

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 117**

51 Int. Cl.:

**C25B 3/07** (2011.01)

**C25B 3/23** (2011.01)

**C25B 9/15** (2011.01)

**C25B 11/031** (2011.01)

**C25B 11/047** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2021 PCT/EP2021/064057**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2021 WO21249775**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2021 E 21727488 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023 EP 4165236**

54 Título: **Procedimiento para la preparación electroquímica de ácidos alcanodicarboxílicos por oxidación de apertura de anillo mediante un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado**

30 Prioridad:

**10.06.2020 EP 20179245**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.07.2024**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WEINELT, FRANK;  
BAUMANN, FRANZ-ERICH;  
WALDVOGEL, SIEGFRIED R. y  
RAUEN, ANNA-LISA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 975 117 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación electroquímica de ácidos alcanodicarboxílicos por oxidación de apertura de anillo mediante un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado

5

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación electroquímica de ácidos alquilendicarboxílicos por oxidación de apertura de anillo mediante un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado en solución alcalina acuosa.

10

Johannes Kaulen y Hans-Jürgen Schäfer (Tetrahedron 1982, 38(22), 3299 - 3308) desvelan la conversión de ciclohexanol no sustituido en ácido adípico no sustituido en un electrodo de Ni(O)OH. Este electrodo estaba configurado como electrodo de placa. En ningún caso se aislaron realmente los productos. Hans-Jürgen Schäfer también llegó a los mismos resultados (Topics in Current Chemistry, 1987, 142, 101-129).

15

Johannes Kaulen ("Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode. Anwendung zur selektiven Oxidation von Hydroxysteroiden", tesis doctoral en la Universidad de Münster 1981) desvela investigaciones sobre la oxidación electroquímica de ciclohexanol. Consiguió conversiones notables en electrodos de hidróxido de níquel a temperaturas más elevadas, en parte con formación de ácido adípico con escisión de anillo.

20

B. V. Lyalin y V. A. Petrosyan (Russian Journal of Electrochemistry, 2010, 46(11), 1199-1214) desvelan la preparación de ácido adípico no sustituido y la oxidación de hidratos de carbono.

25

Los mismos autores desvelan en "Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis" (Russian Chemical Bulletin, Edición Internacional, Vol. 53 n.º 3 pág. 688-692, marzo, 2004) la oxidación electroquímica con escisión de anillo de ciclohexanol hasta dar ácido adípico en electrodos de hidróxido de níquel. En la publicación está indicado un rendimiento máximo de ácido adípico del 46,7 % con un rendimiento simultáneo de corriente del 11,5 %. Los subproductos de la reacción son ácido succínico y ácido glutárico, que se forman con un rendimiento, respectivamente, del 6,3 % o del 11,5 %. Estos componentes se producen por escisión oxidativa de grupos CH<sub>2</sub> del cuerpo de base de C<sub>6</sub> del ciclohexanol.

30

El documento EP 2907898 A1 (US 2015/0225861 A1) desvela, para la escisión oxidativa de anillo de 3,3,5-trimetilciclohexanol, en una variante de realización el uso de espuma de níquel a temperaturas de reacción de 80 °C. La reacción se llevó a cabo en solución muy diluida con rendimientos bajos.

35

Schmitt y col. (Beilstein J. Org. Chem., 2015, 11, 473-480) desvelan la escisión de lignina en diversos compuestos aromáticos oxo-sustituidos usando diferentes electrodos. La oxidación hasta dar los ácidos correspondientes no se logró.

Se encuentra más estado de la técnica en los documentos CN 109 837 555 A y CN 111 229 267 A.

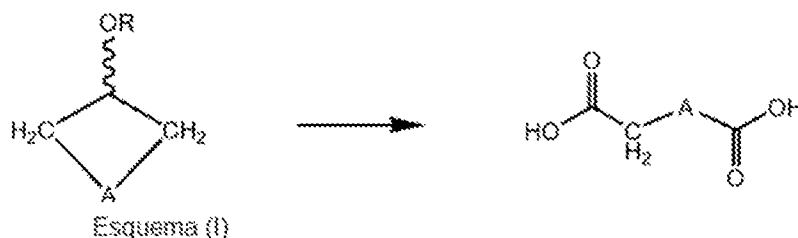
40

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación electroquímica de ácidos alcanodicarboxílicos por oxidación de apertura de anillo mediante un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado con elementos del grupo VA y/o VIA en solución alcalina acuosa,

en donde el electrodo de espuma de Ni(O)OH presenta del 2 al 10 % en peso de fósforo, considerándose el fósforo como un elemento y estando relacionado con la masa metálica del electrodo,

45

según el esquema (I)



50

en donde



representa un enlace sencillo o doble, correspondientemente R está presente o no,

55

en donde R es hidrógeno o un resto acilo, en donde el resto acilo es el resto de un ácido monocarboxílico alifático con 2 a 8 átomos de carbono y en donde A es un hidrocarburo con 4 a 30 carbonos, en donde todos los carbonos del anillo de A en el reactante cíclico del esquema (I) llevan al menos un sustituyente hidrógeno.

