



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 348 043 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**09.03.2005 Patentblatt 2005/10**

(21) Anmeldenummer: **01994702.7**

(22) Anmeldetag: **22.11.2001**

(51) Int Cl.7: **C25B 3/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/013587**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/042524 (30.05.2002 Gazette 2002/22)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOXYLIERTEN CARBONYLVERBINDUNGEN DURCH EIN ANODISCHES OXIDATIONSVERFAHREN UNTER NUTZUNG DER KATHODISCHEN KOPPELREAKTION ZUR ORGANISCHEN SYNTHESE**

METHOD FOR PRODUCING ALCOXYLATED CARBONYL COMPOUNDS BY AN ANODIC OXIDATION METHOD USING A CATHODIC COUPLED REACTION FOR ORGANIC SYNTHESIS

PROCEDE DE PRODUCTION DE LIAISONS CARBONYLE ALCOXYLEES PAR OXYDATION ANODIQUE ET REACTION DE COUPLAGE CATHODIQUE POUR REALISER UNE SYNTHESE ORGANIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **24.11.2000 DE 10058304**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.10.2003 Patentblatt 2003/40**

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT 67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **PÜTTER, Hermann 67433 Neustadt (DE)**  
• **FISCHER, Andreas 68165 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 3 000 243**

• **K.D. GINZEL: "Indirect electrochemical alpha-methoxylation of aliphatic ethers and acetals.." TETRAHEDRON , Bd. 43, Nr. 24, 1987, Seiten 5797-5805, XP002216867**

**EP 1 348 043 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl)-acetalen, Ortho-ameisensäure-tri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-estern, Acetaldehyd-di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-acetalen oder Ortho-essigsäuretri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-estern (Verbindungen I) durch anodische Oxidation von 1,2-Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-ethan oder -propan, 1,1,2,2-Tetra(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-ethan oder -propan, oder 2,3-Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-butan (Verbindungen II) in Gegenwart eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohols (Verbindungen III)

wobei man als kathodischen Depolarisator eine übliche organische Verbindung (Verbindungen IV) einsetzt, die sich für die elektrochemische Reduktion eignet und wobei man die anodische Oxidation und die kathodische Reduktion in einer ungeteilten Elektrolysezelle in Gegenwart von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylalkoholen ausführt.

**[0002]** Die Herstellung organischer Verbindungen durch gleichzeitige Nutzung der Kathoden- wie der Anodenreaktion ist wegen der besonders hohen Energieeffizienz bereits Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten gewesen (s. M.M. Baizer, Organic Electrochemistry, 3rd Ed. (Eds. H. Lund and M.M. Baizer), Marcel Dekker, Chapter 35, New York 1991)

**[0003]** In der wissenschaftlichen Literatur (vgl. Nonaka und Li, Electrochemistry, 67, 1999, Jan., 4-10) wird zwar darauf hingewiesen, daß es prinzipiell eine Fülle von Kopplungsmöglichkeiten gibt, eine konkrete technische Lehre findet sich dort jedoch nur für wenige und meist spezielle Beispiele.

**[0004]** Von wenigen Mischungen abgesehen (vgl. DE-A-19618854) hat es sich gezeigt, daß die sog. gekoppelte Elektrosynthese mit technischen Nachteilen verbunden sind, die eine großtechnische industrielle Nutzung praktisch unmöglich machen. Hierzu zählen insbesondere die schwierige Trennung der entstehenden Reaktionsmischungen sowie chemische Reaktionen von Edukten und Produkten an den jeweiligen Gegenelektroden, durch die die Ausbeute der gewünschten Wertprodukte stark abgesenkt wird, sofern die Umsetzung in ungeteilten Elektrolysezellen durchgeführt wird. Beim Einsatz von geteilten Elektrolysezellen würden diese Nachteile zwar vermieden, allerdings sind diese Zellkonstruktionen nur mit hohem technischen Aufwand zu realisieren. Insbesondere in organischen Elektrolyten besitzen handelsübliche Ionenaustauschermembranen nur sehr begrenzte Stabilität, die einen technischen Dauereinsatz unmöglich machen.

