaensäure, Docosadiensäure, Docosatetraensäure, Docosaheptaensäure und Tetracosahexaensäure, ggf. in Form eines Esters erfolgt.

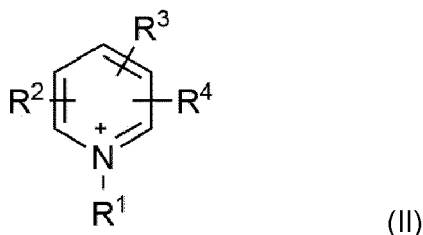
Ausführungsform 4: Verfahren nach Ausführungsform 3, wobei in Schritt (a) die Bereitstellung wenigstens einer einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hex-3-ensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Petroselinensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Gadoleinsäure, Gondosäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervonsäure, Linolsäure, Docosadiensäure, Linolensäure, Arachidonsäure, ggf. in Form eines Esters erfolgt. Ausführungsform 5: Verfahren nach Ausführungsform 3 oder 4, wobei in Schritt (a) die Bereitstellung von Ölsäure, Linolsäure, Erucasäure und/oder Elaidinsäure, ggf. in Form eines Esters, erfolgt.

Ausführungsform 6: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als Ester ein Methylester oder ein Ethylester bereitgestellt wird.

Ausführungsform 7: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als anorganisches oder organisches Nitratsalz ein Nitrat der allgemeinen Formel [Kation<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] vorliegt, mit [Kation<sup>+</sup>] ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>] mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)



mit R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und R<sup>3</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



mit R<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R<sup>1a</sup>R<sup>2a</sup>R<sup>3a</sup>R<sup>4a</sup>P<sup>+</sup>] mit R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt.

Ausführungsform 8: Verfahren nach Ausführungsform 7, wobei in den Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (I) die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R<sup>3</sup> für Wasserstoff steht, vorzugsweise R<sup>1</sup> für Methyl und R<sup>2</sup> für Ethyl stehen oder R<sup>1</sup> für Methyl und R<sup>2</sup> für Methyl stehen und R<sup>1</sup> für Methyl und R<sup>2</sup> für Butyl stehen, sowie R<sup>3</sup> jeweils für Wasserstoff steht.

Ausführungsform 9: Verfahren nach Ausführungsform 7 oder 8, wobei in den Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (II) der Rest R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht und die Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-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 10: Verfahren nach einer der Ausführungsform 7 bis 9, 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 11: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Fettsäure oder der Fettsäureester 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 12: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Fettsäure oder der Fettsäureester 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 13: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Fettsäure oder der Fettsäureester 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 14: 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 15: Verfahren nach Ausführungsform 14, 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 16: Verfahren nach Ausführungsform 14 oder 15, 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 17: Verfahren nach Ausführungsform 16, 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 18: Verfahren nach Ausführungsform 17, 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 19: Verfahren nach Ausführungsform 17 oder 18, wobei das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form ist.

Ausführungsform 20: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Reaktionsmedium eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten aufweist.

Ausführungsform 21: Verfahren gemäß Ausführungsform 20, 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 22: Verfahren gemäß Ausführungsform 20 oder 21, wobei aliphatische C<sub>1-6</sub>-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 23: Verfahren gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als Reaktionsmedium Dimethylcarbonat, ggf. in Kombination mit wenigstens einem C<sub>1-6</sub>-Alkohol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol vorliegt.

Ausführungsform 24: Verfahren gemäß Ausführungsform 23, wobei das Reaktionsmedium Wasser aufweist.

Ausführungsform 25: Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 20 bis 24, 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 26: 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 eingesetzter Fettsäure bzw. Fettsäureester.

Ausführungsform 27: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt wird.

Ausführungsform 28: 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 29: 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 30: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Gasatmosphäre Luft ist.

Ausführungsform 31: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen wird.

Ausführungsform 32: Verfahren nach Ausführungsform 31, wobei der Gasaustausch durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium erfolgt.

Ausführungsform 33: Verfahren nach Ausführungsform 31 oder 32, wobei der Gasaustausch durch Rühren der flüssigen Phase in Gegenwart der Gasatmosphäre erfolgt.

Ausführungsform 34: Verfahren nach Ausführungsform 33, wobei das Rühren zur Steuerung der elektrochemischen Oxidation verwendet wird.

Ausführungsform 35: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium beträgt.

Ausführungsform 36: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium beträgt.