El procedimiento según la invención se describe a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención haya de estar limitada a estas formas de realización ejemplares. Cuando se indican a continuación intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, se pretende que comprendan no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que pueden obtenerse al extraer valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido de la divulgación de la presente invención. Cuando a continuación se realizan indicaciones en %, se trata, a menos que se indique otra cosa, de % en peso. En el caso de composiciones, las indicaciones en % se refieren, a menos que se indique otra cosa, a la composición total. Si a continuación se indican valores medios, se trata, a menos que se indique otra cosa, del promedio en masa (promedio en peso). Si a continuación se indican valores medidos, los mismos se han establecido, a menos que se indique otra cosa, a una presión de 101325 Pa y una temperatura de 25 °C.

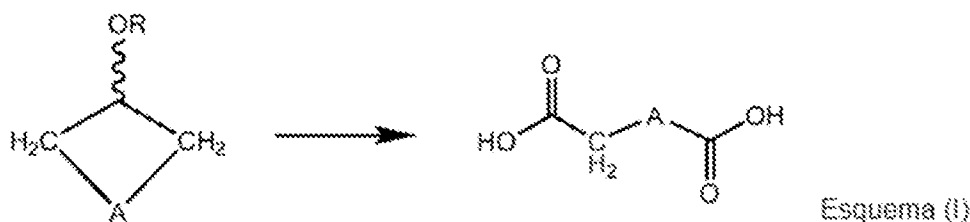
La ventaja de este procedimiento frente a los procedimientos de oxidación química es que se evita el empleo de agentes oxidantes químicos tales como, por ejemplo, ácido nítrico.

Otra ventaja es el alto rendimiento del procedimiento según la invención.

La realización en celda de flujo continuo es técnicamente más sencillo y robusto que todas las realizaciones del estado de la técnica. Todos los procesos mecánicamente complejos, tales como, por ejemplo, procesos de agitación, pueden omitirse.

La presente invención establece así por primera vez la posibilidad de desarrollar un proceso continuo técnicamente relevante para obtener ácidos alcanodicarboxílicos sin usar productos químicos agresivos y, a pesar de ello, con altos rendimientos.

Preferentemente, en el procedimiento según la invención se preparan ácidos alcanodicarboxílicos (DC) según el esquema (I)



en donde



representa un enlace sencillo o doble, correspondientemente R está presente o no,

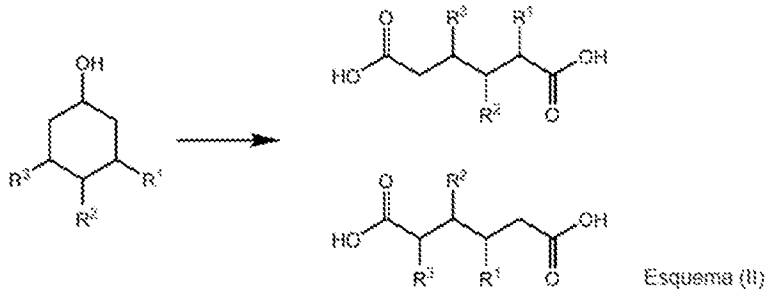
en donde R es hidrógeno o un resto acilo, en donde el resto acilo es el resto de un ácido monocarboxílico alifático con 2 a 5 átomos de carbono, de forma particularmente preferente, un acetilo, y

en donde A es un hidrocarburo con 4 a 30 carbonos, en donde todos los carbonos del anillo de A en el reactante cíclico del esquema (I) llevan al menos un sustituyente hidrógeno, A presenta al menos 2 átomos de carbono de anillo, más preferentemente 3 a 9 átomos de carbono de anillo.

En el caso de que



sea igual a un enlace sencillo y R sea igual a hidrógeno (cicloalcanoles), el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente según el esquema (II).



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes, hidrógeno o resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado, en donde al menos uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> es un resto alquilo.

5

Más preferentemente, solo uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. De forma particularmente preferente, los restos R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup>, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

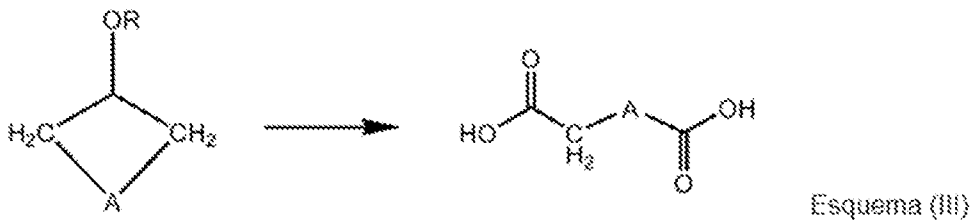
En el caso de que

10



sea un enlace sencillo y R sea igual a un resto acilo (acilcicloalcanoles), el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente según el esquema (III)

15



en donde el resto acilo es un acetilo, y

20

A es un hidrocarburo con 4 a 9 carbonos, en donde todos los carbonos del anillo de A en el reactante cíclico del esquema (III) llevan al menos un sustituyente hidrógeno, A presenta al menos 3 átomos de carbono de anillo (acilhexanoles), más preferentemente 3 a 9 átomos de carbono de anillo.

