



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.11.2024 Patentblatt 2024/45

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 3/07 (2021.01) **C25B 3/23** (2021.01)
C25B 11/031 (2021.01) **C25B 11/042** (2021.01)

(21) Anmeldenummer: **23171123.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 3/07; C25B 3/23; C25B 11/031; C25B 11/042

(22) Anmeldetag: **02.05.2023**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

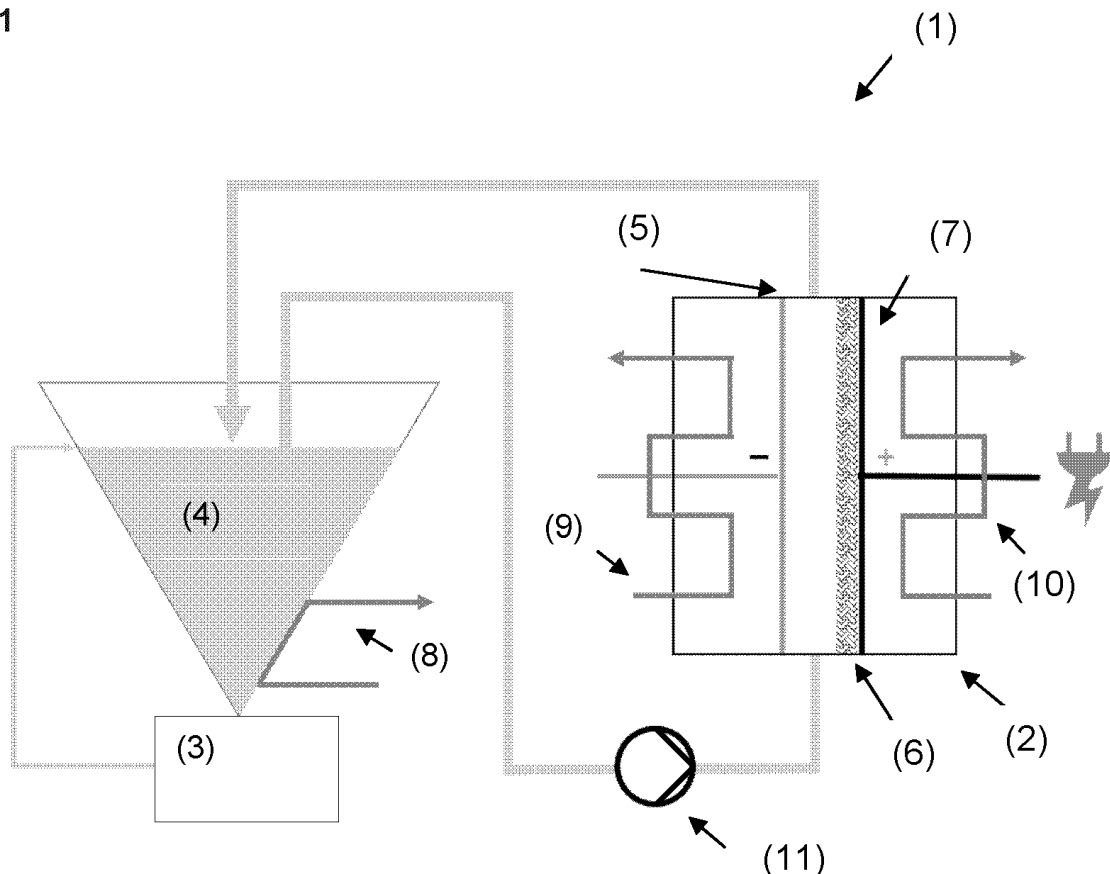
(74) Vertreter: **Evonik Patent Association
c/o Evonik Industries AG
IP Management
Bau 1042A/PB 15
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl (DE)**

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

(54) **ELEKTROCHEMISCHES HOCHDURCHSATZ-OXIDATIONSVERFAHREN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkylendicarbonsäuren, vorzugsweise von Adipinsäure und alkylierten Derivaten davon, vorzugsweise 3-Ethyladipinsäure, durch ringöffnende Oxidation.

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkylendicarbonsäuren, vorzugsweise von Adipinsäure und alkylierten Derivaten davon, vorzugsweise 3-Ethyladipinsäure, durch ringöffnende Oxidation.

[0002] Bei der Herstellung von Adipinsäure werden jährlich Millionen Tonnen klimaschädlicher und toxischer Gase emittiert. Das übliche Herstellungsverfahren ist die salpetersaure Oxidation von Cyclohexanon/Cyclohexanol-Gemischen (KA-Öl) aus fossilen Quellen. Dabei entstehen pro synthetisierter Tonne Adipinsäure etwa 300 kg N₂O - ein Treibhausgas, das auf einer 100-Jahres-Skala ein 298-mal höheres Potenzial als CO₂ aufweist. Adipinsäure wird hauptsächlich als Monomer in der Polykondensationsreaktion mit Hexamethyldiamin zu Nylon 6.6 verwendet. Mit einem Marktvolumen von über 3 Millionen Tonnen pro Jahr geht die Reaktion mit einer gleichzeitig hohen Produktion von N₂O einher. Während sich die Hersteller bereits 1995 darauf einigten, diese toxischen Emissionen zu reduzieren, sind neue Ansätze zum Ersatz des konventionellen Prozesses, des verwendeten Ausgangsmaterials oder sogar zum Ersatz von Adipinsäure weiterhin sehr erwünscht. Vor 25 Jahren trugen Noyori et al. maßgeblich dazu bei, die Synthese von Adipinsäure über eine klima- und umweltfreundlichere Route zu ermöglichen (Sato, K. A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide. Science 1998, 281 (5383), 1646-1647). Sie oxidierten hierzu Cyclohexen in einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung bei 75-90 °C zu Adipinsäure. Dazu verwendeten sie Na₂WO₄ und quaternäres Ammoniumbisulfat als Phasentransfer-Katalysator (jeweils 1 mol%). Die gebildeten Epoxid-Zwischenprodukte werden im sauren Medium ringgespalten. Es wurde eine Adipinsäureausbeute von 90 % ermöglicht. Das Ausgangsmaterial für diese Reaktion war jedoch nicht auf biogener Basis. Insbesondere das benötigte Wasserstoffperoxid ist energetisch eher kritisch, teuer und erfordert erhebliche Sicherheitsvorkehrungen. Wolfram und der Phasentransferkatalysator können einmal wiederverwendet werden, wobei es zu erheblichen Verlusten kommt, und bleiben danach als Abfall zurück. Darüber hinaus zielt die chemische Forschung darauf ab, von fossilen auf regenerative Ressourcen umzusteigen. Ein möglicher Weg ist die Verwendung von biogenen Rohstoffen wie Lignin, das in der Zellstoffindustrie hauptsächlich für energetische Zwecke verwendet wird. Es ist der weltweit größte aromatische Rohstoff, steht nicht in Konkurrenz zur Ernährung und ist erneuerbar.

[0003] Kürzlich wurde ein Ansatz zur Synthese von Adipinsäure aus Lignocellulose durch bakterielle Transformation und anschließende katalytische Hydrierung entwickelt. Andere bakterielle Wege zur Herstellung von Adipinsäure aus biobasierten Plattformmolekülen wie 5-Hydroxymethylfurfural, Glukose, γ -Valerolacton und phenolischen Verbindungen wurden von Li und Mitarbeitern untersucht (Lang, M.; Li, H. Sustainable Routes for the Synthesis of Renewable Adipic Acid from Biomass Derivatives. ChemSusChem 2022, 15 (1)). Die Skalierbarkeit solcher biotechnologischer Prozesse für industrielle Zwecke bleibt jedoch eine Herausforderung. Die Kombination von Biotransformation und anschließender Elektrosynthese hat gezeigt, dass Zucker selektiv in 3-Dehydroadipinsäure umgewandelt werden können.

[0004] Einfacher zu skalierende Wege sind die elektrochemische Oxidation von Cyclohexanol in Durchflussreaktoren.

[0005] Die Elektrochemie ist aufgrund ihrer Kosten- und Atomeffizienz eine leistungsstarke, ökologisch und ökonomisch nachhaltige Methode für organische Reaktionen. Allerdings müssen mehrere entscheidende Parameter für die Elektrosynthese kontrolliert und optimiert werden. Die Vielseitigkeit elektrochemischer Reaktionen in ungeteilten Anordnungen ermöglicht ein vielversprechendes Scale-up vieler Transformationen. Dies gilt insbesondere für Durchflusselektrolyseure. Durchflusselektrolyseure haben viele Vorteile im Vergleich zu Batch-Elektrolysezellen: Ein enger Elektrodenabstand ermöglicht einen geringeren ohmschen Widerstand und eine bessere Wärmeableitung. Außerdem ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen besser als bei Batch-Zellen, was ebenfalls zu einem besseren Stofftransport führt. Größere Elektrodenoberflächen verbessern diese Eigenschaften zusätzlich, wenn sich der Elektrodenabstand nicht ändert. Diese vergrößerte geometrische Anodenoberfläche steigert in der Regel die Produktionsrate der Zielverbindung linear. Ein skalierte Durchflusselektrolyseur kann auch mit Kühleinrichtungen ausgestattet werden. Im Allgemeinen wird dies durch Kanäle für die Temperierflüssigkeit hinter den Elektroden erreicht. Der Aufbau eines Durchflusselektrolyseurs ist in der Regel die Voraussetzung für einen kontinuierlichen Produktionsprozess und stellt einen wichtigen Aspekt bei der Übertragung in den technischen Maßstab dar.

[0006] Bisherige Alkoholorxidationsprotokolle beruhen auf der Verwendung von Ni(O)OH-Elektroden. In den 1970er Jahren wurde die verstärkende Elektrooxidationskraft des heterogenen Mediators Nickeloxidhydroxid für die Oxidation aliphatischer Alkohole entdeckt. Die Bedeutung einer stabilen, vollständigen und regelmäßigen Aktivierung der Nickelelektroden wurde kürzlich von Cantillo et al. hervorgehoben (Jud, W.; Salazar, C. A.; Imbrogno, J.; Vergheese, J.; Guinness, S. M.; Desrosiers, J.-N.; Kappe, C. O.; Cantillo, D. Electrochemical Oxidation of Alcohols Using Nickel Oxide Hydroxide as Heterogeneous Electrocatalyst in Batch and Continuous Flow. Org. Process Res. Dev. 2022, 26 (5), 1486 - 1495).

[0007] Aus dem Stand der Technik sind ferner folgende Verfahren bekannt:

Johannes Kaulen und Hans-Jürgen Schäfer (Tetrahedron 1982, 38(22), 3299-3308) offenbaren die Umsetzung von unsubstituiertem Cyclohexanol zu unsubstituierter Adipinsäure an einer Ni(O)OH-Elektrode. Diese Elektrode war als Plattenelektrode ausgebildet. Die Produkte wurden in keinem Fall tatsächlich isoliert. Zu gleichen Ergebnissen

kam auch Hans-Jürgen Schäfer (Topics in Current Chemistry, 1987, 142, 101-129).

Johannes Kaulen ("Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode. Anwendung zur selektiven Oxidation von Hydroxysteroiden", Dissertation Universität Münster 1981) offenbart Untersuchungen zur elektrochemischen Oxidation von Cyclohexanol. Nennenswerte Umsätze erzielte er an Nickelhydroxidelektroden bei höheren Temperaturen zum Teil unter ringspaltender Bildung von Adipinsäure.

B.V. Lyalin und V.A. Petrosyan (Russian Journal of Electrochemistry, 2010, 46(11), 1199-1214) offenbaren die Herstellung von unsubstituierter Adipinsäure und die Oxidation von Kohlenhydraten.

