

(19)



(11)

EP 4 253 605 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: **22164784.5**

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

(22) Anmeldetag: **28.03.2022**

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

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

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

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

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

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

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

EP 4 253 605 A1

Beschreibung

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

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

[0003] Bislang sind nur wenige elektrochemische Verfahren zur Synthese von Dicarbonsäuren aus Cycloalkenen mittels direkter C=C-Bindungsspaltung beschrieben. Die bekannten Verfahren arbeiten hierbei meist mediert, ebenfalls unter Verwendung von teuren Übergangsmetallkatalysatoren. Hierbei wird üblicherweise ein zusätzliches Oxidationsmittel benötigt, welches elektrochemisch regeneriert wird (CN 101092705A; U.-St. Bäumer, H. J. Schäfer, J. Appl. Electrochem. 2005, 35, 1283-1292). Des Weiteren werden zumeist toxische Übergangsmetalle bzw. deren Oxide als Elektrodenmaterialien verwendet (S. Torii, T. Inokuchi, R. Oi, J. Org. Chem. 1982, 47, 47-52; D. D. Davis, D. L. Sullivan, Process for the Preparation of Dodecanedionic Acid, 1991, US 5026461 A). Oft werden geteilte Zellen verwendet, was mit einem komplexeren Zellaufbau einhergeht (CN 101092705A). Bekannte Methoden, die keine zusätzlichen Übergangsmetallkatalysatoren benötigen, arbeiten potentiostatisch, erfordern Zweiphasengemische und liefern schlechte Stromausbeuten, so dass eine Skalierbarkeit und Wirtschaftlichkeit nicht gewährleistet werden können (S. Torii, T. Inokuchi, R. Oi, J. Org. Chem. 1982, 47, 47-52; U. Baumer, Electrochimica Acta 2003, 48, 489-495).

[0004] Weiterhin ist bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nur ein geringes Substratspektrum zugänglich oder eine Präfunktionalisierung erforderlich. Zudem wird im Stand der Technik überwiegend die Synthese zu den entsprechenden Carbonsäureestern beschrieben, so dass zur Generierung der Carbonsäuren ein weiterer Schritt der Hydrolyse erforderlich wird, der zusätzliche Zeit und Ressourcen erfordert.

[0005] Der Einsatz von teuren Übergangsmetallen, als Elektrokatalysatoren oder als Elektrodenmaterialien, sowie die Anwendung chemischer Oxidationsmittel, meist als Überschuskomponente, führen auf Grund des erhöhten Materialeinsatzes zu anfallenden Reagenzabfällen, die teilweise aufwendig entsorgt oder regeneriert werden müssen.

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

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

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

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

(b) Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;

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

[0009] 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.

[0010] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zur elektrochemischen Oxidation Luftsauerstoff zur Einführung der Sauerstofffunktion in Cycloalkene verwendet werden kann. Auf den Einsatz chemischer Oxidationsmittel, wie reaktiver Peroxide, und hochpreisiger Katalysatoren mit aufwendigen Ligandensystemen kann hierbei verzichtet werden. Gleichzeitig kann der Einsatz von giftigen und/oder potenziell kanzerogenen Stoffen reduziert oder sogar vollständig vermieden werden. Die erarbeitete Methode stellt eine kostengünstige und umweltschonende Alternative zu bisher bestehenden Synthesen dar. 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.

[0011] Ebenfalls überraschend wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Nutzung von elektrischem Strom zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren und Ketocar-

bonsäuren aus Cycloalkenen 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.

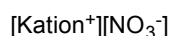
[0013] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalkene zum Einsatz kommen, die monocyclisch oder bicyclisch sind. Vorzugsweise kommen unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte monocyclische Cycloalkene zum Einsatz, wobei unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach ungesättigte monocyclische Cycloalkene besonders bevorzugt sind. Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Cycloalkene weisen endocyclische, ungesättigte Bindungen auf.

[0014] Vorzugsweise können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten monocyclischen Cycloalkene 5 bis 12 C Atome, besonders bevorzugt 6 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 C Atome im Ringsystem aufweisen. Diese Cycloalkene können einfach oder mehrfach ungesättigt sein, wobei einfach ungesättigte Cycloalkene bevorzugt sind. Diese Cycloalkene können jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein. Sofern sie einfach oder mehrfach substituiert sind, sind diese vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl Phenyl oder Benzyl substituiert. Die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten können selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.