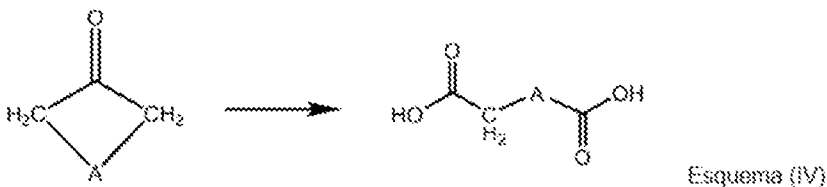
En el caso de que

25



sea igual a un enlace doble y R no esté presente (cicloalcanonas), el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente según el esquema (IV)

30



en donde A es un hidrocarburo con 4 a 9 carbonos, en donde todos los carbonos del anillo de A en el reactante cíclico del esquema (IV) llevan al menos un sustituyente hidrógeno, A presenta al menos 2 átomos de carbono de anillo, más preferentemente 3 a 9 átomos de carbono de anillo.

35

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente según al menos uno de los esquemas (II), (III) o (IV).

Siempre que las moléculas o fragmentos de moléculas presenten uno o varios estereocentros o puedan diferenciarse en isómeros a causa de simetrías o puedan diferenciarse en isómeros a causa de otros efectos, por ejemplo, rotación limitada, todos los isómeros posibles se incluyen en la presente invención.

5 Los isómeros son conocidos por el experto en la materia, de forma particular se hace referencia a las definiciones del Prof. Kazmaier de la Universidad de Saarland, por ejemplo [http://www.uni-saarland.de/fak8/kazmaier/PDF\\_files/vorlesungen/Stereochemie%20Strassb%20V\\_orlage.pdf](http://www.uni-saarland.de/fak8/kazmaier/PDF_files/vorlesungen/Stereochemie%20Strassb%20V_orlage.pdf).

10 Las indicaciones de contenido del dopaje se refieren al estado elemental del dopaje en relación con la masa del metal del electrodo.

15 Preferentemente, el electrodo de espuma de Ni(O)OH presenta del 3 al 9 % en peso de fósforo y más preferentemente del 4 al 9 % en peso, considerándose el fósforo como un elemento y estando relacionado con la masa metálica del electrodo.

La determinación del contenido del dopaje de fósforo se lleva a cabo preferentemente según la norma DIN EN ISO 5427, Anexo D.1.

20 El electrodo de espuma de Ni(O)OH presenta preferentemente un espesor de varios milímetros, más preferentemente de más de 3 mm, aún más preferentemente de más de 5 mm y de forma particularmente preferente de igual o superior a 6 mm.

25 El electrodo de espuma de Ni(O)OH contiene como metal preferentemente al menos hasta el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95, 98, 99 % en peso, aún más preferentemente al menos el 99,9, de forma particularmente preferente al menos el 99,99 % en peso de níquel, en relación con el contenido total de metal.

El electrodo de espuma de Ni(O)OH puede contener otros metales además de níquel. Son otros metales preferentes el Co, el Fe y el Cu.

30 El contenido de otros metales en el electrodo de espuma de Ni(O)OH es preferentemente igual o inferior al 10 % en peso, más preferentemente del 5 % en peso, aún más preferentemente del 2 % en peso, de forma particularmente preferente inferior o igual al 1 % en peso en relación con el contenido total de metal.

35 Preferentemente, el electrodo de espuma de Ni(O)OH contiene como máximo el 5 % en peso, preferentemente el 2 % en peso, más preferentemente el 1 % en peso y de forma particularmente preferente el 0,5 % en peso y de forma muy particularmente preferente como máximo el 0,1 % en peso de hierro o de compuestos de hierro, en donde las indicaciones de contenido sobre el elemento son en relación con el contenido total de metal.

40 Preferentemente, el electrodo de espuma de Ni(O)OH contiene como máximo el 1 % en peso cada uno, preferentemente el 0,1 % en peso cada uno y más preferentemente como máximo el 0,01 % en peso cada uno de V, W y Mo; estos metales están sujetos a una corrosión en un medio acuoso alcalino, lo que puede tener un efecto desfavorable en el procedimiento según la invención.

45 En principio, como material de cátodo puede considerarse cualquier metal inerte frente al medio de reacción. Preferentemente se emplea según la invención acero inoxidable, platino, níquel o una mezcla.

50 El procedimiento según la invención se lleva a cabo en solución alcalina acuosa. Los codisolventes preferentes pueden ser alcoholes o DMSO. Preferentemente está presente hasta el 30 % en volumen de un codisolvente, más preferentemente del 1 al 20 % en volumen, en relación con la suma de los disolventes, más preferentemente el disolvente consiste en agua.

55 En principio, como aditivos alcalinos son adecuadas todas las bases inorgánicas conocidas. En el procedimiento según la invención se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos, tales como LiOH, NaOH, KOH y los hidróxidos de metales alcalinotérreos solubles. De forma particularmente preferente se emplea según la invención hidróxido de sodio. Preferentemente no están presentes otros aniones de bases.

60 La concentración del aditivo alcalino es preferentemente de 0,5 a 2 mol/l con respecto a la solución alcalina acuosa, más preferentemente de 0,8 a 1,5 mol/l y de forma particularmente preferente 1 mol/l con una posible desviación de hasta el 10 %, preferentemente una desviación de hasta el 5 % de la molaridad.