Dieselben Autoren offenbaren in "Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis" (Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 53 No. 3 pp. 688-692, March, 2004) die ringspaltende elektrochemische Oxidation von Cyclohexanol zu Adipinsäure an Nickelhydroxid-Elektroden. In der Veröffentlichung ist eine maximale Ausbeute an Adipinsäure von 46,7 % bei gleichzeitiger Stromausbeute von 11,5 % angegeben. Nebenprodukte bei der Umsetzung sind Bernsteinsäure und Glutarsäure, die mit einer Ausbeute von 6,3 % bzw. 11,5 % gebildet werden. Diese Komponenten entstehen durch oxidative Abspaltung von CH_2 -Gruppen aus dem Ce-Grundkörper von Cyclohexanol.

EP 2 907 898 A1 (US 2015/0225861 A1) offenbart zur oxidativen Ringspaltung von 3,3,5-Trimethylcyclohexanol in einer Ausführungsvariante die Verwendung von Nickelschaum bei Reaktionstemperaturen von 80°C . Die Umsetzung erfolgte in stark verdünnter Lösung mit geringen Ausbeuten.

Schmitt et al. (Beilstein J. Org. Chem., 2015, 11, 473-480) offenbaren die Spaltung von Lignin in diverse Oxo-substituierte Aromaten unter Verwendung unterschiedlicher Elektroden. Die Oxidation zu den entsprechenden Säuren gelang nicht.

WO 2021/249775 (A1) offenbart ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkylendicarbonsäuren durch ringöffnende Oxidation mittels einer dotierten $\text{Ni}(\text{O})\text{OH}$ -Schaumelektrode. Das Verfahren wird in wässriger alkalischer Lösung durchgeführt. Bevorzugte Cosolventien können Alkohole oder DMSO sein.

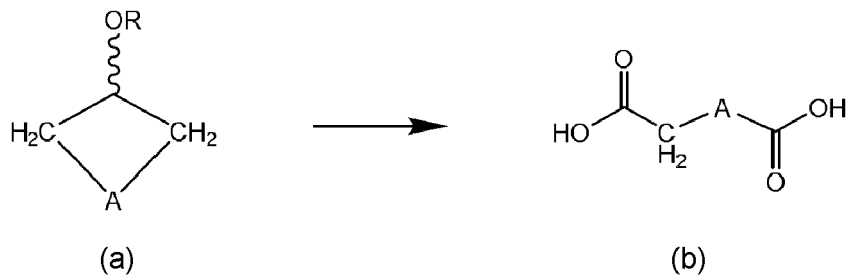
CN 111 229 267 A offenbart Schaumelektroden, jedoch nicht die Herstellung von Alkandicarbonsäuren durch ringöffnende Oxidation.

[0008] Die bekannten Verfahren sind nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Insbesondere haben Reaktionen an sehr kleinen Elektrodenflächen den Nachteil, dass sie bei niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten häufig keine Effekte zeigen, die bei skalierten Reaktionsbedingungen auftreten. Zudem konnte mit einer neunfachen Elektrodenflächenvergrößerung keine vergleichbare Ausbeute des Hauptproduktes erzielt werden. Außerdem wurden bislang lediglich Mischvorgänge mit einem gewöhnlichen Magnetrührsystem oder chemische Zusätze berichtet (A. L. Rauen, F. Weinelt, S. R. Waldvogel, Green Chem. 2020, 22, 5956-5960; und H.-J. Schäfer, Electrochem. Top. Curr. Chem. 1987, 142, 101-129).

[0009] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren bereitzustellen, welche Vorteile gegenüber den bekannten Verfahren aufweisen.

[0010] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Patentansprüche sowie der Beschreibung gelöst.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkandicarbonsäuren (b) durch ringöffnende Oxidation in einer Emulsion wenigstens eines cyclischen Edukts (a) in einer Elektrolysezelle gemäß Schema (I)



Schema (I),

wobei  eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt und R entsprechend vorhanden ist oder nicht,

wobei R Wasserstoff oder ein Acylrest ist und der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen ist und alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen

und wobei die Oxidation an einer Metallelektrode durchgeführt wird, die zumindest teilweise aus Nickel und/oder Cobalt besteht.

[0012] Es wurde überraschend gefunden, dass aufgrund der Durchführung des Verfahrens auf Basis einer Emulsion des cyclischen Edukts (a) die Stromeffizienz der Umsetzung und die Ausbeute deutlich gesteigert wird.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere eine effiziente elektrochemische Synthese von Adipinsäure-Derivaten, insbesondere im Durchfluss-Elektrolyse-Verfahren. Die eingesetzten cyclischen Edukte (a) können zum Teil, aus Lignocellulose als nachwachsender Rohstoffquelle gewonnen werden, wie. z.B. 4-Alkylcyclohexanole. Dies hat in großer Skala einen wichtigen wirtschaftlichen Einfluss. Das erfindungsgemäße Verfahren ist, insbesondere bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung, sehr relevant für eine technische Umsetzung der elektrochemischen Synthese solcher Adipinsäure-Derivate.

[0014] Das erfindungsgemäße beanspruchte Verfahren ermöglicht eine effiziente Oxidation von cyclischen Edukten der allgemeinen Formel (a), insbesondere von 4-Alkylcyclohexanolen zu 3-Alkyladipinsäuren in größerer Skala im Fluss sowie eine Steigerung der Produktausbeute durch kontinuierliche Zuleitung des cyclischen Edukts der allgemeinen Formel (a) und somit eine verbesserte kontinuierliche Reaktionsführung.

[0015] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber chemischen Oxidationsverfahren ist die Vermeidung des Einsatzes von chemischen Oxidationsmitteln wie z.B. Salpetersäure.

Figur 1 veranschaulicht eine Durchflusselektrolysezelle zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 2 zeigt eine graphische Auswertung der Parameter-Ergebnisse mit einer Auftragung entsprechend der qNMR-Ausbeuten von 3-Ethyladipinsäure nach der elektrochemischen Oxidation von 4-Ethylcyclohexanol.

Figuren 3 und 4 veranschaulichen die qNMR Ausbeute-Änderung von 3-Propyladipinsäure ohne und mit Zuführung von 4-Propylcyclohexanon im Verlauf der applizierten Ladung

Vorzugsweise erfolgt eine kontinuierliche Zuführung des cyclischen Edukts (a) in die Elektrolysezelle erfolgt.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere so durchgeführt, dass Oxidation mit folgenden Parametern erfolgt, d.h. mit:

- einer Reaktionstemperatur von 10 bis 50° C, bevorzugt 10 bis 30 °C, besonders bevorzugt 20 bis 28 °C, ganz besonders bevorzugt 24 bis 26 °C und/oder
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 10 bis 100 mL min⁻¹, bevorzugt 20 bis 80 mL min⁻¹, besonders bevorzugt 40 bis 60 mL min⁻¹ ganz besonders bevorzugt 45 bis 55 mL min⁻¹; und/oder
- einer Konzentration des cyclischen Edukts (a) von 0,1 bis 1 M, bevorzugt 0,1 bis 0,5 M, besonders bevorzugt 0,17 bis 0,23 M, ganz besonders bevorzugt 0,18 bis 0,22 M und/oder
- einer applizierten Stromdichte von 1 bis 10 mA cm⁻², bevorzugt 2 bis 8 mA cm⁻², besonders bevorzugt 3 bis 7 mA cm⁻², ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 mA cm⁻², wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht,

vorzugsweise mit folgenden Parametern:

- einer Reaktionstemperatur von 25 ± 2,5 °C und/oder
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 50 ± 5 mL min⁻¹ und/oder
- einer Konzentration des Edukts (a) 0,2 ± 0,02 M und/oder
- einer applizierten Stromdichte von 5,0 ± 0,5 mA cm⁻² wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht,

besonders bevorzugt mit folgender Parameterkombination:

- einer Reaktionstemperatur von $25 \pm 2,5$ °C und
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 50 ± 5 mL min⁻¹ und
- einer Konzentration des Edukts (a) $0,2 \pm 0,02$ M und
- einer applizierten Stromdichte von $5,0 \pm 0,5$ mA cm⁻² wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht.

[0017] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass die Emulsion des cyclischen Edukts (a) in Wasser vorliegt.

[0018] Bevorzugt weist die Emulsion zum Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens eine Base aufweist, vorzugsweise wenigstens eine anorganische Base oder eine organische Base.

[0019] Grundsätzlich kommen als anorganische oder organische Basen alle üblichen, dem Fachmensch zum Einsatz in elektrochemischen Umsetzungen bekannten Basen in Betracht. Vorzugsweise kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Emulsion eine oder mehrere Basen, insbesondere eine Base, zur Anwendung, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $N(R^A)_4OH$ mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C₁₋₄-Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ und Li₂CO₃, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von NaOH als Base in der Emulsion.

[0020] Die Konzentration der Base in der Emulsion, vorzugsweise in der Öl-in-Wasser-Emulsion, beträgt bevorzugt 0,5 bis 2 mol/l, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 mol/l und ganz besonders bevorzugt $1 \pm 0,1$ mol/l beträgt.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich auch dadurch aus, dass keine Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Emulsion erforderlich ist. Je nach Art des eingesetzten cyclischen Edukts (a) und der daraus resultierenden Alkandicarbonsäure kann diese selbst, insbesondere in Gegenwart einer Base, oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen, welche sich ggf. vorteilhaft auf die Stabilisierung der Emulsion auswirken können.

[0022] Die Emulsion ist nach ihrer Bildung vorzugsweise wenigstens bis zur ringöffnenden Oxidation des wenigstens eines cyclischen Edukts (a) in der ungeteilten Elektrolysezelle stabil. Vorzugsweise wird die Emulsion während und/oder nach ihrer Bildung auf einer Temperatur von 10 bis 50° C, besonders bevorzugt 10 bis 30 °C, ganz besonders bevorzugt 20 bis 28 °C und noch weiter bevorzugt auf 24 bis 26 °C gehalten.

[0023] Die Emulsion weist typischerweise ein optisch trübes Erscheinungsbild auf. Die Tröpfchen der Emulsion weisen bevorzugt eine Größe im Bereich von >100 nm auf.

[0024] Als Metallelektroden kommen bevorzugt Elektroden auf der Basis von Nickel, Cobalt und ggf. Eisen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz, wobei die Metallelektrode bevorzugt 0 bis 100 Gew.-% Nickel und 100 bis 0 Gew.-% Cobalt aufweist, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt von Nickel und Cobalt in der Elektrode, oder 10 bis 100 Gew.-% Nickel und 0 bis 90 Gew.-% Eisen aufweist, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt von Nickel und Eisen in der Elektrode.

[0025] Der Gehalt anderer Metalle in der Metallelektrode ist bevorzugt gleich oder kleiner als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt gleich oder kleiner 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt gleich oder kleiner 2 Gew.-% und noch weiter bevorzugt gleich oder kleiner 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtmetallgehalt.

[0026] Bevorzugt enthält die Metallelektrode höchstens jeweils bis zu 1 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens jeweils bis zu 0,1 Gew.-% und noch weiter bevorzugt höchstens jeweils 0,01 Gew.-% an V, Wo und Mo. Es ist zu beachten, dass diese Metalle insbesondere in alkalisch-wässrigen Emulsionen einer Korrosion unterliegen.

[0027] Besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren Metallelektroden in Betracht, die wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 95 Gew.-%, Nickel aufweisen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Metalle in der Elektrode.

[0028] Die Metalle Nickel und/oder Cobalt und gegebenenfalls Eisen können in der Metallelektrode auf einem Substrat vorliegen, wobei das Substrat insbesondere wenigstens ein Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stahl, Kupfer und Titan, Kohlenstoff, vorzugsweise Graphit.

[0029] Die Metallelektrode kann bevorzugt mit wenigstens einem Element der 5. und/oder 6. Hauptgruppe dotiert sein, besonders bevorzugt mit einem oder mehreren Elementen, vorzugsweise einem Element welche(s) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus Phosphor, Arsen, Selen und Schwefel.