**[0005]** Aus J. Amer. Chem. Soc., (1975) 2546 und J. Org. Chem., 61 (1996) 3256 sowie Electrochim. Acta 42, (1997) 1933 sind elektrochemische Verfahren bekannt, mit denen C-C-Einfachbindung zwischen C-Atomen, die je eine Alkoxyfunktion tragen, oxidativ gespalten werden können.

**[0006]** In der nicht vorveröffentlichten DE-A-10043789 ist die Herstellung von Orthoestern aus alk-

oxylierten Diketonen beschrieben.

**[0007]** In den beiden letztgenannten Schriften findet sich jedoch kein Hinweis auf die Nutzung dieser Herstellungsverfahren im Rahmen einer gekoppelten Elektrosynthese.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein gekoppeltes Elektrosyntheseverfahren bereitzustellen, das die Herstellung von alkoxylierten Carbonylverbindungen durch anodische Oxidation gekoppelt mit der Herstellung hochwertiger organischer Verbindungen in einer kathodischen Reduktion erlaubt und das die vorgenannten Nachteile üblicher gekoppelter Synthesen nicht aufweist und insbesondere die gewünschten Wertprodukte in hohen Ausbeuten liefert.

**[0009]** Demgemäß wurde das vorstehend beschriebene Verfahren gefunden.

**[0010]** Als Ausgangsverbindungen (Verbindungen II) werden 1,2-Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-ethan oder -propan oder 1,1,2,2-Tetra(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-ethan oder -propan eingesetzt. Als Verbindungen I entstehen dabei die entsprechenden Formaldehyd-di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl)-acetale bzw. Ortho-ameisensäure-tri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-ester und im Falle der Propanderivate als Ausgangsprodukte ebenfalls Acetaldehyd-di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-acetale bzw. Orthoessigsäuretri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-ester. Die vorgenannten Acetaldehyd- bzw. Essigsäurederivate lassen sich ebenfalls aus 2,3-Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-butan herstellen.

**[0011]** Vor allem lassen sich auf diese Weise besonders einfach Formaldehyddimethylacetal, Ortho-ameisensäuretrimethylester, Acetaldehyddimethylacetal bzw. Ortho-essigsäuretrimethylester aus den entsprechenden Verbindungen II und Methanol herstellen.

**[0012]** Als kathodische Depolarisatoren kommen übliche organische Verbindungen, die sich für die anodische Reduktion eignen, wie aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, aktivierte Olefine, Carbonylverbindungen, aromatische Carbonsäuren und deren Derivate sowie Naphthalin oder kernsubstituierte Naphthalinderivate in Betracht.

**[0013]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von folgenden Verbindungen bzw. Verbindungsklassen:

a) Maleinsäure bzw. Derivate der Maleinsäure, bei denen die Säurefunktion in Form von Alkylestern vorliegt zu einem Butantetracarbonsäuretetraalkylester unter Hydrodimerisierung

b) von Phthalsäure- oder Phthalsäurederivaten verschiedene Benzolmono-, di-, oder tricarbonylsäuren, bzw. Derivate dieser Verbindungen, bei denen die Säurefunktion in Form von Alkylestern vorliegt oder am aromatischen Kern substituierte Derivate, zu den entsprechenden Mono-, Di- und Triformylbenzolverbindungen, bei denen die Formylgruppen in Form eines Acetals vorliegt

c) Acrylsäure, Alkylsäurealkylester, Acrylamid oder Acrylnitril oder Homologe dieser Verbindungen zu den entsprechenden Hydrodimerisierungsprodukten. Bevorzugte Homologe sind solche der allgemeinen Formel V



wobei X für eine Alkoxy-carbonyl-, Nitril- oder Carbamidgruppe und R<sup>10</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl steht.

d) Phthalsäure, Phthalsäurealkylester oder am aromatischen Kern substituierte Derivate dieser Verbindungen zu Phthalid bzw. kernsubstituierten Phthalidderivaten, Cyclohexan- oder Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure oder Cyclohexan- oder Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredialkylestern bzw. entsprechend dem Substitutionsmuster der am aromatischen Kern substituierten Phthalsäurederivate am Cyclohexan- bzw. Cyclohexenring substituierte Derivate.

e) Naphthalin oder kernsubstituierte Naphthalinderivate zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin bzw. den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalinderivaten

f) Pyridin oder kernsubstituierte Pyridinderivate zu 1,4-Dihydropyridin bzw. den entsprechenden 1,4-Dihydropyridinderivaten.