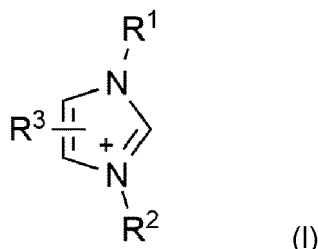
[0015] Bevorzugt können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten bicyclischen Cycloalkene 7 bis 18 C Atome, besonders bevorzugt 7 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 C Atome im Ringsystem aufweisen. Diese Cycloalkene können einfach oder mehrfach ungesättigt sein, wobei einfach ungesättigte Cycloalkene bevorzugt sind. Diese Cycloalkene können jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein. Sofern sie einfach oder mehrfach substituiert sind, sind diese vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert. Die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten können selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.

[0016] Ganz besonders bevorzugt kann das monocyclische oder bicyclische Cycloalken ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1-Phenylcyclohex-1-en, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Caren.

[0017] Gemäß Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes. Dieses Nitratsalz fungiert sowohl als Leitsalz wie auch als Mediator des erfindungsgemäßen Verfahrens der elektrochemischen Oxidation. Vorzugsweise kommen dabei ein anorganisches oder organisches Nitrat der allgemeinen Formel



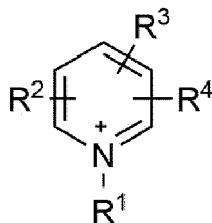
zur Anwendung, wobei das [Kation⁺] ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na⁺, K⁺, Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R¹R²R³R⁴N⁺] mit R¹, R², R³, R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder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



mit R¹ und R², unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und R³ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt,

Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)

[0018]



mit R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, insbesondere C₁-bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R¹ᵃR²ᵃR³ᵃR⁴ᵃP⁺] mit R¹ᵃ, R²ᵃ, R³ᵃ, R⁴ᵃ, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt.

[0019] 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 R¹ und R², unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R³ für Wasserstoff steht. Besonders bevorzugt sind Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (I), in denen R¹ für Methyl und R² für Ethyl stehen oder R¹ für Methyl und R² für Methyl stehen und R³ jeweils für Wasserstoff steht.

[0020] 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 R¹ für C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht. Besonders bevorzugt sind Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (II) in denen R¹ für C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht und die Reste R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, wobei eine einfache Substitution in 2-, 3- oder 4-Position, eine zweifache Substitution in 2,4-, 2,5- oder 2,6-Position oder eine dreifache Substitution in 2,4,6-Position bevorzugt ist.

[0021] 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 [R¹R²R³R⁴N⁺][NO₃⁻] oder ein organisches Phosphoniumsalz der Zusammensetzung [R¹ᵃR²ᵃR³ᵃR⁴ᵃP⁺][NO₃⁻], wobei ein organisches Ammoniumnitratsalz der Zusammensetzung [R¹R²R³R⁴N⁺][NO₃⁻] besonders bevorzugt ist.

[0022] 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.

[0023] Am meisten bevorzugt kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren als organisches Nitratsalz Tetra-n-butylammonium-nitrat oder Methyltri-n-octylammoniumnitrat zur Anwendung.

[0024] 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.

[0025] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wird das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken 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 das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken 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 das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken 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.

[0026] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Reaktionsmedium ist unter den Bedingungen, unter denen das Verfahren durchgeführt wird, flüssig und eignet sich zum teilweisen oder vollständigen Auflösen der eingesetzten Komponenten, d.h. insbesondere des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methylethylketon, 3-Pentanone, Cyclohexanon, Nitromethan, Nitropropan, tert.-Butylmethylether, Dimethylsulfoxid, gamma-Butyrolacton und epsilon-Caprolacton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

[0031] 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.

[0032] Ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form.

[0033] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril, ggf. in Kombination mit Wasser.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] Als lösungsvermittelnde Komponenten kommen beispielsweise primäre Alkohole, sekundäre Alkohole, Monoketone oder Dialkylcarbonate oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten in Betracht, ggf. in Kombination mit Wasser. Bevorzugt können aliphatische C₁₋₆-Alkohole in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, wobei besonders bevorzugte lösungsvermittelnde Komponenten ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser.

[0037] Besonders vorteilhaft kann der Einsatz von Dimethylcarbonat als Reaktionsmedium, ggf. in Kombination mit wenigstens einem C₁₋₆-Alkohol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol, ggf. in Kombination mit Wasser sein.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] Vorzugsweise wird das anorganische oder organische Nitratsalz in dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Äquivalenten, jeweils bezogen auf die Menge an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigtem Cycloalken eingesetzt.

[0041] Erfindungsgemäß erfolgt die elektrochemische Oxidation des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens in Gegenwart des anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

[0042] Hierzu wird vorteilhafterweise in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt.

[0043] 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.-%.

[0044] 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.

[0045] Ganz besonders bevorzugt ist die Gasatmosphäre Luft.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] Vorzugsweise beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium beträgt, besonders bevorzugt mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium.