Ausführungsform 37: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Elektrolysezelle eine ungeteilte Elektrolysezelle ist.

Ausführungsform 38: 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 39: 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 40: 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 41: 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 eingesetzter Fettsäure oder Fettsäureester, jeweils für eine Doppelbindung in der eingesetzten Fettsäure oder dem Fettsäureester.

Ausführungsform 42: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die elektrochemische Oxidation bei konstanter Stromstärke erfolgt.

Ausführungsform 43: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 5 mA/cm<sup>2</sup> 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 10 mA/cm<sup>2</sup> 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 15 mA/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 47: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 20 mA/cm<sup>2</sup> bis 50 mA/cm<sup>2</sup> beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 48: 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 49: 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 50: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Atmosphärendruck durchgeführt wird.

Ausführungsform 51: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Unterdruck durchgeführt wird.

Ausführungsform 52: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es unter Überdruck, vorzugsweise bis zu 16 bar, besonders bevorzugt bis zu 6 bar durchgeführt wird.

Ausführungsform 53: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es Batch-weise durchgeführt wird.

Ausführungsform 54: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es kontinuierlich durchgeführt wird, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

Ausführungsform 55: Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei es ohne den Zusatz von Katalysatoren, insbesondere ohne den Zusatz von Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt wird.

Ausführungsform 56: Verfahren nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei neben Sauerstoff oder Luftsauerstoff keine weiteren Oxidationsmittel zugesetzt werden.

**[0070]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, sind aber nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung auszulegen.

## Allgemeine Informationen und Methoden

**[0071]** 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.

**[0072]** Als Elektrodenmaterial wurde Glaskohlenstoff (SIGRADUR® G, von HTW Hochtemperatur Werkstoffe GmbH, Thierhaupten, Deutschland) verwendet.

**[0073]** Gaschromatographische Untersuchungen wurden an einer Shimadzu GC-2010 (Shimadzu, Japan) durchgeführt, welche mit einer ZB-FFAP Kapillar-GC-Säule (Zebron, USA; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm, Trägergas: Argon) ausgestattet ist.

**[0074]** NMR-Spektrometrie von <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-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.

**[0075]** Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 M (0.040-0.063 mm, Macherey-Nagel GmbH & Co, Düren, Germany) und einem Laufmittelgemisch aus Cyclohexan und Ethylacetat (9:1 bis 7:3) mit 1,0 vol.% Essigsäure als Additiv durchgeführt. Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgel 60 Platten aufgetragen auf Aluminium (F254, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) durchgeführt. Zum Anfärben der DC-Platten wurde KMnO<sub>4</sub>-Lösung verwendet (Kaliumpermanganat-Reagenz: 3 g KMnO<sub>4</sub>, 20 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 mL NaOH (5%), auf 300 mL Wasser).

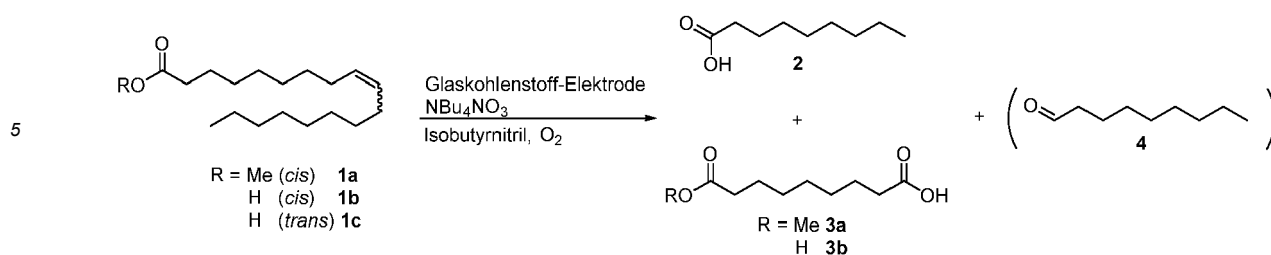
**[0076]** Die für die Elektrolyse verwendeten ungeteilten Teflonzellen sind in der Literatur beschrieben (a) C. Gütz, B. Klöckner, S. R. Waldvogel, Org. Process Res. Dev. 2016, 20, 26-32; b) A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 971-975; 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 betrugen 7 cm x 1 cm x 0,3 cm.

**[0077]** 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 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 IKA (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) bezogen.

## Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1

**[0078]** In einer ungeteilten 5 mL-Teflontopfzelle wurden die Fettsäure oder der Fettsäureester (0,5 mmol) und Tetra-butylammoniumnitrat (0,2-1,0 Äq.) vorgelegt und im Lösungsmittel (5 mL) gelöst. Die Zelle wird mit Glaskohlenstoff-Elektroden, in einem Abstand von 0,5 cm, ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden beträgt 1,8 cm<sup>2</sup>. Es wird eine Sauerstoffatmosphäre (20-100 vol.%) im Gasraum der Elektrolysezelle eingestellt. Nachdem die Zelle in einem Edelstahlblock fixiert wurde, wird eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 5-20 mA/cm<sup>2</sup> bei 5-50 °C durchgeführt. Die Rührgeschwindigkeit beträgt 100-500 rpm. Nach Anwendung einer Ladungsmenge von 8-20 F (386-965 C bezogen auf 0,5 mmol Substrat) und Beendigung der Reaktion, werden 50,5 µL Propionsäure als interner Standard zugegeben und die Ausbeuten über Gaschromatographie bzw. im Fall der Azelainsäure 3b über Isolierung per Säulenchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat = 9:1 bis 7:3, mit 1,0 vol.% Essigsäure als Additiv) bestimmt.

**[0079]** Gemäß AAV1 wurden die folgenden Fettsäuren und Fettsäureester **1a-1c** zu den entsprechenden Carbonsäuren umgesetzt:



Schema 1.

**[0080]** Das erfindungsgemäße Verfahren wurden unter Variation verschiedener Reaktionsparameter durchgeführt. Die Beispiele 1-17 sind unter Angabe der jeweiligen Bedingungen in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

| Beispiel Nr. | Ölsäuremethylester 1a<br>Tech. (ca 70%) | Pelargonsäure 2 <sup>[b]</sup> | Azelainsäuremonomethylester<br>3a <sup>[b]</sup> | Nonanal<br>4 <sup>[b]</sup> |
|--------------|-----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1            | Standardbedingung <sup>[a]</sup>        | 33%                            | 37%                                              | 15%                         |
| 2            | MeCN als Lösungsmittel                  | 18%                            | 19%                                              | 15%                         |
| 3            | Ladungsmenge 8 F                        | 31%                            | 33%                                              | 13%                         |
| 4            | Ladungsmenge 12 F                       | 23%                            | 27%                                              | 9%                          |
| 5            | Stromdichte 5 mA/cm <sup>2</sup>        | 21%                            | 23%                                              | 12%                         |
| 6            | Stromdichte 20 mA/cm <sup>2</sup>       | 10%                            | 16%                                              | -                           |
| 7            | Temperatur = 50 °C                      | 22%                            | 27%                                              | -                           |
| 8            | Temperatur = 5 °C                       | 30%                            | 35%                                              | 15%                         |
| 9            | Leitsalz 0,02 M (0,2 Äq.)               | 24%                            | 26%                                              | 14%                         |
| 10           | Leitsalz 0,1 M (1,0 Äq.)                | 30%                            | 35%                                              | 11%                         |
| 11           | Rührgeschwindigkeit<br>500 rpm          | 31%                            | 33%                                              | 14%                         |
| 12           | Rührgeschwindigkeit<br>100 rpm          | 14%                            | 23%                                              | -                           |
| 13           | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 20/80  | 8%                             | 13%                                              | -                           |
| 14           | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 0/100  | -                              | -                                                | -                           |
|              | Ölsäuremethylester 1a Rein<br>(99,0%)   | Pelargonsäure 2 <sup>[b]</sup> | Azelainsäuremonomethylester<br>3a <sup>[b]</sup> | Nonanal<br>4 <sup>[b]</sup> |
| 15           | Standardbedingung                       | 46%                            | 46%                                              | 21%                         |
|              | Ölsäure 1b                              | Pelargonsäure 2 <sup>[b]</sup> | Azelainsäure 3b <sup>[c]</sup>                   | Nonanal<br>4 <sup>[b]</sup> |
| 16           | Standardbedingung                       | 27%                            | 35%                                              | 15%                         |
|              | Elaidinsäure 1c                         | Pelargonsäure                  | Azelainsäure 3b <sup>[c]</sup>                   | Nonanal                     |
| 17           | Standardbedingung                       | 23%                            | 32%                                              | 14%                         |

a) Standardbedingung: Edukt = 0,5 mmol, NBu<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> = 0,05 M (0,5 Äq.), Isobutyronitril = 5,0 mL, Elektroden = GC||GC, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 100/0 (20 mL/min), Ladungsmenge = 10 F, Stromdichte = 10 mA/cm<sup>2</sup>, Rührgeschwindigkeit = 350 rpm, T = 23 °C. b) Ausbeuten via GC bestimmt mit Propionsäure als internem Standard (ISTD) c) Isolierte Ausbeuten.