Preferentemente, en el procedimiento según la invención la concentración de los reactantes según el esquema (I) es de 0,06 a 0,5 mol/l, más preferentemente de 0,08 a 0,3 y de forma particularmente preferente de 0,09 a 0,11 mol/l.

65 La corriente total que lleva a la conversión según la invención según los esquemas (II) y (III) es, según la teoría, de 8 F. Preferentemente se emplean de 8 a 10 F, más preferentemente de 8,5 a 9 F.

La unidad F representa Faraday, que se define como el producto de la constante de Avogadro y la carga elemental de un electrón:  $F = N_A \cdot e$ .

5 Teóricamente se necesitan 6 F para la conversión según el esquema (IV). Preferentemente se emplean de 6 a 8 F, más preferentemente de 6,5 a 7 F.

10 El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente con una densidad de corriente de 2 a 10 mA/cm<sup>2</sup>, más preferentemente de 2,5 a 7,5 mA/cm<sup>2</sup> y de forma particularmente preferente de 3,3 a 6 mA/cm<sup>2</sup>. La indicación de superficie se refiere a la superficie geométrica sin tener en cuenta la superficie interior de la espuma. Estas indicaciones sobre la densidad de corriente se refiere al área mayor de uno de los lados y, por lo tanto, son independientes de la dirección del flujo en el caso de la celda de flujo continuo.

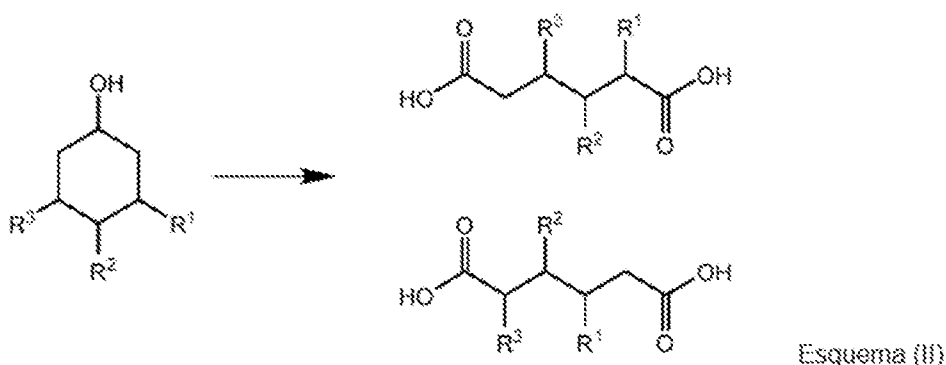
15 El procedimiento según la invención puede realizarse de forma discontinua, por ejemplo en una celda de electrólisis discontinua, o de forma continua en una celda de electrólisis de flujo, preferentemente en una celda de electrólisis de flujo continuo.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 20 - 70 °C, preferentemente 30 - 60 °C, más preferentemente 35 - 50 °C.

20 Más preferentemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo usando un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado, en donde el dopaje está seleccionado de fósforo, arsénico, selenio y azufre, en donde la concentración de álcali es de 0,8 a 1,5 mol/l y la concentración de reactante según el esquema (I) es de 0,08 a 0,3 mol/l.

25 Más preferentemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo usando un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado con fósforo, en donde la concentración de álcali es de 0,8 a 1,5 mol/l y la densidad de corriente es de 2 a 10 mA/cm<sup>2</sup>.

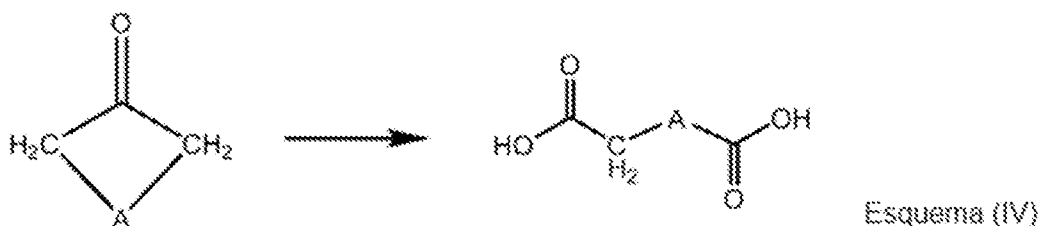
30 Aún más preferentemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo usando un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado con fósforo según el esquema (II)



35 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> son iguales o diferentes, hidrógeno o resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado, en donde al menos uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> es un resto alquilo,

40 donde más preferentemente solo uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y de forma particularmente preferente los restos R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son hidrógeno y R<sup>2</sup> es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Aún más preferentemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo usando un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado con fósforo según el esquema (IV)



5 en donde A es un hidrocarburo con 4 a 9 átomos de carbono, en donde todos los carbonos del anillo de A en el reactante cíclico del esquema (IV) llevan al menos un sustituyente hidrógeno, preferentemente A presenta al menos 2 átomos de carbono de anillo, más preferentemente 3 a 9 átomos de carbono de anillo.