[0049] Ebenfalls bevorzugt beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 10 mmol/L Reaktionsmedium.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren und Ketocarbonsäuren durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkenen in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff lässt sich sowohl in einer geteilten als auch in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführen, wobei die Durchführung in ungeteilter Elektrolysezelle bevorzugt ist.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] Der Abstand der Elektroden kann über einen gewissen Bereich variieren. Vorzugsweise beträgt der Abstand 0,1 mm bis 2,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 1,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 cm.

[0054] Des Weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren Batch-weise oder kontinuierlich durchgeführt, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

[0055] 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 unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigtem Cycloalken durchgeführt.

[0056] Vorzugsweise erfolgt die elektrochemische Oxidation in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei konstanter Stromstärke.

[0057] Die Stromdichte, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise wenigstens 5 mA/cm² oder wenigstens 10 mA/cm² oder wenigstens 15 mA/cm² oder wenigstens 20 mA/cm² oder 20 mA/cm² bis 50 mA/cm², wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] Ebenfalls bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren unter Atmosphärendruck durchgeführt werden.

[0062] 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.

[0063] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind nachfolgende Ausführungsformen:

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

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

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

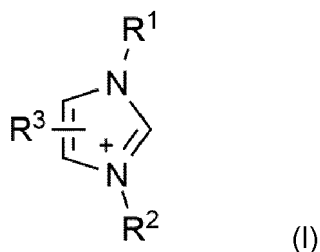
Ausführungsform 3: Verfahren nach Ausführungsform 2, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte Cycloalken einfach ungesättigt ist, vorzugsweise einfach ungesättigt und monocyclisch ist.

Ausführungsform 4: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen 2 oder 3, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte monocyclische Cycloalken 5 bis 12 C Atome, besonders bevorzugt 6 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl Phenyl oder Benzyl substituiert ist, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO_2 .

Ausführungsform 5: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen 2 oder 3, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte bicyclische Cycloalken 7 bis 18 C Atome, besonders bevorzugt 7 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO_2 .

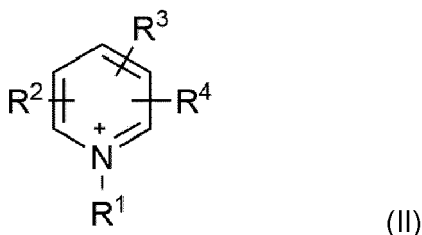
Ausführungsform 6: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei das Cycloalken ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1-Phenylcyclohex-1-en, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Caren.

Ausführungsform 7: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als anorganisches oder organisches Nitratsalz ein Nitrat der allgemeinen Formel $[\text{Kation}^+][\text{NO}_3^-]$ vorliegt, mit $[\text{Kation}^+]$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , K^+ , Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]$ mit R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - bis C_{16} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)



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

aus H und C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt,
Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



mit R¹ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, insbesondere C₁-bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R¹^aR²^aR³^aR⁴^aP⁺] mit R¹^a, R²^a, R³^a, R⁴^a, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt.

Ausführungsform 8: Verfahren nach Ausführungsform 7, wobei in den Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (I) die Reste R¹ und R², unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R³ für Wasserstoff steht, vorzugsweise R¹ für Methyl und R² für Ethyl stehen oder R¹ für Methyl und R² für Methyl stehen und R¹ für Methyl und R² für Butyl stehen, sowie R³ jeweils für Wasserstoff steht.

Ausführungsform 9: Verfahren nach Ausführungsform 7 oder 8, wobei in den Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (II) der Rest R¹ für C₁- bis C₁₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht und die Reste R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, wobei eine einfache Substitution in 2-, 3- oder 4-Position, eine zweifache Substitution in 2,4-, 2,5- oder 2,6-Position oder eine dreifache Substitution in 2,4,6-Position bevorzugt ist.

Ausführungsform 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 das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken 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 das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken 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 das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken 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 C₁₋₆-Alkohole als eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten vorliegen, vorzugsweise einer oder mehrere Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol und Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser. Ausführungsform 23: Verfahren gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen, wobei als Reaktionsmedium Dimethylcarbonat, ggf. in Kombination mit wenigstens einem C₁₋₆-Alkohol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol vorliegt.

Ausführungsform 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 eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalken.

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 unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigtem Cycloalken.

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/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 44: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 10 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 45: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 15 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ausführungsform 46: Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 20 mA/cm² 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/cm² bis 50 mA/cm² 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.

[0064] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, sind aber nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung auszulegen.

Allgemeine Informationen und Methoden

[0065] 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.

[0066] Als Elektrodenmaterial wurde Glaskohlenstoff (SIGRADUR® G, von HTW Hochtemperatur Werkstoffe GmbH, Thierhaupten, Deutschland) verwendet.