**Beispiel Nr. 15:**

**[0081]** Gemäß AAV1 wurde Ölsäuremethylester **1a** (rein, 99%, 0,149 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100 Vol.%) und Applikation von 10 F galvanostatisch elektrolysiert. Die Ausbeute der Produkte wurde via Gaschromatographie mit Propionsäure als ISTD bestimmt: Pelargonsäure **2** (0,23 mmol), Azelainsäuremonomethylester **3a** (0,23 mmol), Nonanal **4** (0,11 mmol).

**Beispiel Nr. 16:**

**[0082]** Gemäß AAV1 wurde Ölsäure **1b** (0,141 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100 Vol.%) und Applikation von 10 F galvanostatisch elektrolysiert. Die Ausbeute der Produkte wurde via Gaschromatographie mit Propionsäure als ISTD bestimmt: Pelargonsäure **2** (0,14 mmol), Nonanal **4** (0,08 mmol).

**[0083]** Die Azelainsäure **3b** wurde via Säulenchromatographie isoliert: 44 mg, 0,18 mmol und die Struktur über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 11,97 (s, 2H); 2,18 (t, J = 7,3 Hz, 4H); 1,50-1,43 (m, 4H); 1,26-1,24 (m, 6H). Diese analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

**Beispiel Nr. 17:**

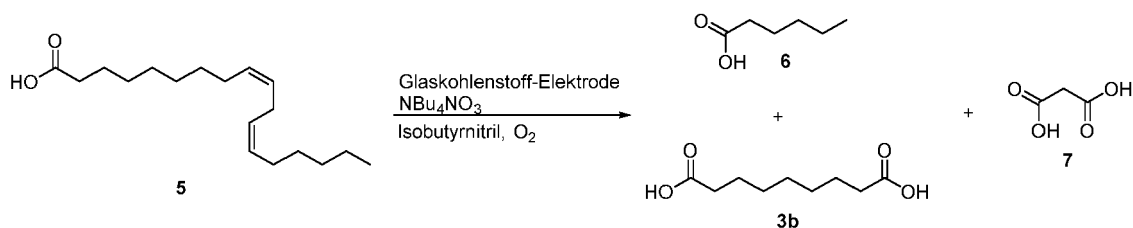
**[0084]** Gemäß AAV1 wurde Elaidinsäure **1c** (0,141 g, 0,5 mmol, 1,0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100 Vol.%) und Applikation von 10 F galvanostatisch elektrolysiert. Die Ausbeute des Produkts wurde via Gaschromatographie mit Propionsäure als ISTD bestimmt: Pelargonsäure **2** (0,12 mmol), Nonanal **4** (0,07 mmol).

**[0085]** Die Azelainsäure **3b** wurde via Säulenchromatographie isoliert: 40 mg, 0,16 mmol und die Struktur über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 11,97 (s, 2H); 2,18 (t, J = 7,3 Hz, 4H); 1,50-1,43 (m, 4H); 1,26-1,24 (m, 6H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

**Beispiel Nr. 18:**

**[0086]** Gemäß AAV1 lassen sich ebenfalls mehrfach ungesättigte Fettsäuren oxidieren, wie am Beispiel der Linolsäure **5** gezeigt (siehe Schema 2, Tabelle 2).

**Schema 2.****Tabelle 2:**

| Beispiel Nr. | Linolsäure 5 Tech. (ca. 60-70%)  | Capronsäure 6 <sup>[b]</sup> | Malonsäure 7 <sup>[b]</sup> |
|--------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 18a          | Standardbedingung <sup>[a]</sup> | 20%                          | 28%                         |
| 18b          | Leitsalz 0,1 M (1,0 Äq.)         | 21%                          | 25%                         |

a) Standardbedingung: Edukt = 0,5 mmol, NBu<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> = 0,05 M (0,5 Äq.), Isobutyronitril = 5,0 mL, Elektroden = GC||GC, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 100/0 (20 mL/min), Ladungsmenge = 20 F, Stromdichte = 10 mA/cm<sup>2</sup>, Rührgeschwindigkeit = 350 rpm, T = 23 °C. b) Ausbeuten via GC bestimmt mit Propionsäure als internem Standard (ISTD).