10 El procedimiento según la invención se lleva a cabo más preferentemente usando un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado con fósforo en una celda de flujo continuo, en donde la concentración de álcali es de 0,8 a 1,5 mol/l y la concentración de reactante según el esquema (I) es de 0,08 a 0,3 mol/l.

15 El procedimiento según la invención se lleva a cabo, de forma particularmente preferente, usando un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado con fósforo en una celda de flujo continuo, en donde la concentración de álcali es de 0,8 a 1,5 mol/l, en donde la concentración de reactante según el esquema (I) es de 0,08 a 0,3 mol/l y en donde la velocidad de flujo del medio de reacción en la cámara de ánodo es de al menos 5 cm/min, preferentemente de al menos 8 cm/min, más preferentemente de al menos 10 cm/min.

La figura 1 muestra la estructura esquemática de una celda de reacción de flujo continuo.

20 La figura 2 muestra la dependencia de la temperatura del rendimiento de la reacción según la tabla 1, entrada 1, para el ánodo dopado en el experimento discontinuo.

### Electrodos

25 Todos los ánodos usados tenían las dimensiones 60 mm de largo, 20 mm de ancho y 6 mm de espesor. Sin embargo, en el procedimiento discontinuo se sumergió solo la mitad de la superficie (longitud 30 mm) para llevar a cabo el procedimiento según la invención. Los cátodos tienen las mismas extensiones superficiales que los ánodos, sin embargo, están elaborados a partir de chapa. El espesor no desempeña ningún papel esencial, en particular en el procedimiento de flujo continuo solamente una superficie está expuesta al medio de reacción.

30 Los electrodos de espuma de níquel tenían una densidad de 0,35 a 0,44 g/cm<sup>3</sup>. Esto corresponde a una porosidad del 95 al 96 %.

Los electrodos dopados con fósforo se adquirieron en la empresa Aqua Titan, Dortmund.

35 La capa de Ni(O)OH de los ánodos se configuró en 280 ml de una solución de 0,1 mol/l NiSO<sub>4</sub> \* 6H<sub>2</sub>O, 0,1 mol/l NaOAc \* 3H<sub>2</sub>O, 0,005 mol/l NaOH en agua destilada. Los electrodos se sumergieron completamente y se recubrieron a 150 coulombios y 10 mA/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente con un cambio de polos (10 s). Una vez finalizada la reacción, los electrodos se enjuagaron y a continuación se secaron.

### Electrooxidación de apertura de anillo

#### **a) Procedimiento discontinuo**

45 Para la electrooxidación, la celda de reacción se llenó con agua así como hidróxido de sodio disuelto en la misma (1 mol/l) y la sustancia que se iba a oxidar (reactante según el esquema (I)) (25 ml). La concentración del reactante fue de 0,1 mol/litro. A continuación se atemperó la solución agitada. La electrooxidación se llevó a cabo en condiciones galvanostáticas. El electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado producido anteriormente se usó como ánodo en los experimentos según la invención, en los experimentos no según la invención se usaron electrodos no dopados con fósforo en principio de estructura idéntica y como cátodos sirvieron electrodos de chapa de acero inoxidable.

50 Una vez finalizada la reacción, la solución se descargó cuantitativamente (enjuagando con agua desionizada y diclorometano (20 ml en cada caso)) y se extrajo con diclorometano (relación de volumen: agua a disolvente org. aproximadamente 2 a 1). La fase acuosa restante se ajustó a pH 1 con ácido sulfúrico al 50 % y se extrajo cuatro veces con éter dietílico (relación de volumen: agua a disolvente org. aproximadamente 2 a 1). Las dos fases orgánicas (diclorometano/éter dietílico) se secaron por separado sobre sulfato sódico y a continuación se eliminó el disolvente en el rotavapor.

**b) Procedimiento de flujo continuo**

El electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado producido anteriormente se instaló en un bloque de teflón multicapa de forma que hubiese un flujo a través de su totalidad, la zona de entrada era de un tamaño de 6 mm \* 20 mm, es decir, la dirección del flujo estaba en el eje longitudinal del electrodo. El cátodo estaba dispuesto a una distancia inferior a un milímetro, separado por una placa ranurada. La cámara fue atravesada por el flujo de abajo hacia arriba en posición erguida. Como bomba se usó una Ritmo® 05 de Fink Chem+Tec GmbH & Co. KG.

Las soluciones de reacción se realizaron como en el procedimiento discontinuo.

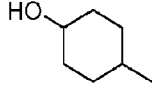
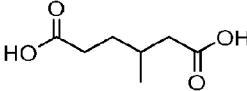
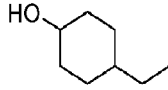
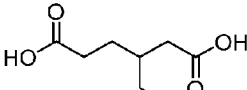
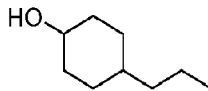
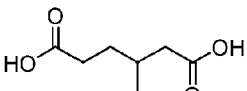
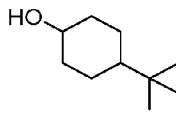
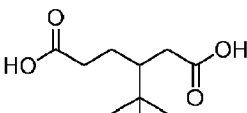
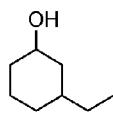
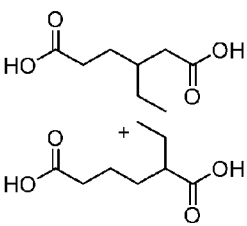
El tratamiento se llevó a cabo como en el procedimiento discontinuo.