[0067] Hochleistungsflüssigkeitschromatographie erfolgte an einem Shimadzu HPLC-MS mit einem SIL 20A HT Autosampler, einem CTO-20AC Säulenofen, zwei LC-20AD Pumpmodulen zur Gradienten-Einstellung des Eluenten, einem

Diodenarray-Detektor SPD-M20A, einem CBM-20A Systemcontroller, und einer Eurospher II 100-5 C18 Säule (150 x 4 mm, Knauer, Berlin). Eluent: Acetonitril/Wasser/Ameisensäure (1 vol.%) (von 10% ACN auf 90% ACN in 10 min + 10 min 100% ACN). Massenspektrometrische Messungen erfolgten an einer LCMS-2020 Shimadzu, Japan.

[0068] NMR-Spektrometrie von ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektren wurden bei 25 °C mit einem Bruker Avance II 400 (400 MHz, 5 mm BBFO-Kopf mit z-Gradient und ATM, SampleXpress 60 Probenwechsler, Analytische Messtechnik, Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen.

Gaseinleitung für AAV1/AAV2/AAV3:

[0069] Die Gaseinleitung erfolgte kontrolliert über zwei Massendurchflussregler (engl. Mass Flow Controller, MFC) vom Modell 5850S der Firma Brooks Instrument B.V., Veenendaal, Niederlande. Hierbei wurde jeweils ein Regler für die Sauerstoff- und die Stickstoffleitung eingesetzt. Gesteuert wurden die Regler mittels der Software Smart DDE und Matlab R2017b. Die Volumenstromkontrolle erfolgte zusätzlich über ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät DK800 der Firma KROHNE Messtechnik GmbH, Duisburg. Für alle durchgeführten Versuche betrug der Gesamtvolumenstrom konstant 20 mL/min, was limitiert durch die verwendeten MFC's zugleich das Maximum des erreichbaren Volumenstroms darstellt. Die prozentualen Volumenströme der beiden Gase wurden anhand der MFC's und deren Software eingestellt. Die Gasflaschen wurden von folgenden Anbietern verwendet: Sauerstoff 2.5 der Firma NIPPON GASES Deutschland GmbH, Düsseldorf, und Stickstoff 4.8 der Firma Westfalen AG, Münster bzw. Stickstoff 5.0 der Firma NIPPON GASES Deutschland GmbH, Düsseldorf. Die Apparatur wurde hierzu mit einem Gasverteiler inklusive -adapter sowie (Teflon-Deckel für die Elektrolysezellen ausgerüstet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1

[0070] Die für die Elektrolyse verwendeten ungeteilten Teflonzellen sind in der Literatur beschrieben (a) C. Gütz, B. Klöckner, S. R. Waldvogel, Org. Process Res. Dev. 2016, 20, 26-32; b) A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 971-975; Angew. Chem. 2010, 122, 983-987. (siehe SI.) Das komplette Sortiment dieser Zellen mit Edelstahlblock ist auch als IKA Screening System (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) kommerziell erhältlich. Die Dimensionen der Elektroden betrugen 7 cm x 1 cm x 0.3 cm.

[0071] In einer ungeteilten 5 mL-Teflontopfzelle wurden das Cycloalken (1,0 mmol) und Tetrabutylammoniumnitrat (0,5 Äq.) vorgelegt und in Acetonitril (5 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit Glaskohlenstoff-Elektroden, in einem Abstand von 0,5 cm, ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden betrug 1,8 cm². Nachdem die Zelle in einem Edelstahlblock fixiert wurde, wurde eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² bei 5 °C durchgeführt.

[0072] Nach der Anwendung einer Ladungsmenge von 4 bis 8 F bezüglich des Cycloalkens, wurde zunächst das Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschließend wurde das Leitsalz unter Verwendung von 10 mL Ethylacetat und 10 mL Wasser extraktiv entfernt. Die organische Phase wurde mit einer wässrigen NaOH-Lösung. (1 M, 10 mL) gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase mit einer wässrigen HCl-Lösung. (1 M) auf pH 1 eingestellt und aus dieser mit 2 x 10 mL Ethylacetat extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Calciumchlorid und destillativem Entfernen des Lösungsmittels, wurde das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet. Sofern von dieser AAV1 abgewichen wurde, beispielsweise in Hinblick auf das Lösungsmittel, so ist dies den nachfolgenden Beispielen zu entnehmen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2

[0073] Die für die Elektrolyse verwendeten ungeteilten Teflonzellen sind in der Literatur beschrieben (a) C. Gütz, B. Klöckner, S. R. Waldvogel, Org. Process Res. Dev. 2016, 20, 26-32; b) A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 971-975; Angew. Chem. 2010, 122, 983-987. (siehe SI.) Das komplette Sortiment dieser Zellen mit Edelstahlblock ist auch als IKA Screening System (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) kommerziell erhältlich. Die Dimensionen der Elektroden betrugen 7 cm x 1 cm x 0.3 cm.