**[0087]** Azelainsäure **3b** wurde qualitativ via HPLC-MS nachgewiesen.

**Patentansprüche**

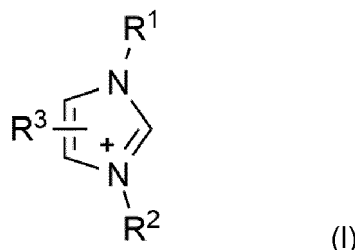
1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Monocarbonsäuren und α,ω-Dicarbonsäuren oder α,ω-Dicarbonsäuremonoestern durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäureestern umfassend die Verfahrensschritte

(a) Bereitstellung wenigstens einer unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäure oder wenigstens einen unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäureesters;

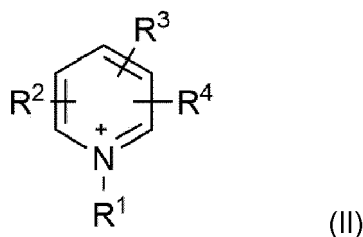
(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

(c) Elektrochemische Oxidation der in Schritt (a) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäure oder des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäureesters in Gegenwart des in Schritt (b) bereitgestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt (a) die Bereitstellung wenigstens einer einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hex-3-ensäure, Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Margaroleinsäure, Petroselinensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Gadoleinsäure, Gondo-  
säure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Linolsäure, Alpha-Linolensäure, Gamma-Linolensäure, Calendu-  
lasäure, Punicinsäure, Alpha-Eleostearinsäure, Beta-Eleostearinsäure, Arachidonsäure, Eicosapentaensäure, Do-  
cosadiensäure, Docosatetraensäure, Docosahexaensäure und Tetracosahexaensäure, ggf. in Form eines Esters  
erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei in Schritt (a) die Bereitstellung von Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure und/oder  
Elaidinsäure, ggf. in Form eines Esters, erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Ester ein Methylester oder ein Ethylester bereit-  
gestellt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als anorganisches oder organisches Nitratsalz ein  
Nitrat der allgemeinen Formel  $[Kation^+][NO_3^-]$  vorliegt, mit  $[Kation^+]$  ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Na^+$ ,  
 $K^+$ , Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$  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  $[R^{1a}R^{2a}R^{3a}R^{4a}P^+]$  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.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium ist, ggf. in Kombination mit Wasser.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, 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.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, 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, 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.
- 15 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 eingesetzter Fettsäure oder Fettsäureester.
- 20 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.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, 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.
- 30 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 eingesetzter Fettsäure oder Fettsäureester, jeweils für eine Doppelbindung in der eingesetzten Fettsäure oder dem Fettsäureester.
- 35 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Stromdichte wenigstens 5 mA/cm<sup>2</sup> 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.
- 40 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 4774

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])<br>30. Dezember 2021 (2021-12-30)                                    | 1-4, 6-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | INV.<br>C25B3/07                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | * das ganze Dokument *<br>-----                                                                              | 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | C25B3/23<br>C25B9/15               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2019 099861 A (AIST)<br>24. Juni 2019 (2019-06-24)<br>* das ganze Dokument *                              | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | C25B9/17                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 104 032 327 B (UNIV TIANJIN<br>POLYTECHNIC) 15. Juni 2016 (2016-06-15)<br>* das ganze Dokument *<br>----- | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | C25B                               |
| Recherchenort<br><b>München</b>                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                              | Abschlußdatum der Recherche<br><b>8. November 2022</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Prüfer<br><b>Ritter, Thomas</b>    |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                              | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                    |

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

EP 22 16 4774

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

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

- **C. GÜTZ ; B. KLÖCKNER ; S. R. WALDVOGEL.** *Org. Process Res. Dev.*, 2016, vol. 20, 26-32 [0076]
- **A. KIRSTE ; G. SCHNAKENBURG ; F. STECKER ; A. FISCHER ; S. R. WALDVOGEL.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, vol. 49, 971-975 [0076]
- *Angew. Chem.*, 2010, vol. 122, 983-987 [0076]
- **M. DÖRR ; D. WALDMANN ; S. R. WALDVOGEL.** *GIT Labor-Fachz*, 2021, vol. 7-8, 26-28 [0077]