**Espectroscopía de RMN**

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética multinuclear del tipo AC 300 y AC II 400 de la empresa *Bruker Analytische Messtechnik*, Karlsruhe. Se utilizó CDCl<sub>3</sub> como disolvente. Los desplazamientos químicos se expresan a este respecto en ppm y se refieren a la señal de protones del disolvente deuterado. A continuación, la asignación de las señales se realizó con ayuda de experimentos H-COSY, H,C-HSQC así como H,C-HMBC, en donde la evaluación final de los espectros se llevó a cabo con el programa MestReNova (versión: 7.01-8414).

Los rendimientos indicados en las tablas se determinaron integrando las señales en la RMN de <sup>13</sup>C (*inverse gated*) frente al patrón trimetoxibenceno. Los rendimientos son indicaciones en relación molar.

Tabla 1: ejemplos de conversión de diferentes alquilocicloalcanoles (CH) en ácidos alcanodicarboxílicos (DC)

entrada	Alquilocicloalcanol (CH)	Ácidos alcanodicarboxílicos (DC)
1	 CH1	 DC1
2	 CH2	 DC2
3	 CH3	 DC3
4	 CH4	 DC4
5	 CH5	 DC5

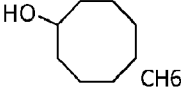
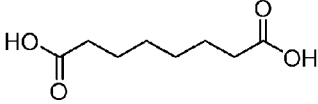
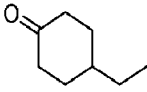
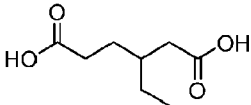
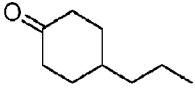
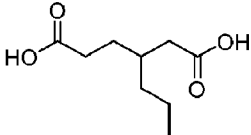
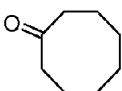
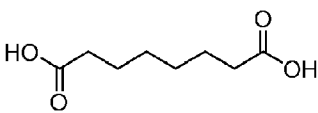
entrada	Alquilocicloalcanol (CH)	Ácidos alcanodicarboxílicos (DC)
6		

Tabla 2: ejemplos de conversión de diferentes alquilocicloalcanonas (CO) en ácidos alcanodicarboxílicos (DC)

entrada	Alquilocicloalcanonas (CO)	Ácidos alcanodicarboxílicos (DC)
7	 CO1	
8	 CO2	
9	 CO3	

5 Tabla 3: efecto del dopaje con fósforo en el rendimiento de diversos alquilocicloalcanoles (CH) según la tabla 1; ánodo no dopado no es según lo reivindicado (discontinuo), ánodo dopado (discontinuo) y flujo continuo (ánodo dopado) son según lo reivindicado

Entrada	Ánodo no dopado		Ánodo dopado		Flujo continuo
	Rendimiento [%]	Temperatura; densidad de corriente, cantidad de carga	Rendimiento [%]	Temperatura; densidad de corriente, cantidad de carga	Rendimiento [%]
1	53	20 °C; 5 mA/cm <sup>2</sup> , 8,5 F	63	20 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 8 F	63
2	44	50 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 8,5 F			54
3	36	50 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 8,5 F			66
4	30	50 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 8,5 F	42	45 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 8 F	43
5	18	50 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 8,5 F	43	20 °C; 5 mA/cm <sup>2</sup> , 8 F	
6			60	45 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 8 F	

Tabla 4: dependencia del rendimiento del flujo; conversión en la celda de flujo continuo (ánodo dopado) (CH1 a DC1); 60 mA, 8 F, 20 °C

entrada	Caudal [ml/min]	DC1 [%]
1a	0,47* 10 E-3	51
1b	0,1	53
1c	1,0	56
1d	7,5	60
1e	10,0	62
1f	12,5	64

Tabla 5: dependencia del rendimiento del álcali (1 M = 1 mol/l) y del disolvente (relación respecto al volumen), conversión en el procedimiento discontinuo con ánodo dopado, CH1 a DC1

entrada	Disolvente	Adición de álcali	DC 1 [%]
1-1	H <sub>2</sub> O	0,1 M NaOH	20
1-2	H <sub>2</sub> O	0,5 M NaOH	45
1-3	H <sub>2</sub> O	1,0 M NaOH	51
1-4	H <sub>2</sub> O	2,0 M NaOH	45
1-5	H <sub>2</sub> O	5,0 M NaOH	16
1-6	H <sub>2</sub> O	1,0 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3
1-7	H <sub>2</sub> O	1,0 M KOH	50
1-8	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> BuOH (3:7)	1,0 M NaOH	1
1-9	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> BuOH (2:1)	0,25 M NaOH	26
1-10	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> BuOH (1:1)	0,18 M KOH	7
1-11	H <sub>2</sub> O/PE (1:1)	1,0 M NaOH	16
1-12	H <sub>2</sub> O/DMSO (1:1)	1,0 M NaOH	7
1-13	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> AmylOH (2:1)	1,0 M NaOH	27