**[0014]** Sofern vorstehend von Verbindungen mit Alkylestergruppen als Ausgangsverbindungen oder Produkten die Rede ist, so kommen hierbei insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylestergruppen in Betracht.

**[0015]** Als Substituenten, mit denen die aromatischen Kerne in den vorstehend genannten Ausgangsverbindungen substituiert sein können, kommen inerte, schwer reduzierbare Gruppen wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>- Alkoxy oder Halogen in Betracht.

**[0016]** Was die unter Punkt d) genannten Phthalidderivate bzw. das Phthalid selbst betrifft, so handelt es sich insbesondere um solche Verbindungen, wie sie in der DE-A-19618854 beschrieben sind.

**[0017]** Dort sind ebenfalls die besonders geeigneten Ausgangsverbindungen näher ausgeführt.

**[0018]** Das molare Verhältnis der Ausgangsverbindungen für Kathoden- und Anodenreaktion sowie der in diesen Reaktionen gebildeten Produkten in Elektrolyten zueinander ist unkritisch.

**[0019]** Im allgemeinen wählt man das molare Verhältnis der Summe der Verbindungen I und II zu den Alkoholen (Verbindungen IV) 0,1:1 bis 5:1, bevorzugt 0,2:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt 0,3:1 bis 1:1.

**[0020]** Als Leitsalze, die in der Elektrolyselösung enthalten sind, handelt es sich im Allgemeinen um Alkali,

Tetra-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-ammonium- oder Tri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-benzylammoniumsalze. Als Gegenion kommen Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Halogenide, Phosphate, Carbonate, Alkylphosphate, Alkylcarbonate, Nitrat, Alkoholate, Tetrafluorborat oder Perchlorat in Betracht.

**[0021]** Weiterhin kommen die von den vorstehend genannten Anionen abgeleiteten Säuren als Leitsalze in Betracht.

**[0022]** Bevorzugt sind Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS), Methyltriethylammoniummethylsulfat oder Methyl-tripropylmethylammoniummethylsulfate.

**[0023]** Gegebenenfalls setzt man der Elektrolyselösung übliche Cosolvenzien zu. Dabei handelt es sich um die in der organischen Chemie allgemein üblichen inerten Lösungsmittel mit einem hohen Oxidationspotential. Beispielfhaft genannt seien Dimethylcarbonat oder Propylencarbonat.

**[0024]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen üblichen ungeteilten Elektrolysezellentypen durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man kontinuierlich mit ungeteilten Durchflusszellen. Besonders geeignet sind Plattenstapelzellen mit seriell gestalteten Stapelelektroden, wie sie beispielsweise in der DE-A-19533773 beschrieben sind.

**[0025]** Die Stromdichten, bei denen man das Verfahren durchführt, betragen im allgemeinen 1 bis 1000, bevorzugt 10 bis 100 mA/cm<sup>2</sup>. Die Temperaturen betragen üblicherweise -20 bis 60°C, bevorzugt 0 bis 60°C. Im allgemeinen wird bei Normaldruck gearbeitet. Höhere Drücke werden bevorzugt dann angewandt, wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet werden soll, um eine Sieden der Ausgangsverbindungen bzw. Cosolventien zu vermeiden.

**[0026]** Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle wie Platin oder Metalloxide wie Ruthenium oder Chromoxid oder Mischoxide des Typs Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>. Bevorzugt sind Graphit oder Kohleelektroden.

**[0027]** Als Kathodenmaterialien kommen beispielsweise Eisen, Stahl, Edelstahl, Nickel oder Edelmetalle wie Platin sowie Graphit oder Kohlematerialien in Betracht. Bevorzugt ist das System Graphit als Anode und Kathode sowie Graphit als Anode und Nickel, Edelstahl oder Stahl als Kathode.