[0030] Die Gehaltsangaben der Dotierung beziehen sich auf den Elementarzustand der Dotierung bezogen auf die Masse des Metalls der Elektrode.

[0031] Sofern die Metallelektrode mit Phosphor dotiert ist, kann diese bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% Phosphor, besonders bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 4 bis 9 Gew.-% aufweisen, wobei Phosphor jeweils als Element betrachtet und auf die Metallmasse der Elektrode bezogen ist.

[0032] Die Gehaltsbestimmung der Phosphordotierung kann bevorzugt gemäß DIN EN ISO 5427, Anhang D.1 durchgeführt werden

Bevorzugt weist die Metallelektrode eine Dicke von mehreren Millimetern auf, mehr bevorzugt von mehr als 3 mm, weiter

mehr bevorzugt mehr als 5 mm und insbesondere bevorzugt gleich oder dicker als 6 mm.

[0033] Bevorzugt kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Ni(O)OH-Schaumelektrode als Metallelektrode zum Einsatz, die vorzugsweise mindestens zu 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 85, 90, 95, 98 oder 99 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 99,9, und noch weiter bevorzugt mindestens 99,99 Gew.-% Nickel enthält, jeweils bezogen auf den Metallgehalt der Ni(O)OH-Schaumelektrode.

[0034] Vorzugsweise wird die Metallelektrode vor der Durchführung der Oxidation durch in Kontakt bringen mit Base, vorzugsweise wenigstens einer anorganischen Base und/oder wenigstens einer organischen Base vorbehandelt.

[0035] Zum Einsatz für den Schritt des in Kontakt bringen eignen sich übliche, dem Fachmann bekannten anorganischen und organischen Basen. Vorzugsweise kommen eine oder mehrere Basen, vorzugsweise eine Base, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $N(R^A)_4OH$, $N(R^A)_4acetat$, mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C_{1-4} -Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, Natriumacetat, KOH, Kaliumacetat, LiOH, Lithiumacetat, Na_2CO_3 , K_2CO_3 und Li_2CO_3 zur Anwendung, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.

[0036] Die Base wird im Schritt des in Kontakt bringen bevorzugt in wässriger Lösung eingesetzt, wobei die Konzentration der Base vorzugsweise 10 mM bis 10 M, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 M, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 M und noch weiter bevorzugt $1 \pm 0,1$ M beträgt.

[0037] Das in Kontakt bringen der Metallelektrode mit Base kann insbesondere durch Aufsprühen, Eintauchen, im Strahl oder im Fluss erfolgen.

[0038] Die Metallelektrode und die Base können über einen weiteren Temperaturbereich miteinander in Kontakt gebracht werden. Bevorzugt erfolgt das in Kontakt bringen der Metallelektrode mit Base bei einer Temperatur von 10 bis 40°C, besonders bevorzugt bei 18 bis 27°C erfolgt.

[0039] Vor der Durchführung der Oxidation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann vorteilhafterweise eine Aktivierung der Metallelektrode durchgeführt werden vorzugsweise eine Aktivierung ohne Umpolung, wobei sich für diesen Schritt insbesondere eines oder mehrere Salze von Nickel und/oder Cobalt und gegebenenfalls Eisen eignen.

[0040] Sofern Salze von Nickel bzw. Cobalt zum Einsatz kommen, eignen sich insbesondere die Salze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ni_2SO_4 und $CoSO_4$.

[0041] Zur Aktivierung der Metallelektrode können das Salz oder die Salze bevorzugt in wässriger basischer Lösung vorliegen, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 0,15 M.

[0042] Hierbei kommen übliche, dem Fachmann bekannte Basen in Betracht. Vorzugsweise kommen eine oder mehrere Basen, insbesondere eine Base zur Anwendung, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $N(R^A)_4OH$, $N(R^A)_4acetat$, mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C_{1-4} -Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, Natriumacetat, KOH, Kaliumacetat, LiOH, Lithiumacetat, Na_2CO_3 , K_2CO_3 und Li_2CO_3 , besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.

[0043] Die Konzentration der Base bei der Aktivierung der Metallelektrode beträgt bevorzugt 10 mM bis 10 M, bevorzugt 0,2 bis 5 M, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 M, ganz besonders bevorzugt $1 \pm 0,1$ M.

[0044] Vorzugsweise erfolgt die Aktivierung der Metallelektrode bei einer Ladungsmenge von 2 bis 10 Coulomb, vorzugsweise 5 bis 7 Coulomb erfolgt.

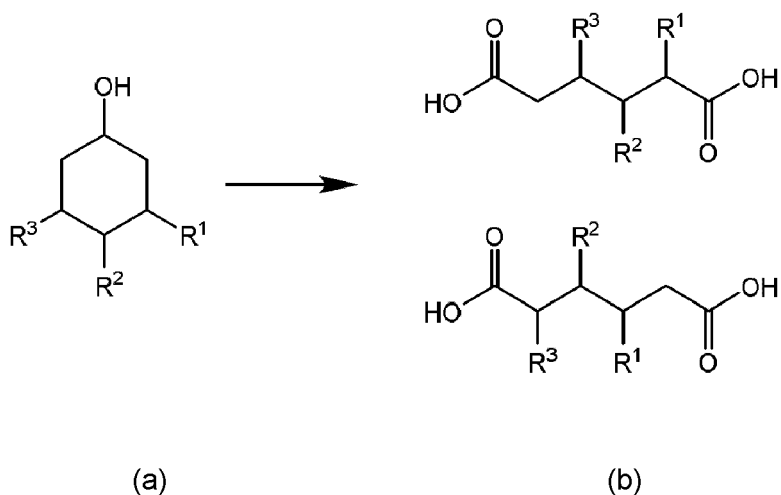
[0045] Die Aktivierung der Metallelektrode kann über einen weiten Temperaturbereich erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Aktivierung der Metallelektrode bei einer Temperatur von 10 bis 40°C, besonders bevorzugt bei 18 bis 27°C erfolgt.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen cyclische Edukte der allgemeinen Formel (a) gemäß Schema (I) zum Einsatz, wobei  eine Einfachbindung darstellt, R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen.

[0047] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen cyclische Edukte der allgemeinen Formel (a) gemäß Schema (I) zum Einsatz, in denen  eine Einfachbindung darstellt, R für -H steht und A für $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-C(H)(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-C(H)(CH_2CH_3)-CH_2-$ oder $-CH_2-C(H)(CH_2CH_2CH_3)-CH_2-$ steht.

[0048] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen cyclische Edukte der allgemeinen Formel (a) gemäß Schema (I) zum Einsatz, in denen  eine Einfachbindung ist, R Wasserstoff ist und die Konzentration des cyclischen Edukts (a) 0,1 bis 1 M, bevorzugt 0,1 bis 0,5 M, besonders bevorzugt 0,17 bis 0,23 M, ganz besonders bevorzugt 0,18 bis 0,22 M beträgt.

[0049] Ebenfalls bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Schema (II)



Schema (II)

wobei

- 25
- R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, stehen und wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 ein solcher Alkylrest ist; bevorzugt
 - nur einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, ist und besonders bevorzugt sind die Reste R^1 und R^3 Wasserstoff und R^2 ist ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt; bevorzugt.

30 **[0050]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist cyclische Edukt (a) 4-Methylcyclohexanol, 4-Ethylcyclohexanol oder 4-Propylcyclohexanol, insbesondere 4-Methylcyclohexanol, 4-Ethylcyclohexanol oder 4-n-Propylcyclohexanol.

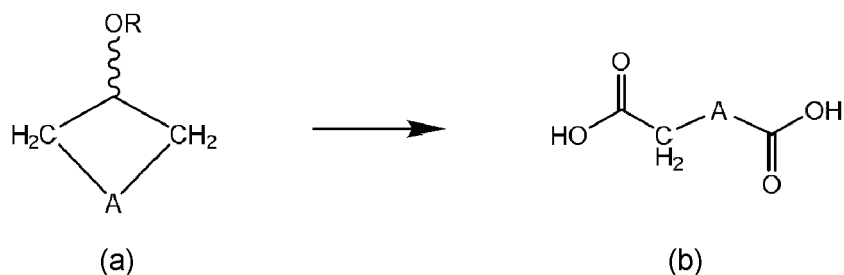
35 **[0051]** Die Elektrolyse nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in einer Batch-Elektrolysezelle oder in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle durchgeführt werden, bevorzugt in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle.

[0052] Vorteilhafterweise kann das erfindungsgemäße Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt werden.

40 **[0053]** Das Kathodenmaterial zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren kann vorzugsweise Edelstahl, Platin oder Nickel oder eine Mischung davon sein, besonders bevorzugt Edelstahl.

[0054] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind nachfolgende Ausführungsformen:

Ausführungsform 1: Ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkandicarbonsäuren (b) durch ringöffnende Oxidation in einer Emulsion wenigstens eines cyclischen Edukts (a) in einer Elektrolysezelle gemäß Schema (I)



Schema (I),

wobei  eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt und R entsprechend vorhanden ist oder nicht,

wobei R Wasserstoff oder ein Acylrest ist und der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen ist und alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen

und wobei die Oxidation an einer Metallelektrode durchgeführt wird, die zumindest teilweise aus Nickel und/oder Cobalt besteht.

Ausführungsform 2: Das Verfahren nach Ausführungsform 1, wobei eine kontinuierliche Zuführung des cyclischen Edukts (a) in die Elektrolysezelle erfolgt.

Ausführungsform 3: Das Verfahren nach Ausführungsform 1 oder 2, wobei die Oxidation mit folgenden Parametern erfolgt:

- einer Reaktionstemperatur von 10 bis 50 °C, bevorzugt 10 bis 30 °C, besonders bevorzugt 20 bis 27 °C, ganz besonders bevorzugt 24 bis 26 °C und/oder
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 10 bis 100 mL min⁻¹, bevorzugt 20 bis 80 mL min⁻¹, besonders bevorzugt 40 bis 60 mL min⁻¹ ganz besonders bevorzugt 45 bis 55 mL min⁻¹; und/oder
- einer Konzentration des cyclischen Edukts (a) von 0,1 bis 1 M, bevorzugt 0,1 bis 0,5 M, besonders bevorzugt 0,17 bis 0,23 M, ganz besonders bevorzugt 0,18 bis 0,22 M und/oder
- einer applizierten Stromdichte von 1 bis 10 mA cm⁻², bevorzugt 2 bis 8 mA cm⁻², besonders bevorzugt 3 bis 7 mA cm⁻², ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 mA cm⁻², wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht.

Ausführungsform 4: Das Verfahren nach Ausführungsform 3, wobei die Oxidation mit folgenden Parametern erfolgt:

- einer Reaktionstemperatur von 25 ± 2,5 °C und/oder
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 50 ± 5 mL min⁻¹ und/oder
- einer Konzentration des Edukts (a) 0,2 ± 0,02 M und/oder
- einer applizierten Stromdichte von 5,0 ± 0,5 mA cm⁻² wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht.

Ausführungsform 5: Das Verfahren nach Ausführungsform 3 oder 4, wobei die Oxidation mit folgenden Parametern erfolgt:

- einer Reaktionstemperatur von 25 ± 2,5 °C und
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 50 ± 5 mL min⁻¹ und
- einer Konzentration des Edukts (a) 0,2 ± 0,02 M und
- einer applizierten Stromdichte von 5,0 ± 0,5 mA cm⁻² wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht.

Ausführungsform 6: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei eine Emulsion des cyclischen Edukts (a) in Wasser vorliegt.

Ausführungsform 7: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Emulsion wenigstens eine Base aufweist, vorzugsweise wenigstens eine anorganische oder Base oder eine organische Base.

Ausführungsform 8: Das Verfahren nach Ausführungsform 7, wobei die Emulsion eine oder mehrere Basen aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N(R^A)₄OH mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C₁₋₄-Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ und Li₂CO₃, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.