[0074] In einer ungeteilten 5 mL-Teflontopfzelle wurden das Cycloalken (0,1-1,0 mmol) und Tetrabutylammoniumnitrat (0,5-2,0 Äq.) vorgelegt und in Acetonitril (5 mL) oder Isobutyronitril (5 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit Glaskohlenstoff-Elektroden, in einem Abstand von 0,5 cm, ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden betrug 1,8 cm². Nachdem die Zelle in einem Edelstahlblock fixiert wurde, wurde eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 5-10 mA/cm² bei 5-50 °C durchgeführt.

[0075] Nach der Anwendung einer Ladungsmenge von 4 bis 8 F bezüglich des Cycloalkens, wurde zunächst das Lösungsmittel destillativ entfernt. Anschließend wurde das Leitsalz unter Verwendung von 10 mL Ethylacetat und 10 mL einer wässrigen HCl-Lösung. (0,1 M) extraktiv entfernt. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird destillativ entfernt und der Rückstand wird mit einer wässrigen NaOH-Lösung. (1 M, 10 mL) aufgenommen und mit 10 mL Diethylether oder 10 mL n-Pentan gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase tropfenweise mit konzentrierter

wässrigen HCl-Lösung auf pH 1 eingestellt und aus dieser mit 2 x 10 mL Ethylacetat extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und destillativem Entfernen des Lösungsmittels, wurde das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet. Sofern von dieser AAV1 abgewichen wurde, beispielsweise in Hinblick auf das Lösungsmittel, so ist dies den nachfolgenden Beispielen zu entnehmen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3

[0076] Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten Durchflusszelle (IKA, Elektrodenfläche: 2 cm x 6 cm) durchgeführt. Hierzu wird das Cycloalken (0,5-5 mmol), sowie das Leitsalz (0,4 bis 1,0 Äq.) in einem Reservoir (20 mL Schnappdeckelglas) im Lösungsmittel (5-10 mL) gelöst. Die Temperatur des Reservoirs betrug 20-50 °C. Die Reaktionslösung wurde mittels Peristaltik-Pumpe mit einer Flussrate von 5-18 mL/min in ein Y-Stück oder T-Stück befördert, in welches Sauerstoff-Gas (100 vol.%) mit einer Flussrate von 10-20 mL/min hinzugeleitet wurde. Dieser segmentierte Fluss wurde weiter in die Zelle befördert (Elektrodenabstand: 0,05 cm). Nach dem Durchströmen der Zelle wurde die Reaktionslösung in das Reservoir zurückgeleitet, wo sie erneut angesaugt wurde. Die Elektrolyse erfolgte mit konstanter Stromstärke (5-20 mA/cm²) und einer Ladungsmenge von 2-4 F bezogen auf das Substrat. Nach der Elektrolyse wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol als GC-Standard (zuvor: Externe Kalibrierung des zu analysierenden Substrates) zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurden 3 Tropfen der Reaktionslösung mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Ca. 1,5 mL des Filtrates wurden in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID auf verbleibende Edukteste untersucht wurde. Die Ausbeuteermittlung der Dicarbonsäure erfolgte über eine extraktive Isolierung: Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde destillativ entfernt und der Rückstand wurde mit einer wässrigen NaOH-Lösung (1 M, 10 mL) aufgenommen und mit 10 mL Diethylether oder 10 mL n-Pentan gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase tropfenweise mit konzentrierter wässrigen HCl-Lösung auf pH 1 eingestellt und aus dieser mit 2 x 10 mL Ethylacetat extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und destillativem Entfernen des Lösungsmittels, wurde das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet

Beispiel 1:

Herstellung von 1,6-Hexandisäure

[0077] Gemäß AAV1 wurde Cyclohexen (0,082 g, 1,0 mmol, 1,0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100%) und Applikation von 8 F galvanostatisch elektrolysiert. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 16%, 0,023 g, 0,16 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 12,00 (s, 2H); 2,22-2,18 (m, 4H); 1,51-1,47 (m, 4H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Beispiel 2:

Herstellung von 1,8-Octandisäure

[0078] Gemäß AAV1 wurde Cycloocten (0,110 g, 1,0 mmol, 1,0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100%) und Applikation von 4 F galvanostatisch elektrolysiert. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 47%, 0,082 g, 0,47 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 11,98 (s, 2H); 2,18 (t, J = 7,4 Hz, 4H); 1,49-1,46 (m, 4H); 1,27-1,24 (m, 4H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Beispiel 3:

Herstellung von 1,12-Dodecandisäure

[0079] Gemäß AAV1 wurde Cyclododecen (0,166 g, 1,0 mmol, 1,0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100%) und Applikation von 8 F galvanostatisch elektrolysiert. Es wurde Isobutyronitril (5 mL) als Lösungsmittel verwendet. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 53%, 0,121 g, 0,53 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 11,98 (s, 2H); 2,18 (t, J = 7,6 Hz, 4H); 1,51-1,46 (m, 4H); 1,24 (s, 12H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Beispiel 4:

Herstellung von 6-Oxo-6-phenylhexansäure

[0080] Gemäß AAV1 wurde 1-Phenylcyclohex-1-en (0,158 g, 1,0 mmol, 1.0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100%) und Applikation von 4 F galvanostatisch elektrolysiert. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 16%, 0,034 g, 0,16 mmol). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 12,17 (s, 1H); 7,98-7,93 (m, 2H); 7,65-7,60 (m, 1H); 7,53-7,50 (m, 2H); 3,03 (t, J = 7,0 Hz, 2H); 2,25 (t, J = 7,0 Hz, 2H); 1,66-1,52 (m, 4H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

Beispiel 5:

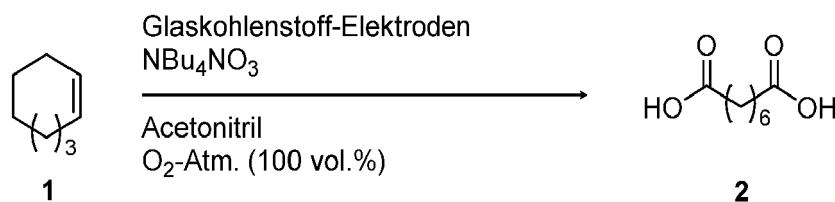
1,3-Cyclopentandisäure

[0081] Gemäß AAV1 wurde Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (0,094 g, 1,0 mmol, 1.0 Äq.) unter Sauerstoffatmosphäre (100%) und Applikation von 4 F galvanostatisch elektrolysiert. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als farblose, hochviskose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 20%, 0,031 g, 0,20 mmol).

[0082] ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 12,14 (s, 2H); 2,78-2,62 (m, 2H); 2,13-2,06 (m, 1H); 1,88-1,72 (m, 5H). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 176,4; 43,3; 32,8; 28,9.

Beispiel 6:

[0083] Die nachfolgenden Beispiele beschreiben zusätzliche Synthesen von 1,8-Octandisäure nach Schema 1 anhand AAV1 bzw. AAV2.

**Schema 1.****Tabelle 1:** Zusätzliche 1,8-Octandisäure-Synthesen.

Beispiel-Nr.	Abweichung von den Standardbedingungen ^[a]	1 / % (unumgesetzt, GC)	2 / % (isoliert)
6-AAV1-01	Keine	k.A.	40
6-AAV1-02	100% N ₂ -Atm., 4 F	k.A.	0
6-AAV2-03	35 °C, 1 (0,25 mmol), 4 F, 5 mA/cm ²	20	41
6-AAV2-04	35 °C, 1 (0,25 mmol), 6 F, 5 mA/cm ²	18	44
6-AAV2-05	35 °C, 1 (0,25 mmol), 8 F, 5 mA/cm ²	12	39
6-AAV2-06	35 °C, 1 (0,25 mmol), 8 F, 5 mA/cm ² , Isobutyronitril (5 mL)	13	46
[a] Standardbedingungen: GK GK, Acetonitril (5 mL), NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 5 °C, 350 rpm, 1 (1 mmol), 100% O ₂ -Atm., 5 F, 10 mA/cm ² .			

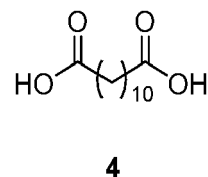
Beispiel 7:

[0084] Die nachfolgenden Beispiele beschreiben zusätzliche Synthesen von 1,12-Dodecandisäure nach Schema 2 anhand AAV1 bzw. AAV2.

5



Glaskohlenstoff-Elektroden
 NBu_4NO_3
 Isobutyronitril
 O_2 -Atm. (100 vol.%)



Schema 2.

10

Tabelle 2: Zusätzliche 1,12-Dodecandisäure-Synthesen im Batch.