**[0028]** Nach Beendigung der Reaktion wird die Elektrolytlösung nach allgemeinen Trennmethode aufgearbeitet. Hierzu wird die Elektrolyselösung im allgemeinen zunächst destilliert und die einzelnen Verbindungen in Form von unterschiedlichen Fraktionen getrennt gewonnen. Eine weitere Reinigung kann beispielsweise durch Kristallisation, Destillation oder chromatographisch erfolgen.

**[0029]** Daß die anodische Oxidation der Verbindungen I zu II in Gegenwart einer kathodischen Herstellung einer Vielzahl von organischen Verbindungen in einer ungeteilten Zelle in guten Ausbeuten gelingt, ist uner-

wartet, sind die Verbindungen I, Acetale und Orthoester doch selbst reaktive Verbindungen.

#### Beispiel 1

**[0030]** In einer ungeteilten Zelle sind 11 Ringscheibenelektroden von einer Fläche von jeweils 140 cm<sup>2</sup> und einem äußeren Durchmesser von 14 cm so angeordnet, daß sie einen Stapel bilden. Durch Abstandhalter sind die Scheiben auf einen Abstand von 1 mm eingestellt, es entstehen so 10 Spalten zwischen den Ringscheiben. Das Elektrodenmaterial ist Graphit. Unter Elektrolysebedingungen sind die inneren 0,5 cm starken Scheiben bipolar geschaltet. Die oberste Elektrode ist mittels eines Graphitstempels und einer Deckscheibe anodisch kontaktiert, die unterste Elektrode ist kathodisch kontaktiert, die kathodische Kontaktierung verläuft über die Bodenplatte der Zelle. Der Elektrolyt strömt durch die zentrale Bohrung der Bodenplatte in die Zelle, verteilt sich über die Spalte und verläßt die Zelle oberhalb der obersten Elektrode. Die Zelle ist Bestandteil einer Umlaufapparatur, in der der Elektrolyt umgepumpt, geheizt bzw. gekühlt wird.

**[0031]** 975 g Tetramethoxyethan, 936 g Maleinsäuredimethylester, 170g 60%-ige methanolische Lösung von Methyltributylammonium-methylsulfat und 419 g Methanol wurden bei einer Stromstärke von 3 A elektrolysiert, im Verlauf der Elektrolyse nahm die Stromstärke auf 2,5 A ab, die Spannung pro Spalt stieg von 5 V auf 6 V an, insgesamt wurde solange elektrolysiert, bis der Maleinsäuredimethylester zu 95% umgesetzt war. Temperatur: 38°C, Umpumpmenge. 183 l/h.

**[0032]** Der Elektrolyseauszug enthielt 24,4% Butantetracarbonsäuremethylester, 14,2 % Orthoameisensäuretrimethylester, 25,6% Tetramethoxyethan und 1,7% Maleinsäuredimethylester. Die Selektivität der Orthoesterbildung betrug 82%. Die Zusammensetzung des Elektrolyseauszugs wurde mittels Gaschromatograph ermittelt und ist in Flächen-% wiedergegeben (GC-FI.%).

**[0033]** Die Stromausbeute bezogen auf den Maleinsäuredimethylester betrug 80%. Als Nebenprodukte traten Bernsteinsäuredimethylester und 2-Methoxy-bernsteinsäuredimethylester auf (Summe: 11%).

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl)-acetalen, Ortho-ameisensäuretri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)estern, Acetaldehyd-di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-acetalen oder Ortho-essigsäuretri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-estern (Verbindungen 1) durch anodische Oxidation von 1,2-Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-ethan oder -propan, 1,1,2,2-Tetra(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-ethan oder -propan, oder 2,3-Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-butan (Verbindungen II)

in Gegenwart eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylalkohols (Verbindungen III), wobei man als kathodischen Depolarisator eine übliche organische Verbindung (Verbindung IV) einsetzt, die sich für die elektrochemische Reduktion eignet und wobei man die anodische Oxidation und die kathodische Reduktion in einer ungeteilten Elektrolysezelle in Gegenwart von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylalkoholen ausführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen I Orthoameisensäuretrimethylester oder Formaldehyddimethylacetal sind, wobei diese Verbindungen auch in Form einer Mischung gebildet werden können.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei der Verbindung IV um aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, aktivierte Olefine, aromatische Carbonsäuren und deren Derivate, Carbonylverbindungen, Imine, Heterocyklen, Naphthalin oder kernsubstituierte Naphthalinderivate handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei es sich bei der kathodischen Depolarisation um eine der folgenden Umsetzungen handelt:

a) Maleinsäure bzw. Derivate der Maleinsäure, bei denen die Säurefunktion in Form von Alkylestern vorliegt zu einem Butantetracarbonsäuretetraalkylester unter Hydrodimerisierung

b) von Phthalsäure- oder Phthalsäurederivaten verschiedene Benzolmono-, di-, oder tricarbon-säuren, bzw. Derivate dieser Verbindungen, bei denen die Säurefunktion in Form von Alkylestern vorliegt oder am aromatischen Kern substituierte Derivate, zu den entsprechenden Mono-, Di- und Triformylbenzolverbindungen, bei denen die Formylgruppen in Form eines Acetals vorliegt

c) Acrylsäure, Acrylsäurealkylester, Acrylamid oder Acrylnitril oder Homologe dieser Verbindungen zu den entsprechenden Hydrodimerisierungsprodukten

d) Phthalsäure, Phthalsäurealkylester oder am aromatischen Kern substituierte Derivate dieser Verbindungen zu Phthalid bzw. kernsubstituierten Phthalidderivaten, Cyclohexan- oder Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexan- oder Cyclohexen-1;2-dicarbonsäuredialkylestern bzw. entsprechend dem Substitutionsmuster der am aromatischen Kern substituierten Phthalsäurederivate am Cyclohexan- bzw. Cyclohexenring substituierte Derivate.

e) Naphthalin oder kernsubstituierte Naph-

thalinderivate zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin bzw. den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalinderivaten

f) Pyridin oder kernsubstituierte Pyridinderivate zu 1,4-Dihydropyridin bzw. den entsprechenden 1,4-Dihydropyridinderivaten. 5

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man das Verfahren in einer Plattenstapelzelle mit seriell geschalteten Stapelelektroden durchführt. 10

### Claims

1. A process for preparing formaldehyde di(C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkyl) acetals, tri(C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkyl) orthoformates, acetaldehyde di(C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkyl) acetals or tri(C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkyl) orthoacetates (compounds 1) by anodically oxidizing 1,2-di(C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkoxy)ethane or -propane, 1,1,2,2-tetra(C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkoxy)ethane or -propane, or 2,3-di(C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkoxy)butane (compounds II) in the presence of a C<sub>1</sub>- to C<sub>6</sub>-alkyl alcohol (compounds III) using a customary organic compound (compound IV) which is suitable for electrochemical reduction as a cathodic depolarizer, and performing the anodic oxidation and the cathodic reduction in an undivided electrolysis cell in the presence of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl alcohols. 20 25 30
2. A process as claimed in claim 1, wherein the compounds I are trimethyl orthoformate or formaldehyde dimethyl acetal and these compounds may also be formed in the form of a mixture. 35
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein compound IV is an aromatic hydrocarbon compound, activated olefin, aromatic carboxylic acid or derivative thereof, carbonyl compound, imine, heterocycle, naphthalene or ring-substituted naphthalene derivative. 40
4. A process as claimed in claim 3, wherein the cathodic depolarization is one of the following conversions: 45
- a) maleic acid or maleic acid derivatives in which the acid function is in the form of alkyl esters to a tetraalkyl butanetetra-carboxylate by hydrodimerization 50
- b) benzenemono-, -di- or -tricarboxylic acids other than phthalic acid or phthalic acid derivatives, or derivatives of these compounds in which the acid function is in the form of alkyl esters or derivatives substituted on the aromatic ring to the corresponding mono-, di- and tri-

formylbenzene compounds in which the formyl groups are in the form of an acetal

c) acrylic acid, alkyl acrylates, acrylamide or acrylonitrile or homologs of these compounds to the corresponding-hydrodimerization products

d) phthalic acid, alkyl phthalates or derivatives of these compounds substituted on the aromatic ring to phthalide or ring-substituted phthalide derivatives, cyclohexane- or cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid, dialkyl cyclohexane- or cyclohexene-1,2-dicarboxylates, or derivatives substituted on the cyclohexane or cyclohexene ring corresponding to the substitution pattern of the phthalic acid derivatives substituted on the aromatic core

e) naphthalene or ring-substituted naphthalene derivatives to 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene or the corresponding 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene derivatives

f) pyridine or ring-substituted pyridine derivatives to 1,4-dihydropyridine or the corresponding 1,4-dihydropyridine derivatives.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, which is carried out in a stacked plate cell using stacked electrodes connected in series.