Ausführungsform 9: Das Verfahren nach Ausführungsform 7 oder 8, wobei die Emulsion als Base NaOH aufweist.

Ausführungsform 10: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 7 bis 9, wobei die Konzentration der Base in der Emulsion, vorzugsweise in der Öl-in Wasser-Emulsion, 0,5 bis 2 mol/l, bevorzugt 0,8 bis 1,5 mol/l und besonders bevorzugt $1 \pm 0,1$ mol/l beträgt.

Ausführungsform 11: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei keine Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen zur Stabilisierung der Emulsion erfolgt.

Ausführungsform 12: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Emulsion nach ihrer Bildung wenigstens bis zur ringöffnenden Oxidation wenigstens eines cyclischen Edukts (a) in der ungeteilten Elektrolysezelle stabil ist.

Ausführungsform 13: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Emulsion während und/oder nach ihrer Bildung auf einer Temperatur 10 bis 50° C, bevorzugt 10 bis 30 °C, besonders bevorzugt 20 bis 27 °C, ganz besonders bevorzugt 24 bis 26 °C gehalten wird.

Ausführungsform 14: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Emulsion ein optisch trübes Erscheinungsbild aufweist.

Ausführungsform 15: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Emulsion Tröpfchen mit einer Größe im Bereich von >100 nm aufweist.

Ausführungsform 16: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Metallelektrode 0 bis 100 Gew.-% Nickel und 100 bis 0 Gew.-% Cobalt, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt von Nickel und Cobalt in der Elektrode, oder 10 bis 100 Gew.-% Nickel und 0 bis 90 Gew.-% Eisen aufweist, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt von Nickel und Eisen in der Elektrode.

Ausführungsform 17: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Metallelektrode als Metall wenigstens 80 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 95 Gew.-%, Nickel aufweist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Metalle in der Elektrode.

Ausführungsform 18: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Metallelektrode Nickel und/oder Cobalt und gegebenenfalls Eisen auf einem Substrat aufweist.

Ausführungsform 19: Das Verfahren nach Ausführungsform 18, wobei das Substrat wenigstens ein Material ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stahl, Kupfer, Titan und Kohlenstoff, vorzugsweise Graphit.

Ausführungsform 20: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Metallelektrode mit wenigstens einem Element der 5. und/oder 6. Hauptgruppe dotiert ist.

Ausführungsform 21: Das Verfahren nach Ausführungsform 20, wobei die Metallelektrode mit einem oder mehreren Elementen, vorzugsweise einem Element dotiert ist, welche(s) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus Phosphor, Arsen, Selen und Schwefel.

Ausführungsform 22: Das Verfahren nach Ausführungsform 20 oder 21, wobei die Metallelektrode 2 bis 10 Gew.-% Phosphor, bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% und besonders bevorzugt 4 bis 9 Gew.-% aufweist, wobei Phosphor jeweils als Element betrachtet und auf die Metallmasse der Elektrode bezogen ist.

Ausführungsform 23: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Metallelektrode mehrere Millimeter dick ist, vorzugsweise mehr als 3 mm, besonders bevorzugt mehr als 5 mm, ganz besonders bevorzugt gleich oder dicker als 6 mm.

Ausführungsform 24: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Metallelektrode eine Ni(O)OH-Schaumelektrode ist.

Ausführungsform 25: Das Verfahren nach Ausführungsform 24, wobei die Ni(O)OH-Schaumelektrode als Metall mindestens zu 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85, 90, 95, 98 oder 99 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens

99,9, insbesondere bevorzugt mindestens 99,99 Gew.-% Nickel enthält, jeweils bezogen auf den Metallgehalt der Ni(O)OH-Schaumelektrode.

Ausführungsform 26: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Metallelektrode vor der Durchführung der Oxidation durch in Kontakt bringen mit Base, vorzugsweise wenigstens einer anorganischen Base und/oder wenigstens einer organischen Base vorbehandelt wird.

Ausführungsform 27: Das Verfahren nach Ausführungsform 26, wobei eine oder mehrere Basen, vorzugsweise eine Base, unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $N(R^A)_4OH$, $N(R^A)_4acetat$, mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C_{1-4} -Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, Natriumacetat, KOH, Kaliumacetat, LiOH, Lithiumacetat, Na_2CO_3 , K_2CO_3 und Li_2CO_3 , besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.

Ausführungsform 28: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 26 oder 27, wobei die Base in wässriger Lösung eingesetzt wird.

Ausführungsform 29: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 26 bis 28, wobei die Konzentration der Base 10 mM bis 10 M, bevorzugt 0,2 bis 5 M, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 M, ganz besonders bevorzugt $1 \pm 0,1$ M beträgt.

Ausführungsform 30: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 26 bis 29, wobei das in Kontakte bringen der Metallelektrode mit Base durch Aufsprühen, Eintauchen, im Strahl oder im Fluss erfolgt.

Ausführungsform 31: Das Verfahren nach mindestens einer der Ausführungsform 26 bis 30, wobei das in Kontakt bringen der Metallelektrode bei einer Temperatur von 10 bis 40°C, vorzugsweise bei 18 bis 27°C erfolgt.

Ausführungsform 32: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei eine Aktivierung der Metallelektrode vor der Oxidation erfolgt, vorzugsweise eine Aktivierung ohne Umpolung der Elektrode.

Ausführungsform 33: Das Verfahren nach Ausführungsform 32, wobei die Aktivierung der Metallelektrode durch eines oder mehrere Salze von Nickel und/oder Cobalt und gegebenenfalls Eisen erfolgt.

Ausführungsform 34: Das Verfahren nach Ausführungsform 33, wobei die Salze ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ni_2SO_4 und/oder $CoSO_4$.

Ausführungsform 35: Das Verfahren nach Ausführungsform 33 oder 34, wobei das Salz oder die Salze in wässriger basischer Lösung vorliegen.

Ausführungsform 36: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 33 bis 35, wobei die Konzentration der Salze 0,05 bis 0,15 M beträgt.

Ausführungsform 37: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 35 oder 36, wobei eine oder mehrere Basen, vorzugsweise eine Base, unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $N(R^A)_4OH$, $N(R^A)_4acetat$, mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C_{1-4} -Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, Natriumacetat, KOH, Kaliumacetat, LiOH, Lithiumacetat, Na_2CO_3 , K_2CO_3 und Li_2CO_3 , besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.

Ausführungsform 38: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 35 bis 37, wobei die Konzentration der Base 10 mM bis 10 M, bevorzugt 0,2 bis 5 M, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 M, ganz besonders bevorzugt $1 \pm 0,1$ M beträgt.

Ausführungsform 39: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 32 bis 38, wobei die Aktivierung der Metallelektrode bei einer Ladungsmenge von 2 bis 10 Coulomb, vorzugsweise 5 bis 7 Coulomb erfolgt.

Ausführungsform 40: Das Verfahren nach einer der Ausführungsformen 32 bis 39, wobei die Aktivierung der Metallelektrode bei einer Temperatur von 10 bis 40°C, vorzugsweise bei 18 bis 27°C erfolgt.

Ausführungsform 41: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei in Formel (a) gemäß Schema (I)

 eine Einfachbindung darstellt, R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ring-kohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen.

Ausführungsform 42: Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei in Formel (a) gemäß Schema (I)

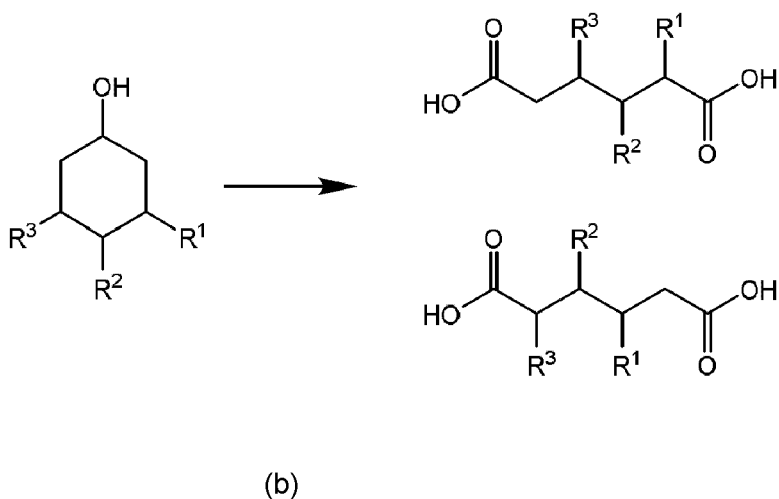
 eine Einfachbindung darstellt, R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ring-kohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen.

Ausführungsform 43: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, in Formel (a) gemäß Schema (I)

 eine Einfachbindung darstellt, R für -H steht und A für -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-C(H)(CH₃)-CH₂-, -CH₂-C(H)(CH₂CH₃)-CH₂- oder -CH₂-C(H)(CH₂CH₂CH₃)-CH₂- steht.

Ausführungsform 44: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen wobei in Formel (a) gemäß Schema (I)  eine Einfachbindung ist, R Wasserstoff ist und die Konzentration des cyclischen Edukts (a) 0,1 bis 1 M, bevorzugt 0,1 bis 0,5 M, besonders bevorzugt 0,17 bis 0,23 M, ganz besonders bevorzugt 0,18 bis 0,22 M beträgt.

Ausführungsform 45: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei dass das Verfahren gemäß Schema (II)



Schema (II)

durchgeführt wird, wobei

- R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, stehen und wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ ein solcher Alkylrest ist; bevorzugt

- nur einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, ist und besonders bevorzugt sind die Reste R^1 und R^3 Wasserstoff und R^2 ist ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt; bevorzugt.

Ausführungsform 46: Das Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das cyclische Edukt (a) 4-Methylcyclohexanol, 4-Ethylcyclohexanol oder 4-Propylcyclohexanol, vorzugsweise 4-Methylcyclohexanol, 4-Ethylcyclohexanol oder 4-n-Propylcyclohexanol ist.

Ausführungsform 47: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Elektrolyse in einer Batch-Elektrolysezelle oder in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle durchgeführt wird, bevorzugt in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle.

Ausführungsform 48: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei die Elektrolysezelle ungeteilt ist.

Ausführungsform 49: Das Verfahren nach mindestens einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als Kathodenmaterial Edelstahl, Platin oder Nickel oder eine Mischung davon eingesetzt wird, bevorzugt Edelstahl.

[0055] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, sind aber nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung auszulegen.

Beispiele:

Allgemeine Informationen und Methoden

[0056] Chemikalien von analytischer Qualität wurden von gängigen Anbietern (wie TCI, Aldrich, Rotisol, Fisher Chemical, VWR, Thermos scientific und Acros) bezogen und verwendet. Lösungsmittel wurden durch Standardmethoden wie Destillation oder Demineralisierung gereinigt.

[0057] Als Reaktionsbedingungen wurden, sofern nicht anders angegeben, Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur verwendet.

[0058] Die für die Reaktionen applizierten Elektroden waren kommerziell erhältlich und enthalten kleine Kanäle auf der Einlass- und Auslassseite: Edelstahl (1.4571) und RecematTM Nickelschaum. Sie passen zum Setup des IKA ElectroSyn flow 6-18. Für die Aktivierung wurde eine separate Blechelektrode (6×18 cm²) aus Edelstahl (1.4571) von der Universitätswerkstatt geschnitten. Als Galvanostat wurde ein TDK Lambda Genesys 750 W/1500 W Netzteil verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung einer Reglo Digital MasterflexTM-Schlauchpumpe (Modell-Nr. 78018-42) von Ismatec durch Ismapren-Schläuche (Größe 16) gepumpt. Ein Heizkreislauf wurde installiert und an eine IKA Kälte- und Umwälzthermostate WICO CBC 5 C (Modell RN41) angeschlossen.