*t*BuOH = *tert*-butanol, PE = éter de petróleo, DMSO = dimetilsulfóxido, *t*AmylOH = alcohol amílico terciario (2-metil-2-butanol); 30 mA, 8 F, 20 °C

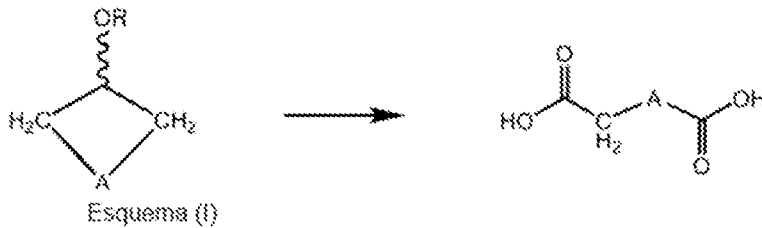
5 Tabla 6: conversión de alquilcicloalcanonas (CO) en ácidos alcanodicarboxílicos (CD); conversión en el procedimiento discontinuo con ánodo dopado

Entrada	Ánodo dopado	
	Rendimiento [%]	Temperatura; densidad de corriente, cantidad de carga
7	61	20 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 6 F
8	66	20 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 6 F
9	64	40 °C; 2,5 mA/cm <sup>2</sup> , 6 F

Se hizo reaccionar éster de ácido acético-ciclooctanol en el procedimiento discontinuo en el ánodo dopado a 20 °C, 5 mA/cm<sup>2</sup> y 8 F en un rendimiento del 30 % para dar ácido octanodioico (DC6).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación electroquímica de ácidos alcanodicarboxílicos por oxidación de apertura de anillo en solución alcalina acuosa, **caracterizado porque** la oxidación se lleva a cabo en un electrodo de espuma de Ni(O)OH dopado con elementos del grupo VA y/o VIA, en donde el electrodo de espuma de Ni(O)OH presenta del 2 al 10 % en peso de fósforo, considerándose el fósforo como un elemento y estando relacionado con la masa metálica del electrodo, según el esquema (I)



10

en donde



15

representa un enlace sencillo o doble, correspondientemente R está presente o no, en donde R es hidrógeno o un resto acilo, en donde el resto acilo es el resto de un ácido monocarboxílico alifático con 2 a 8 átomos de carbono y en donde A es un hidrocarburo con 4 a 30 carbonos, en donde todos los carbonos del anillo de A en el reactante cíclico del esquema (I) llevan al menos un sustituyente hidrógeno.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el electrodo de espuma de Ni(O)OH presenta del 3 al 9 % en peso y preferentemente del 4 al 9 % en peso, considerándose el fósforo como un elemento y estando relacionado con la masa metálica del electrodo.

25

3. Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, **caracterizado porque** el electrodo de espuma de Ni(O)OH tiene varios milímetros de espesor, preferentemente más de 3 mm, más preferentemente más de 5 mm y, de forma particularmente preferente, un espesor igual o superior a 6 mm.

30

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el electrodo de espuma de Ni(O)OH contiene como metal al menos hasta el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90, 95, 98, 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,9 %, de forma particularmente preferente al menos el 99,99 % en peso de níquel.

35

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la solución acuosa significa que hasta el 30 % en volumen de un codisolvente puede estar presente en la solución.

40

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el aditivo alcalino de la solución acuosa es hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, preferentemente no están presentes otros aniones de las bases.

45

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la concentración del aditivo alcalino es de 0,5 a 2 mol/l con respecto a la solución alcalina acuosa, preferentemente de 0,8 a 1,5 mol/l y, de forma particularmente preferente, 1 mol/l con una posible desviación de hasta el 10 %, preferentemente una desviación de hasta el 5 % de la molaridad.

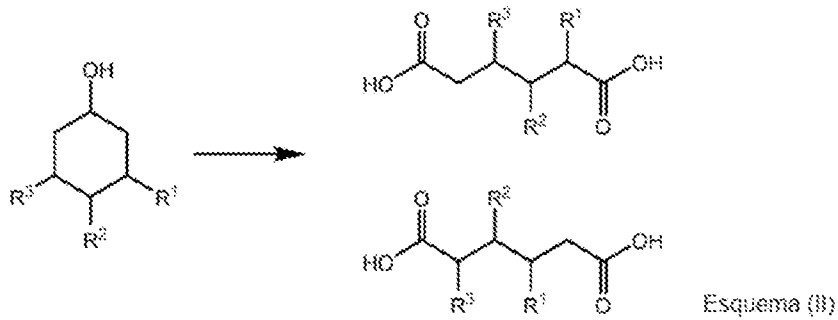
50

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la concentración de los cicloalcanoles, es decir, cuando en el esquema (I) R = hidrógeno y



es un enlace sencillo, es de 0,06 a 0,5 mol/l, preferentemente de 0,08 a 0,3 y, de forma particularmente preferente, de 0,09 a 0,11 mol/l.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo según



5 en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  son iguales o diferentes, hidrógeno o resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente 1 a 5 átomos de carbono, lineal o ramificado, en donde al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  es un resto alquilo, en donde más preferentemente solo uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y de forma particularmente preferente los restos  $R^1$  y  $R^3$  son hidrógeno y  $R^2$  es un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde la cantidad total de electrones aplicada es de 8 a 10 F, más preferentemente de 8,5 a 9 F, en donde F representa la unidad Faraday.