### Revendications

1. Procédé de préparation de formaldéhyde-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-acétals, d'esters tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyliques) d'acide ortho-formique, d'acétaldéhyde-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-acétals ou d'esters tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyliques) d'acide ortho-acétique (composés I) par oxydation anodique de 1,2-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxy)-éthane ou -propane, de 1,1,2,2-tétra(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxy)-éthane ou -propane, ou de 2,3-di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxy)-butane (composés II) en présence d'un alcool alkylique en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (composés III), dans lequel on met en oeuvre, comme dépolarisant cathodique, un composé organique usuel (composé IV) qui est approprié pour la réduction électrochimique, et dans lequel on effectue l'oxydation anodique et la réduction cathodique dans une cellule d'électrolyse non divisée, en présence d'alcools alkyliques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.
2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel les composés I sont de l'ester triméthylique d'acide ortho-formique ou du formaldéhydediméthylacétal, ces composés pouvant être également formés sous la forme d'un mélange.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, dans lequel, en ce qui concerne le composé IV, il s'agit de composés d'hydrocarbures aromatiques, d'oléfines activées, d'acides carboxyliques aromatiques et de leurs dérivés, de composés carbonyle, d'imines, d'hétérocycles, de naphthalène ou de dérivés de naphthalène substitués sur le noyau. 5
4. Procédé suivant la revendication 3, dans lequel, en ce qui concerne la dépolarisation cathodique, il s'agit d'une des réactions suivantes : 10
- a) de l'acide maléique ou des dérivés de l'acide maléique, où la fonction acide se présente sous la forme d'esters alkyliques, pour former un ester tétraalkylique d'acide butanetetra-carboxylique avec hydrodimérisation, 15
  - b) des acides benzène-mono-, di-, ou tri-carboxyliques, différents de l'acide phtalique ou des dérivés de l'acide phtalique, ou respectivement des dérivés de ces composés où la fonction acide se présente sous la forme d'esters alkyliques, ou des dérivés substitués sur le noyau aromatique, pour former les composés correspondants de mono-, di- et tri-formylbenzène, dans lesquels les groupes formyle se présentent sous la forme d'un acétal, 20
  - c) de l'acide acrylique, de l'acrylate d'alkyle, de l'acrylamide ou de l'acrylonitrile ou des homologues de ces composés pour former les produits d'hydrodimérisation correspondants, 25
  - d) de l'acide phtalique, du phtalate d'alkyle ou des dérivés substitués sur le noyau aromatique de ces composés, pour former du phtalide ou des dérivés de phtalide substitués sur le noyau, de l'acide cyclohexane- ou cyclohexène-1,2-dicarboxylique, des esters dialkyliques d'acide cyclohexane- ou cyclohexène-1,2-dicarboxylique ou, conformément au modèle de substitution des dérivés d'acide phtalique substitués sur le noyau aromatique, des dérivés substitués sur le noyau de cyclohexane ou de cyclohexène, 35
  - e) du naphthalène ou des dérivés de naphthalène substitués sur le noyau, pour former du 1,2,3,4-tétrahydronaphthalène ou les dérivés correspondants de 1,2,3,4-tétrahydronaphthalène, 40
  - f) de la pyridine ou des dérivés de pyridine substitués sur le noyau pour former de la 1,4-dihydropyridine ou les dérivés correspondants de 1,4-dihydropyridine. 45
5. Procédé suivant les revendications 1 à 4, dans lequel on effectue le procédé dans une cellule à pile de plateaux présentant des électrodes empilées, montées en série. 55