[0059] Schmelzpunktbestimmung: Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät vom Typ M-565 (Büchi, Essen, Deutschland) gemessen. Die Heizrate betrug 1°C pro Minute.

[0060] NMR-Spektroskopie: Ein Bruker Avance III 600 (Bruker, Sondenkopf: 5 mm TCI-CryoProbe-Kopf mit z-Gradient und ATM) NMR-Spektrometer wurde verwendet, um ¹H (600 MHz) und ¹³C (151 MHz) Inverse Gated-Spektren bei 25°C aufzunehmen. Chemische Verschiebungen (δ) werden in Teilen pro Million (ppm) angegeben. Die Quantifizierung erfolgte durch Integration der jeweiligen Signale im ¹³C-Inverse-Gated-Spektrum gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard ($\delta = (55,4 \pm 0,02)$ ppm). Als Referenz wurde das DMSO-d₆-Signal gewählt ($\delta = 39,52$ ppm).

[0061] Flüssigchromatographie: Die Photodioden-Array-Analyse wurde unter Verwendung eines DUGA-20A3-Geräts von Shimadzu durchgeführt, das mit einer C18-Säule von Knauer (Eurosphere II, 100-5 C18, 150 × 4 mm) ausgestattet war. Die Säule wurde auf 25°C konditioniert und die Flussrate auf 1 ml/min eingestellt. Das wässrige Eluent wurde mit Ameisensäure (0,8 ml/2,5 l) gepuffert und mit Aceton (5 Vol.-%) stabilisiert. Zur Herstellung der Proben wurde das Carbonsäureproduktgemisch aus dem Reaktionsgemisch durch Säure-Base-Extraktion mit Ethylacetat extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Das Produkt wurde filtriert (VWR 13 mm Spritzenfilter mit 0,45 µm PTFE-Membran), gelöst und in Acetonitril (MS-Qualität) verdünnt. Diese organische Lösung wurde durch Flüssigkeitschromatographie analysiert.

[0062] Hochauflösende Massenspektren wurden unter Verwendung eines G6545A Q-ToF (Agilent GmbH, Waldbronn, Deutschland) mit dualer AJS-Elektrospray-Ionenquelle (Dual AJS ESI) erhalten. Die MS-Parameter waren wie folgt: Massenbereich: 80 bis 3200 m/z, Scanrate: 1 Spektrum s⁻¹, Zerstäuberdruck: 25 psig, Kapillarspannung: 3500 V, Fragmentor: 50 V, Skimmer: 45 V, Trockengastemperatur: 275°C, Trockengasfluss: 10 L min⁻¹, Sheath-Gastemperatur: 350 °C, Sheath-Gasfluss: 10 L min⁻¹. Die Massenkalkulation wurde am Tag der Messung mit einem externen Standard durchgeführt. Die Massengenauigkeit der Messergebnisse ist besser als 5 ppm. Die chromatographische Trennung

wurde auf einem 1260 Infinity II HPLC-System (Agilent GmbH, Waldbronn, Deutschland) mit G7111B 1260 Quaternary Pump, G7129A 1260 Vialsampler und G7116A 1260 Multicolumn Thermostat, ausgestattet mit einem Agilent EclipsePlus C18 RRHP (2,1 × 50 mm, 2,1 µm) durchgeführt Partikelgröße) analytische Säule. Elutionsmittel waren 98 % H₂O mit 2 % ACN und 0,05 % Ameisensäure (Eluent A) und 2 % H₂O mit 98 % ACN und 0,05 % Ameisensäure (Eluent B). Die folgende Gradientenelution wurde zur Trennung bei einer Flussrate von 200 µl min⁻¹ angewendet: Beginnend bei 10 % B für 1 min, gefolgt von einer linearen Erhöhung auf 95 % B bei 10 min, Beibehaltung von 95 % B bis 30 min, bevor es weitergeht, zurück zu 10 % B bei 33 min. Die Säule wurde vor der nächsten Messung 15 min lang bei 10 % B äquilibriert. Das Injektionsvolumen betrug 2 µl. Die Daten wurden mit der Agilent MassHunter Workstation LC/MS-Software Version 11.0 aufgezeichnet und die Datenanalyse wurde mit der Agilent MassHunter Workstation Qualitative Analysis-Software Version 10.0 durchgeführt.

[0063] MALDI TOF MS: Das Autoflex MALDI TOF Massenspektrometer von Bruker Daltonik GmbH (Fahrenheitstraße 4, 28359 Bremen, Deutschland) mit einem smartbeam™ II Nd:YAG Laser (355 nm) wurde verwendet. Das Bild wurde im linearen Modus gemessen. Als Matrix wurde 2-[(2E)-3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril (DCTB) verwendet.

Elektrolysezelle

[0064] Es wurde eine Durchflusselektrolysezelle mit einer geometrischen anodischen Oberfläche von 108 cm² verwendet (Figur 1). Der modulare Aufbau der Zelle ferner enthaltend einen selbsttragenden Rahmen und einem Käfig für die Schaumelektrode - alle mit einer aktiven geometrischen Oberfläche von 108 cm² - machen diesen Elektrolyseur besonders interessant für skalierte Elektrolysen im Durchflussmodus. Außerdem wird die große Wärmeableitung durch Kanäle hinter den Elektroden ermöglicht, die eine bessere Temperierung ermöglichen als bei kleineren kommerziellen Durchflusselektrolyseuren, bei denen nur das Reservoir auf eine bestimmte Temperatur eingestellt werden kann.

[0065] Figur 1 zeigt das Schema des Reaktionsaufbaus in einer ungeteilten Durchflusselektrolysezelle mit Edelstahlkathode und Nickelschaumanode, die von einer Nickelplattenelektrode kontaktiert wird. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 3 mm. Der Kühlkreislauf verwendete Wasser zur Temperierung zwischen 25 und 50 °C. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Mischeinheit IKA Magic lab mit DR-Mischelement (IKA-Werke GmbH & Co. KG Staufen, Deutschland) emulgiert.

Aktivierung der Nickelanode:

[0066] Zunächst wurde eine Aktivierungslösung hergestellt, bestehend aus 0,1 M NiSO₄(aq), 0,1 M NaOAc(aq) und 5 mM NaOH(aq). Diese Aktivierungslösung (420 mL) wurde in eine becherförmige Zelle aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gefüllt. Eine Edelstahlelektrode (6x18 cm) wurde eingetaucht und angeschlossen. Vor dem vollständigen Eintauchen und Anschließen der Nickelschaumanode im Abstand von 10 mm wurde diese in 1 M Natronlauge getaucht oder gründlich damit gespült und anschließend abgetropft. Eine Stromdichte von 5,0 mA cm⁻² wurde für 30 min angelegt. Dies entspricht einer Ladung von 9 C cm⁻². Die Aktivierungslösung wurde bei 300 U/min gerührt. Anschließend wurde der aktivierte dunkle Nickelschaum mit entmineralisiertem Wasser gespült. Die Edelstahlkathode wurde durch kurzes Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure (4M) gereinigt, dann mit Wasser gewaschen und mit Schleifpapier (Porengröße 300) behandelt, bis sie optisch homogen glänzte. Dann wurde die Zelle neu angeordnet. Obwohl REM-Bilder zeigten, dass der Reinigungsprozess die ursprüngliche Oberflächenmorphologie nicht vollständig wiederherstellte, konnte das oben beschriebene Aktivierungsverfahren auch auf die gereinigten Nickelschäume erfolgreich angewendet werden.

Durchführung der Durchflussezellelektrolyse:

[0067] Es wurde der kommerziell erhältliche modulare Durchflusselektrolyseur IKA ESF 6-18 verwendet, wie vorstehend beschrieben. Dieser war ungeteilt mit einer Nickelschaumanode (Recemat™ RCM-Ni4753.05), verbunden durch ein Nickelblech, und einer Edelstahlkathode (1.4571), jeweils mit den Abmessungen 6 × 18 cm². Es wurde ein Polytetrafluorethylen (PTFE) Abstandshalter (0,4 mm) verwendet. Die Nickelschaumanode wurde wie vorstehend beschrieben aktiviert.

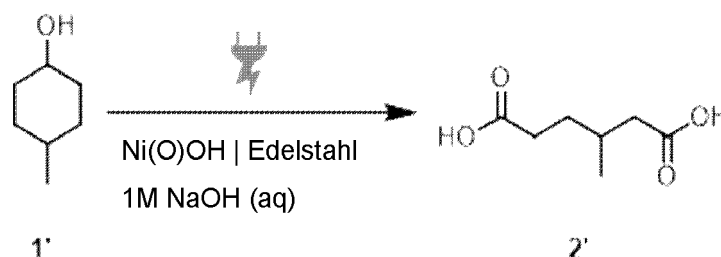
[0068] Das kommerziell erhältliche Mischgerät IKA magic LAB® wurde an den Rührbehälter IKA magic PLANT® angeschlossen. Darin wurde der Elektrolyt, bestehend aus NaOH(aq) (1 M) und dem jeweiligen cyclischen Edukt 4-Alkylcyclohexanol (1), emulgiert. Diese Mischeinheit verfügt über ein leistungsstarkes DR-Mischelement und pumpt die Flüssigkeit zyklisch in den Vorratsbehälter und von dort wieder zurück. Diese Durchflussrate beträgt 12.000 U/min (was ungefähr 70 L pro Stunde entspricht). Von dort speist eine Peristaltikpumpe die aufrechtstehende Durchflussezelle von unten. Ausgangsseitige Rohre sind mit dem Vorratsbehälter verbunden, wodurch der gebildete Wasserstoff sicher abgeführt werden kann. Eine vorgegebene Ladungsmenge sowie Stromdichte wurden angelegt und überwacht, wobei eine Python-Softwaresteuerung und der Galvanostat TDK Lambda Genesys verwendet wurden. Nach Beendigung der

Elektrolyse wurde das Reaktionsgemisch in umgekehrter Strömungsrichtung aus dem Elektrolyseur gepumpt. Dann Methyl-tert-butylether (MTBE, 80 ml) und 1 M Natronlauge (80 ml) wurden verwendet, um die Zelle nacheinander zu reinigen. Alle Fraktionen wurden vereinigt und mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion in einem 2L Perforator aufgearbeitet

[0069] Dabei wurden aus der basischen wässrigen Reaktionsmischung zunächst nichtsaure Komponenten mit MTBE extrahiert. Nach Ansäuern auf pH 1-2 wurden die Säuren mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Fraktionen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Die verbleibende Säurefraktion wurde gewogen und die Produkte quantitativ durch ^{13}C Inverse Gated NMR-Spektroskopie analysiert. Als interner Standard wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol (0,1 mmol) verwendet.

Beispiel 1:

[0070]



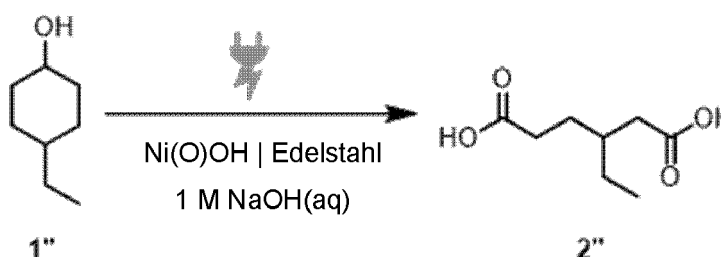
[0071] Es wurde eine anodische Oxidation von 4-Methylcyclohexanol (1') zu 3-Methyladipinsäure (2') in der vorstehend beschriebenen Durchflusszelle durchgeführt.