15 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo con una densidad de corriente de 2 a 10 mA/cm<sup>2</sup>, más preferentemente de 2,5 a 7,5 mA/cm<sup>2</sup> y de forma particularmente preferente de 3,3 a 6 mA/cm<sup>2</sup>, la indicación de superficie se refiere a la superficie geométrica sin tener en cuenta la superficie interior de la espuma.

20 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la electrólisis se lleva a cabo en una celda de electrólisis discontinua o en una celda de electrólisis de flujo continuo, preferentemente en una celda de electrólisis de flujo continuo.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como material de cátodo se emplea acero inoxidable, platino o níquel o una mezcla.

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la electrólisis se lleva a cabo a temperaturas de 20 - 70 °C, preferentemente 30 - 60 °C, más preferentemente 35 - 50 °C.

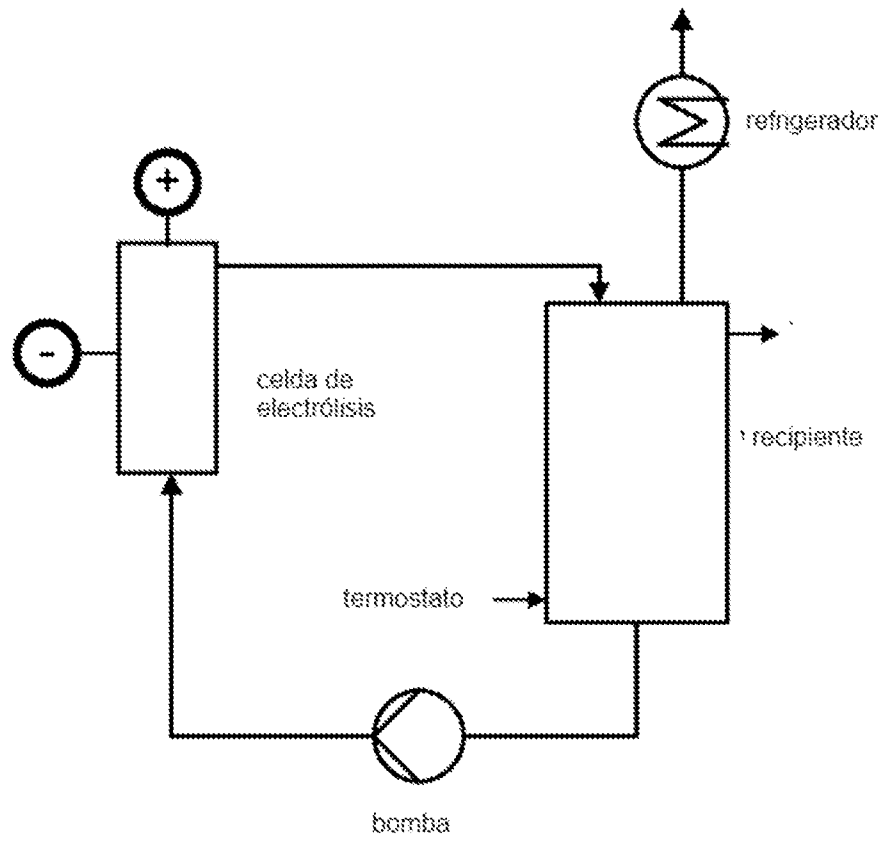


Fig 1:

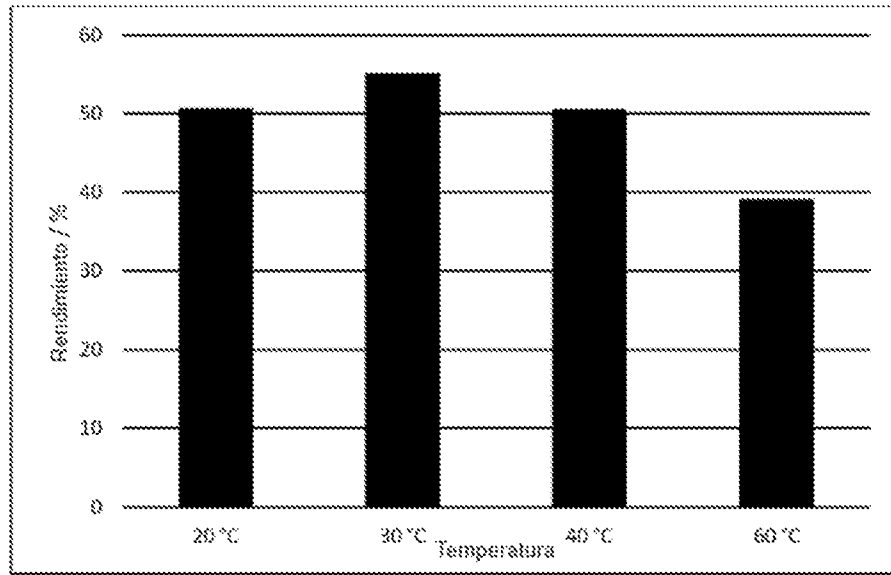


Fig 2