15

20

25

30

35

40

45

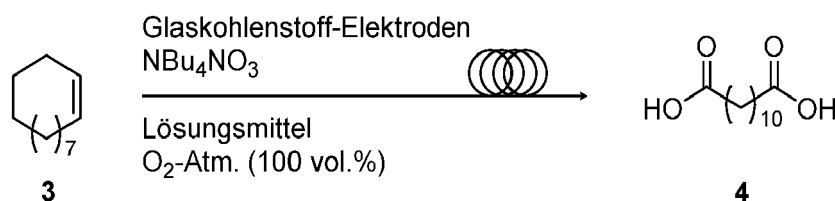
50

55

Beispiel-Nr.	Abweichung von den Standardbedingungen ^[a]	3/% (unumgesetzt, GC)	4/% (isoliert)
7-AAV1-01	Keine	k.A.	33
7-AAV2-02	22 °C, 3 (0,5 mmol), NBu_4NO_3 (1 Äq.), 8 F	0	61
7-AAV2-03	22 °C, 3 (0,5 mmol), NBu_4NO_3 (2 Äq.), 8 F	0	71
7-AAV2-04	22 °C, 3 (0,5 mmol), NBu_4NO_3 (1 Äq.), 8 F, 5 mA/cm ²	0	69
7-AAV2-05	22 °C, 3 (0,5 mmol), 8 F	0	69
7-AAV2-06	22 °C, 3 (0,5 mmol), NBu_4NO_3 (1 Äq.), 6 F, 5 mA/cm ²	1	66
7-AAV2-07	22 °C, 3 (0,375 mmol), NBu_4NO_3 (1,3 Äq.), 8 F	0	73
7-AAV2-08	22 °C, 3 (0,5 mmol), NBu_4NO_3 (1 Äq.), 5 mA/cm ²	0	68
7-AAV2-09	22 °C, 3 (0,5 mmol), 6 F, 5 mA/cm ²	0	70
7-AAV2-10	22 °C, 3 (0,25 mmol), NBu_4NO_3 (2 Äq.), 8 F	0	76
7-AAV2-11	22 °C, 3 (0,25 mmol), 5 mA/cm ²	0	75
7-AAV2-12	22 °C, 3 (0,25 mmol)	0	73
7-AAV2-13	22 °C, 3 (0,25 mmol), 2 F	7	63
7-AAV2-14	22 °C, 3 (0,25 mmol), kein Strom	95	0
7-AAV-15	35 °C, 3 (0,25 mmol), 5 mA/cm ²	0	78
7-AAV-16	50 °C, 3 (0,25 mmol), 5 mA/cm ²	6	57
7-AAV-17	5 °C, 3 (0,25 mmol), 5 mA/cm ²	0	71
7-AAV-18	35 °C, 3 (0,25 mmol), 5 mA/cm ² , 200 rpm	0	63
7-AAV-19	35 °C, 3 (0,25 mmol), 5 mA/cm ² , 500 rpm	0	59
7-AAV-20	35 °C, 3 (0,1 mmol), 5 mA/cm ²	k.A.	61
[a] Standardbedingungen: GK GK, Isobutyronitril (5 mL), NBu_4NO_3 (0,5 Äq.), 5 °C, 350 rpm, 3 (1 mmol), 100% O_2 -Atm., 4 F, 10 mA/cm ² .			

Beispiel 8:

[0085] Die nachfolgenden Beispiele beschreiben zusätzliche Synthesen von 1,12-Dodecandisäure nach Schema 3 anhand AAV3, welche in einem elektrochemischen Durchflussreaktor durchgeführt wurden.



Schema 3.

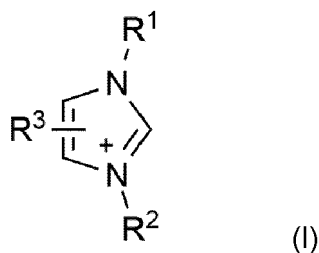
Tabelle 3: Zusätzliche 1,12-Dodecandisäure-Synthesen im Durchflussreaktor.

Beispiel-Nr.	Abweichung von den Standardbedingungen ^[a]	3% (unumgesetzt, GC)	4% (isoliert)
8-AAV3-01	Keine	0	76
8-AAV3-02	Dimethylcarbonat (4,5 mL), Flussrate O ₂ : 20 mL/min, 3 (2,5 mmol), 2 F, 10 mA/cm ²	21	35
8-AAV3-03	Dimethylcarbonat (4,3 mL) + Methanol (5 Vol-%, 0,25 mL), Flussrate Elektrolyt: 5 mL/min, 3 (2,5 mmol), NBu ₄ NO ₃ (0,4 Äq.), 2 F	23	33
8-AAV3-04	Dimethylcarbonat (4,3 mL) + Isopropanol (5 Vol-%, 0,25 mL), Flussrate Elektrolyt: 18 mL/min, Flussrate O ₂ : 20 mL/min, 3 (2,5 mmol), NBu ₄ NO ₃ (1 Äq.), 2 F, 20 mA/cm ²	9	38
8-AAV3-05	Dimethylcarbonat (8,2 mL) + Isopropanol (10 Vol-%, 0,92 mL), 50 °C, Flussrate Elektrolyt: 18 mL/min, Flussrate O ₂ : 20 mL/min, 3 (5 mmol), NBu ₄ NO ₃ (1 Äq.), 2 F, 20 mA/cm ²	13	52
[a] Standardbedingungen: GK GK, Isobutyronitril (10 mL), NBu ₄ NO ₃ (0,5 Äq.), 20 °C, Flussrate Elektrolyt: 10 mL/min, Flussrate 100% O ₂ : 10 mL/min, 3 (0,5 mmol), 4 F, 5 mA/cm ² .			