[0072] 4-Methylcyclohexanol-Oxidation: 4-Methylcyclohexanol (1', 10 mmol, $c = 0,1 \text{ M}$, Isomerengemisch) wurde mit Natronlauge (1 M) in einem Becherglas ($V = 100 \text{ mL}$) vermischt. Die Zelle wurde mit einem externen IKA-HBC-5-Thermostaten auf 50°C temperiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Flussrate von 61 mL min^{-1} durch den Elektrolyseur gepumpt. Die angewandte Stromdichte wurde dabei auf $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ eingestellt, und insgesamt wurde eine Ladung von 8,0 F verwendet. Nach der Reaktion wurde das Produktgemisch gesammelt, tert-Butylmethylether durch die Zelle gepumpt und eine Säure-Base-Extraktion durchgeführt. Dazu wurde das basische Reaktionsmedium dreimal mit tert-Butylmethylether (je 100 mL) extrahiert, mit 4,5 M Schwefelsäure auf pH 1-2 angesäuert und viermal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 und anschließender Lösungsmittelentfernung wurde das Produktgemisch mittels ^1H - und ^{13}C -Inverse-Gated-NMR gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard analysiert.

Beispiel 2:

[0073] Zunächst erfolgte eine Synthese von 4-Ethylcyclohexanol gemäß der nachfolgenden Vorschrift. 4-Ethylphenol (100 g, 0,82 mol) wurde in Methanol (500 mL) gelöst, Ruthenium/Kohle (10 g, 5% Ru auf C) wurde in den 1-Liter-Autoklaven gegeben und eine Wasserstoffatmosphäre (10 bar) angelegt. Der Autoklav wurde auf 120°C temperiert. Zur Kontrolle der Ausbeute an 4-Ethylcyclohexanol (1'') wurden einmal täglich Proben (0,1 mL des Reaktionsmediums) entnommen. Die Produktbildung wurde gaschromatographisch verfolgt und die Reaktion gestoppt, wenn keine weitere Produktbildung beobachtet wurde. 4-Ethylphenol wurde von Sigma Aldrich gekauft, Ruthenium wurde von Heraeus Chemicals gekauft. 4-Ethylcyclohexanol (1'') wurde im 200-g-Maßstab mit isolierten Ausbeuten von bis zu 95 % nach Vakuumdestillation synthetisiert.

[0074] Anschließend erfolgte die elektrochemische Oxidation von 4-Ethylcyclohexanol zu 3-Ethyladipinsäure gemäß nachfolgendem Schema 1



[0075] Hierbei wurde die Oxidation in einem *Design-of-Experiment* Screening Verfahren in Hinblick auf die Parameter Reaktionstemperatur, Flussrate, Konzentration des cyclischen Edukts und Stromdichte unterzogen. Auch hierbei wurde eine wie vorstehend aktivierte Nickelschaumanode und eine V5A Edelstahlplattenkathode eingesetzt. Die Reaktion erfolgt in einer halb stabilen Emulsion des cyclischen Edukts mit 1 M NaOH(aq), da sich die beiden Flüssigkeiten unter Standardbedingungen nicht mischen.

[0076] Für die Durchführung des Screening Verfahrens wurde dabei ein Aufbau Masterflex™ PharMed™ BPT, L/S 16, Röhrchen für den Langzeiteinsatz installiert. Zum Pumpen wurde eine Masterflex™ Ismatec™ Peristaltikpumpe 78018-42 verwendet. Zum kontinuierlichen Mischen wurde ein IKA Magic Lab / IKA Magic Plant System mit einem DR-Mischelement (IKA-Werke GmbH & Co. KG Staufen, Deutschland) verwendet. Bei allen Experimenten arbeitete das Mischsystem mit 12.000 U/min ($\approx 70 \text{ L h}^{-1}$ Umwälzrate), um eine optisch halb stabile Emulsion für die Zeit zu erreichen, die durch den Durchflusselektrolyseur und zurück in den Mischer gepumpt wird. Für alle Reaktionen wurde eine Ladung von 9 F verwendet.

[0077] Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie folgt: Nach jedem Experiment wurde das Reaktionsgemisch in einem Fläschchen aufgefangen und tert-Butylmethylether (50 mL) 1 Minute lang im Zyklusmodus durch den Elektrolyseur gepumpt, um Verluste zu minimieren. Das Gleiche wurde mit 1 M Natronlauge (50 mL) gemacht. Im Anschluss wurde eine Säure-Base-Extraktion mit einem Perforator nach Ludwig durchgeführt. Dabei können hohe Rührgeschwindigkeiten leichter erreicht werden, wenn ein kleiner Rührstab eingesetzt wird. Zusätzlich sollte das Lösungsmittel in das Hauptfach aufgefüllt werden. Das gelbe basische Reaktionsgemisch wurde über Nacht mit MTBE extrahiert. Anschließend wurden die beiden Phasen getrennt und die wässrige Schicht mit 4,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ auf pH 1-2 angesäuert. Die Extraktion des neutralisierten Rohprodukts erfolgte dann in einem Perforator mit Ethylacetat.

[0078] Die beiden organischen Fraktionen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter niedrigem Druck entfernt und das Produkt mittels ^{13}C Inverse Gated NMR mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard analysiert.

[0079] Zur Isolierung wurde das erhaltene Carbonsäuregemisch im Vakuum über eine Vigreux-Kolonnen bei 10^0 - 10^{-2} mbar destilliert. Das Hauptprodukt wurde bei 180-220°C destilliert. Die verbleibende gelbe Farbe konnte durch Umkristallisation aus Heptan entfernt werden. Falls Ethylester der 3-Ethyladipinsäure vorhanden waren, wurde das Produktgemisch in Natronlauge (3M) gelöst, auf 80 °C erhitzt und 3 Stunden lang kräftig gerührt. Dann wurde das Gemisch in einem ausreichend großen Scheidetrichter mit tert-Butylmethylether ($3 \times$ ein Drittel des wässrigen Volumens) extrahiert, mit $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ (4,5 M) auf pH 2-3 angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Fraktion wurde über MgSO_4 getrocknet, und nach Entfernung des Lösungsmittels wurden die Kristalle gewonnen. Eine zweite Umkristallisierung führte optisch zu einer höheren Reinheit.

[0080] Für das Parameter-DoE-Screening wurden vier Parameter variiert: die Konzentration des cyclischen Edukts c, die Reaktionstemperatur T, die Flussrate des Reaktionsmediums Φ sowie die Stromdichte j, wobei die entsprechenden Parametergrenzen in der nachstehenden Tabelle 1 wiedergegeben sind. Neben den gesetzten Parametergrenzen wurden auch Zentralpunktversuche durchgeführt. Alle Versuche wurden einmal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Umsetzungen zu bestimmen, und die Reaktionsreihenfolge dieser 18 chemischen Versuche wurde randomisiert. Die Reaktion dauerte zwischen 0,9 und 2,3 Tagen. Quantitative NMR-Ausbeuten von nahezu 40 % wurden für das Zielprodukt (2") erzielt. Die maximale isolierte Ausbeute betrug 39 %. Die Nickelschaumanode wurde für alle hier berichteten Reaktionen wiederverwendet, wodurch sich der Abfallstrom verringerte.

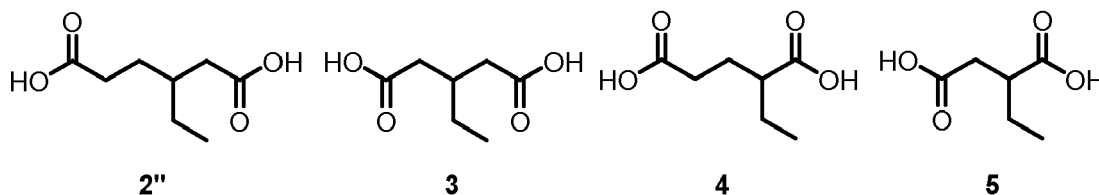
Tabelle 1: Parameter des DoE-Screenings. Die geometrische Stromdichte bezieht sich auf den Strom im Verhältnis zur geometrischen anodischen Oberfläche des anodischen Schaums - 108 cm^2 . Reaktionsbedingungen: 1 M NaOH (aq), Wasser, Aktivierung = $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (geometrische Stromdichte), Aktivierung = 10 C cm^{-2} , 9 F. Die Durchflussrate der Reaktion Φ ist eine kumulierte Durchflussrate beider Röhren. Jeder Parameter hat drei Datenpunkte.

Parameter	Untere Grenze	Mittlerer Wert	Obere Grenze
Temperatur der Reaktionsmischung, T	25.0 °C	37.5 °C	50.0 °C
Konzentration von 4-Ethylcyclohexanol, c	0.2 M	0.35 M	0.5 M
Durchflussrate der Reaktion, Φ	10 mL min^{-1}	30 mL min^{-1}	50 mL min^{-1}
geometrische Stromdichte, j	3 mA cm^{-2}	4 mA cm^{-2}	5 mA cm^{-2}

[0081] Es wurde festgestellt, dass die Durchflussrate und die Konzentration des Edukts den größten Einfluss auf die Ausbeute an gewünschtem Produkt haben. Höhere Durchflussraten, insbesondere von 30 bis 50 mL min^{-1} und niedrigere Konzentrationen des Edukts, insbesondere von 0,2 bis 0,35 M, wirken sich positiv auf die Ausbeute an 3-Ethyladipin-

säuren aus.

[0082] Das analysierte Produktspektrum ist der untersuchten Oxidation von 4-Ethylcyclohexanol ist nachstehend wiedergegeben:



[0083] Strukturen von 3-Ethyladipinsäure (2''), 3-Ethylglutarsäure (3), 2-Ethylglutarsäure (4) und Ethylbernsteinsäure (5).

[0084] Eine graphische Auswertung der Parameter-Ergebnisse mit einer Auftragung entsprechend der qNMR-Ausbeuten von 3-Ethyladipinsäure (2) ist in Figur 2 wiedergegeben. Die getesteten Parameter sind Reaktionstemperatur T (25 °C, 37,5 °C und 50 °C), Flussrate des Reaktionsgemischs Φ (10 mL min⁻¹, 30 mL min⁻¹ und 50 mL min⁻¹), Konzentration von 4-Ethylcyclohexanol c(1) (0,2 m, 0,35 m und 0,5 m) und applizierte Reaktions-Stromdichte j (3,0 mA cm⁻², 4,0 mA cm⁻² und 5,0 mA cm⁻²).

[0085] Das Screening ergab, dass eine besondere Kombination der getesteten vier Parameter zu den höchsten Ausbeuten führt, nämlich eine Flussgeschwindigkeit von 50 mL min⁻¹, eine Reaktionstemperatur von 25 °C, eine Stromdichte j von 5,0 mA cm⁻² und eine Edukt-Konzentration von 0,2 mol/l. Damit konnten Ausbeuten an dem gewünschten Produkt (2'') von deutlich über 30% erreicht werden.

[0086] Mit diesen Parametern ergaben sich die besten quantitativen NMR-Ausbeuten der Produkte wie folgt:

Y_qNMR (3-Ethyladipinsäure) = 38%

Y_qNMR (3-Ethylglutarsäure) = 4%

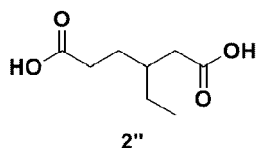
Y_qNMR (2-Ethylglutarsäure) = 4%,

Y_qNMR (Ethylbernsteinsäure) = 1%.

[0087] Nach dem Aufarbeitungsverfahren wurde 2'' mit einer Ausbeute von 38 % isoliert. Dies ist die effizienteste Isolierung von 2'' nach einer elektrochemischen Synthese, über die bisher berichtet wurde.

Charakterisierung von 3-Ethyladipinsäure (2'')

[0088]



[0089] 2'' wurde elektrochemisch nach dem oben beschriebenen Verfahren aus 4-Ethylcyclohexanol (6,41 g, 50 mmol, 0,2 M) synthetisiert. Das Produkt 2'' wurde durch Säure-Base-Extraktion, Vakuumdestillation und Umkristallisation aus n-Heptan als hellgelber kristalliner Feststoff erhalten (3,31 g, 19 mmol, 30 %).

[0090] ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 12.04 (s, 2H), 2.18 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 2.12 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 1.68 (hept, J = 6.5 Hz, 1H), 1.57 - 1.42 (m, 2H), 1.33 - 1.21 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.5 Hz, 3H).

[0091] ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 174.75, 174.29, 38.07, 35.41, 31.20, 28.17, 25.63, 10.69.

[0092] Schmelzpunkt: (47.4 - 49.8) °C.

[0093] HRMS (ESI+) m/z: berechnet für C₈H₁₄O₄ + H⁺ 175.0965 [M+H]⁺, gefunden: 175.0965.

Beispiel 3:

[0094] Es wurde eine anodische Oxidation von 4-Propylcyclohexanol zu 3-Propyladipinsäure in der vorstehend beschriebenen Durchflusszelle durchgeführt und die Entwicklung der Ausbeute von der 3- Propyladipinsäure im Reaktionsverlauf analysiert.

[0095] Figur 3 zeigt die qNMR Ausbeute-Änderung von 3-Propyladipinsäure im Verlauf der applizierten Ladung. Die

qNMR Ausbeute wurde gegen den Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol analysiert.

[0096] Die Bildung von 3-Propyladipinsäure wurde von der Bildung des 4-Propylcyclohexanons beeinflusst. 1 F nach der maximal verfügbaren Konzentration von 4-Propylcyclohexanon war die Produktionsrate von 3-Propyladipinsäure am größten. Das Endresultat war eine Ausbeute von über 30%.

[0097] Daran anschließend wurde die Reaktionsführung so geändert, dass 4-Propylcyclohexanon in einer möglichst stabilen Konzentration vorlag, damit die Produktionsrate von 3-Propyladipinsäure konstant gehalten wurde. Dafür wurde das Edukt konstant zugeführt, abgestimmt auf die Produktionsrate von 3-Propyladipinsäure.

[0098] Überraschenderweise wurde auch hier eine hohe Ausbeute des gewünschten Produktes beobachtet. Diese Vorgehensweise hat somit einen positiven Einfluss auf die Ausbeute und ermöglicht ferner eine kontinuierliche Reaktionsführung.

[0099] Die qNMR Ausbeute-Änderung von 3-Propyladipinsäure bei Zuführung von 4-Propylcyclohexanon im Verlauf der applizierten Ladung ist in der Figur 4 wiedergegeben.

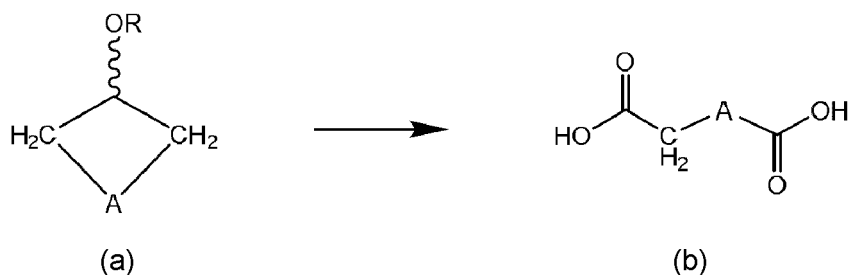
Bezugszeichenliste:

[0100]

- 1 Durchflusselektrolysezelle
- 2 selbststehender Rahmen und Käfig für die Elektrode
- 3 Mischer
- 4 Emulsion
- 5 Edelstahl-Elektrode
- 6 Nickelschaumelektrode
- 7 Nickel-Plattenelektrode
- 8 Kühlkreislauf
- 9 Kühlkreislauf
- 10 Kühlkreislauf
- 11 Pumpe

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkandicarbonsäuren (b) durch ringöffnende Oxidation in einer Emulsion wenigstens eines cyclischen Edukts (a) in einer Elektrolysezelle gemäß Schema (I)



Schema (I),

wobei  eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt und R entsprechend vorhanden ist oder nicht, wobei R Wasserstoff oder ein Acylrest ist und der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen ist und alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen

und wobei die Oxidation an einer Metallelektrode durchgeführt wird, die zumindest teilweise aus Nickel und/oder Cobalt besteht.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine kontinuierliche Zuführung des cyclischen Edukts (a) in die Elektroly-

sezelle erfolgt.

3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Oxidation mit folgenden Parametern erfolgt:

- 5 - einer Reaktionstemperatur von 10 bis 50° C, bevorzugt 10 bis 30 °C, besonders bevorzugt 20 bis 27 °C, ganz besonders bevorzugt 24 bis 26 °C und/oder
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 10 bis 100 mL min⁻¹, bevorzugt 20 bis 80 mL min⁻¹, besonders bevorzugt 40 bis 60 mL min⁻¹; ganz besonders bevorzugt 45 bis 55 mL min⁻¹; und/oder
- 10 - einer Konzentration des cyclischen Edukts (a) von 0,1 bis 1 M, bevorzugt 0,1 bis 0,5 M, besonders bevorzugt 0,17 bis 0,23 M, ganz besonders bevorzugt 0,18 bis 0,22 M und/oder
- einer applizierten Stromdichte von 1 bis 10 mA cm⁻², bevorzugt 2 bis 8 mA cm⁻², besonders bevorzugt 3 bis 7 mA cm⁻², ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 mA cm⁻², wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht,

15 vorzugsweise mit folgenden Parametern:

- einer Reaktionstemperatur von 25 ± 2,5 °C und/oder
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 50 ± 5 mL min⁻¹ und/oder
- einer Konzentration des Edukts (a) 0,2 ± 0,02 M und/oder
- 20 - einer applizierten Stromdichte von 5,0 ± 0,5 mA cm⁻² wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht,

besonders bevorzugt mit folgenden Parametern:

- 25 - einer Reaktionstemperatur von 25 ± 2,5 °C und
- einer Flussrate des Reaktionsmediums von 50 ± 5 mL min⁻¹ und
- einer Konzentration des Edukts (a) 0,2 ± 0,02 M und
- einer applizierten Stromdichte von 5,0 ± 0,5 mA cm⁻² wobei sich die Flächenangabe jeweils auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes bezieht.

30 4. Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Emulsion des cyclischen Edukts (a) in Wasser vorliegt, wobei die Emulsion bevorzugt wenigstens eine Base aufweist, besonders bevorzugt wenigstens eine anorganische Base oder eine organische Base, ganz besonders bevorzugt eine oder mehrere Basen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N(R^A)₄OH mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C₁₋₄-Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ und Li₂CO₃, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.

35 5. Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Metallelektrode 0 bis 100 Gew.-% Nickel und 100 bis 0 Gew.-% Cobalt, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt von Nickel und Cobalt in der Elektrode, oder
40 10 bis 100 Gew.-% Nickel und 0 bis 90 Gew.-% Eisen aufweist, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt von Nickel und Eisen in der Elektrode.

45 6. Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Metallelektrode eine Ni(O)OH-Schaumelektrode ist, wobei die Ni(O)OH-Schaumelektrode als Metall insbesondere mindestens zu 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85, 90, 95, 98 oder 99 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99,9, insbesondere bevorzugt mindestens 99,99 Gew.-% Nickel enthält, jeweils bezogen auf den Metallgehalt der Ni(O)OH-Schaumelektrode.

50 7. Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Metallelektrode vor der Durchführung der Oxidation durch in Kontakt bringen mit Base, vorzugsweise wenigstens einer anorganischen Base und/oder wenigstens einer organischen Base vorbehandelt wird, wobei vorzugsweise eine oder mehrere Basen eingesetzt werden, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N(R^A)₄OH, N(R^A)₄acetat, mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C₁₋₄-Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, Natriumacetat,
55 KOH, Kaliumacetat, LiOH, Lithiumacetat, Na₂CO₃, K₂CO₃ und Li₂CO₃, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.

8. Das Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Base in wässriger Lösung eingesetzt wird, insbesondere in einer Kon-

zentration der Base von 10 mM bis 10 M, bevorzugt 0,2 bis 5 M, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 M, ganz besonders bevorzugt $1 \pm 0,1$ M und/oder wobei das in Kontakt bringen der Metallelektrode mit der Base bei einer Temperatur von 10 bis 40°C, vorzugsweise bei 18 bis 27°C erfolgt.

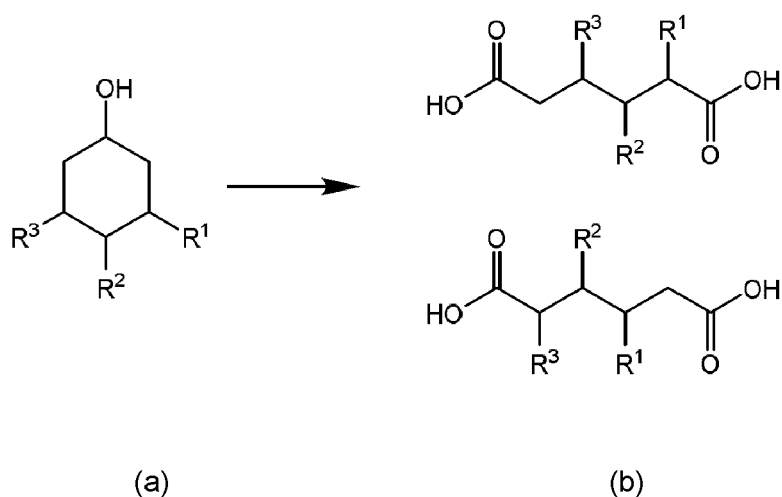
- 5 **9.** Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Aktivierung der Metallelektrode, vorzugsweise ohne Umpolung, vor der Oxidation erfolgt, vorzugsweise durch eines oder mehrere Salze von Nickel und/oder Cobalt und gegebenenfalls Eisen, besonders bevorzugt durch Salze, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ni_2SO_4 und/oder CoSO_4 .
- 10 **10.** Das Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Salz oder die Salze in wässriger basischer Lösung vorliegen, wobei eine oder mehrere Basen, vorzugsweise eine Base, unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $\text{N}(\text{R}^A)_4\text{OH}$, $\text{N}(\text{R}^A)_4\text{acetat}$, mit R^A jeweils unabhängig voneinander H oder C_{1-4} -Alkyl, linear oder verzweigt, NaOH, Natriumacetat, KOH, Kaliumacetat, LiOH, Lithiumacetat, Na_2CO_3 , K_2CO_3 und Li_2CO_3 , besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NaOH und KOH.
- 15 **11.** Das Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei die Aktivierung der Metallelektrode bei einer Temperatur von 10 bis 40°C, vorzugsweise bei 18 bis 27°C erfolgt.

- 20 **12.** Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Formel (a) gemäß Schema (I)

 eine Einfachbindung darstellt, R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ring-kohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen, vorzugsweise

 eine Einfachbindung darstellt, R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ring-kohlenstoffe von A im cyclischen Edukt (a) des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten und/oder mindestens einen Alkylsubstituenten tragen, besonders bevorzugt  eine Einfachbindung darstellt, R für -H steht und A für - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, - $\text{CH}_2\text{-C(H)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$, - $\text{CH}_2\text{-C(H)(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ oder - $\text{CH}_2\text{-C(H)(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ steht.

- 35 **13.** Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche wobei  eine Einfachbindung ist, R Wasserstoff ist und die Konzentration des cyclischen Edukts (a) 0,1 bis 1 M, bevorzugt 0,1 bis 0,5 M, besonders bevorzugt 0,17 bis 0,23 M, ganz besonders bevorzugt 0,18 bis 0,22 M beträgt.
- 40 **14.** Das Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dass das Verfahren gemäß Schema (II)



Schema (II)

durchgeführt wird, wobei

- R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, stehen und wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 ein solcher Alkylrest ist; bevorzugt
- nur einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, ist und besonders bevorzugt sind die Reste R^1 und R^3 Wasserstoff und R^2 ist ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt.