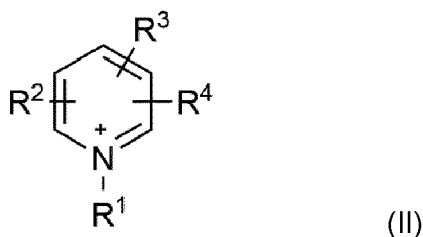
Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten α,ω -Dicarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkenen umfassend die Verfahrensschritte
 - Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens;
 - Bereitstellung wenigstens eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes;
 - elektrochemische Oxidation des in Schritt (a) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigten Cycloalkens in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte Cycloalken monocyclisch oder polycyclisch ist, vorzugsweise monocyclisch ist, besonders bevorzugt einfach ungesättigt und monocyclisch ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte monocyclische Cycloalken 5 bis 12 C Atome, besonders bevorzugt 6 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert ist, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, einfach oder mehrfach ungesättigte bicyclische Cycloalken 7 bis 18 C Atome, besonders bevorzugt 7 bis 12 C Atome, ganz besonders bevorzugt 7 bis 10 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl Phenyl oder Benzyl substituiert sind, wobei die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sind, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO₂.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Cycloalken ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Cyclodecen, Cycloundecen, Cyclododecen, 1-Phenylcyclohex-1-en, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, α -Pinen und Caren.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als anorganisches oder organisches Nitratsalz ein Nitrat der allgemeinen Formel [Kation+][NO₃-] vorliegt, mit [Kation+] ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na⁺, K⁺, Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R₁R₂R₃R₄N⁺] mit R₁, R₂, R₃, R₄, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-bis C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₈-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)



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



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

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reaktionsmedium ein polares aprotisches Re-

aktionsmedium ist, ggf. in Kombination mit Wasser, wobei bei der Kombination mit Wasser der Gehalt an Wasser vorzugsweise bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei als Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium vorliegt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Nitrilen, aliphatischen Ketonen, cycloaliphatischen Ketonen, Dialkylcarbonaten, cyclischen Carbonaten, Lactonen, aliphatischen Nitroalkanen, und Dimethylsulfoxid, Estern und Ethern oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methylethylketon, 3-Pentanon, Cyclohexanon, Nitromethan, Nitropropan, tert.-Butylmethylether, Dimethylsulfoxid, gamma-Butyrolacton und epsilon-Caprolacton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, jeweils ggf. in Kombination mit Wasser.
- 10 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 unsubstituiertem oder wenigstens einfach substituiertem, einfach oder mehrfach ungesättigtem Cycloalken.
- 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 100 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 18 bis 100 Vol.-%, am meisten bevorzugt 20 bis 100 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 unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, einfach oder mehrfach ungesättigtem Cycloalken.
- 35 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Stromdichte wenigstens 5 mA/cm² beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.
- 40 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es in ungeteilter Zelle durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es Batch-weise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle, durchgeführt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 16 4784

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2021/260679 A1 (YEDA RES & DEV [IL]) 30. Dezember 2021 (2021-12-30)	1-5, 7-15	INV.
A	* das ganze Dokument *	6	C25B3/07
	-----		C25B3/23
A	JP 2019 099861 A (AIST) 24. Juni 2019 (2019-06-24)	1-15	C25B9/15
	* das ganze Dokument *		C25B9/17

A	CN 104 032 327 B (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC) 15. Juni 2016 (2016-06-15)	1-15	
	* das ganze Dokument *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25B
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		8. November 2022	Ritter, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 22 16 4784

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

08-11-2022

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

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- CN 101092705 A [0003]
- US 5026461 A, D. D. Davis, D. L. Sullivan [0003]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- U.-ST. BÄUMER ; H. J. SCHÄFER. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, 1283-1292 [0003]
- S. TORII ; T. INOKUCHI ; R. OI. *J. Org. Chem.*, 1982, vol. 47, 47-52 [0003]
- U. BAUMER. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, 489-495 [0003]
- C. GÜTZ ; B. KLÖCKNER ; S. R. WALDVOGEL. *Org. Process Res. Dev.*, 2016, vol. 20, 26-32 [0070] [0073]
- A. KIRSTE ; G. SCHNAKENBURG ; F. STECKER ; A. FISCHER ; S. R. WALDVOGEL. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, vol. 49, 971-975 [0070] [0073]
- *Angew. Chem.*, 2010, vol. 122, 983-987 [0070] [0073]