- 15.** Das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das cyclische Edukt (a) 4-Methylcyclohexanol, 4-Ethylcyclohexanol oder 4-Propylcyclohexanol, vorzugsweise 4-Methylcyclohexanol, 4-Ethylcyclohexanol oder 4-n-Propylcyclohexanol ist.

Fig. 1

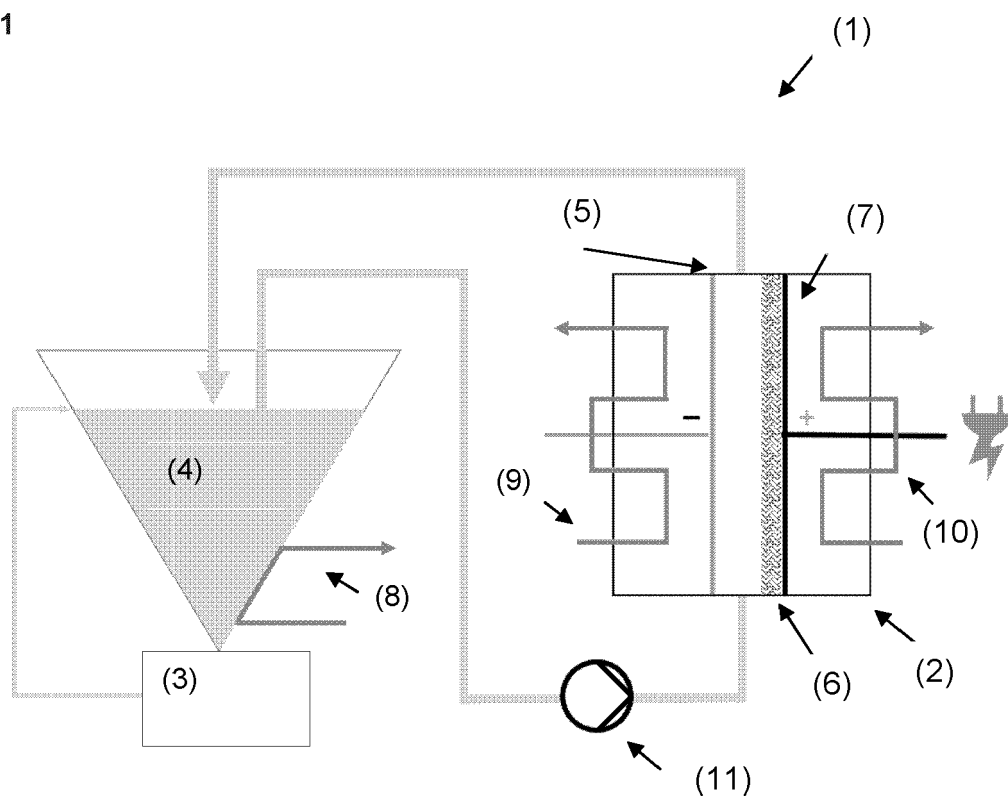


Fig. 2

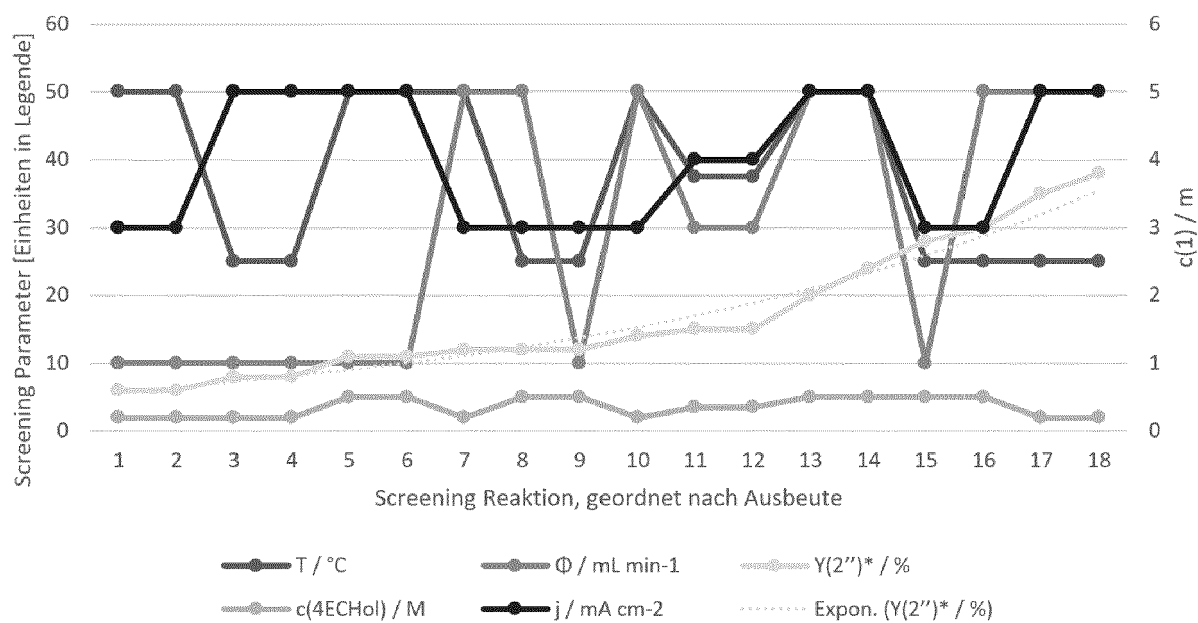


Fig. 3

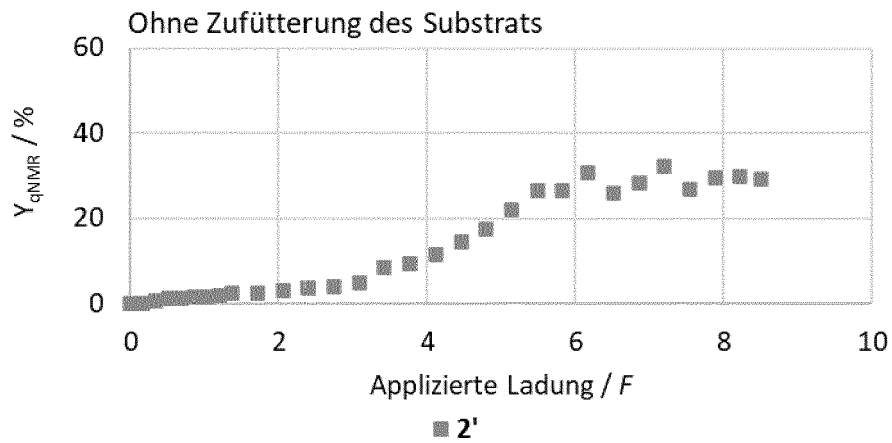
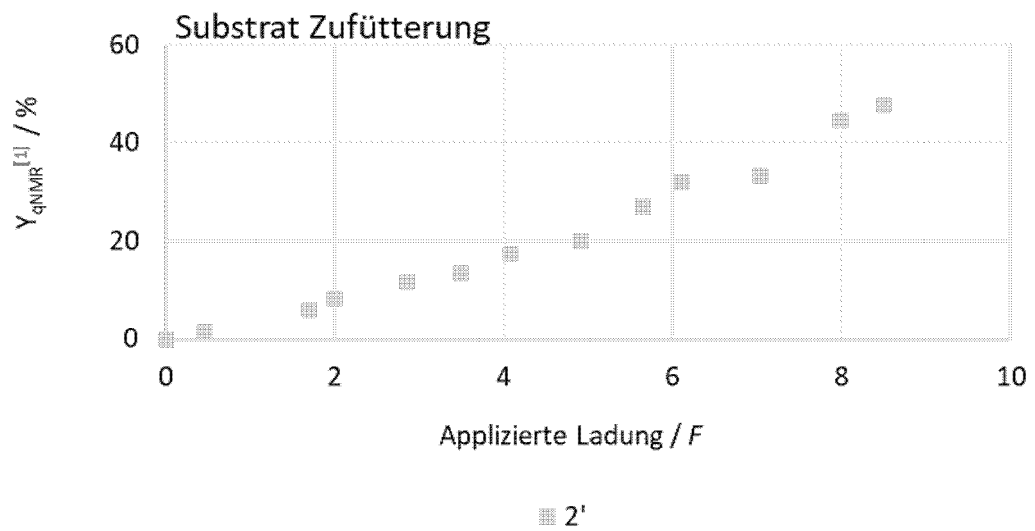


Fig. 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 17 1123

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	LYALIN B V ET AL: "Electrosynthesis of glutaric acid and regularities of electrocatalytic oxidation of cycloalkanones at a NiOOH anode in aqueous NaOH", RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN INTERNATIONAL EDITION SERIYA KHIMICHESKAYA, SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, INC, Bd. 58, Nr. 12, 22. Oktober 2010 (2010-10-22), Seiten 2426-2431, XP019829781, ISSN: 1573-9171 * das ganze Dokument * -----	1-11	INV. C25B3/07 C25B3/23 C25B11/031 C25B11/042
X,D	WO 2021/249775 A1 (EVONIK OPERATIONS GMBH [DE]) 16. Dezember 2021 (2021-12-16) * das ganze Dokument * -----	1-15	
A	EP 0 278 219 A2 (BASF AG [DE]) 17. August 1988 (1988-08-17) * das ganze Dokument * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		14. November 2023	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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 23 17 1123

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.

14-11-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2021249775 A1	16-12-2021	CN 115917047 A	04-04-2023
		EP 3922758 A1	15-12-2021
		EP 4165236 A1	19-04-2023
		JP 2023529827 A	12-07-2023
		US 2023212762 A1	06-07-2023
		WO 2021249775 A1	16-12-2021
EP 0278219 A2	17-08-1988	DE 3700709 A1	21-07-1988
		EP 0278219 A2	17-08-1988
		JP S63176487 A	20-07-1988

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2907898 A1 [0007]
- US 20150225861 A1 [0007]
- WO 2021249775 A1 [0007]
- CN 111229267 A [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **SATO, K. A.** Green'' Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide. *Science*, 1998, vol. 281 (5383), 1646-1647 [0002]
- **LANG, M. ; LI, H.** Sustainable Routes for the Synthesis of Renewable Adipic Acid from Biomass Derivatives. *ChemSusChem*, 2022, vol. 15 (1 [0003]
- **JUD, W. ; SALAZAR, C. A. ; IMBROGNO, J. ; VERGHESE, J. ; GUINNESS, S. M. ; DESROSIERS, J.-N. ; KAPPE, C. O. ; CANTILLO, D.** Electrochemical Oxidation of Alcohols Using Nickel Oxide Hydroxide as Heterogeneous Electrocatalyst in Batch and Continuous Flow. *Org. Process Res. Dev.*, 2022, vol. 26 (5), 1486-1495 [0006]
- **JOHANNES KAULEN ; HANS-JÜRGEN SCHÄFER.** *Tetrahedron*, 1982, vol. 38 (22), 3299-3308 [0007]
- **HANS-JÜRGEN SCHÄFER.** *Topics in Current Chemistry*, 1987, vol. 142, 101-129 [0007]
- Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode. Anwendung zur selektiven Oxidation von Hydroxysteroiden. **JOHANNES KAULEN.** Dissertation. Universität Münster, 1981 [0007]
- **B.V. LYALIN ; V.A. PETROSYAN.** *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, vol. 46 (11), 1199-1214 [0007]
- Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, März 2004, vol. 53 (3), 688-692 [0007]
- **SCHMITT et al.** *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, vol. 11, 473-480 [0007]
- **A. L. RAUEN ; F. WEINELT ; S. R. WALDVOGEL.** *Green Chem.*, 2020, vol. 22, 5956-5960 [0008]
- **H.-J. SCHÄFER.** *Electrochem. Top. Curr. Chem.*, 1987, vol. 142, 101-129 [0008]