

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856902号

(P3856902)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.

C25B 3/04 (2006.01)

F I

C25B 3/04

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平9-133688	(73) 特許権者	595123069
(22) 出願日	平成9年5月23日(1997.5.23)		ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平10-46381		BASF Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成10年2月17日(1998.2.17)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ルートビヒシャフェン(番地なし)
審査請求日	平成16年4月21日(2004.4.21)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	19620861.0	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成8年5月23日(1996.5.23)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機化合物の電気化学的還元法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機化合物を陰極と接触させることによって有機化合物を電気化学的に還元するための方法において、陰極が透過性の多孔性材料であり、孔径が5～300 μ mである導電性材料を有する支持体および該支持体上でその場で堆積作用によって形成された導電性の陰極分極された層を有し、その際、該層を形成する粒子の平均粒度は、1～150 μ mであり、支持体の孔径が層を形成する粒子の平均粒度を上回っていることを特徴とする、有機化合物の電気化学的還元法。

【請求項2】

陰極分極された層が、金属、導電性金属酸化物または炭質材料あるいはこれらの2つまたはそれ以上の混合物を含有している、請求項1記載の方法。

【請求項3】

陰極分極された層が、元素の周期律表の第I副族、第II副族および第VIII副族の金属を、それぞれ遊離金属または導電性金属酸化物あるいはこれらの2つまたはそれ以上の混合物として含有する、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

陰極分極された層が、金属または導電性金属酸化物あるいはこれらの2つまたはそれ以上の混合物を、それぞれ活性炭の上で堆積されていて含有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

10

20

陰極分極された層が、ラネーニッケル、ラネーコバルト、ラネー銀およびラネー鉄を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

以下の還元可能な基または結合：C - C 二重結合、C - C 三重結合、芳香族 C - C 結合、カルボニル基、チオカルボニル基、カルボキシル基、エステル基、C - N 三重結合、C - N 二重結合、芳香族 C - N 結合、ニトロ基、ニトロソ基、C - ハロゲン単結合の少なくとも 1 つを有する有機化合物が還元される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

以下の基：ニトリル、ジニトリル、ニトロ化合物、ジニトロ化合物、飽和ケトンおよび不飽和ケトン、アミノカルボン酸から選択されている有機化合物が還元される、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物の電気化学的還元のための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、有機化合物の電気化学的還元は、例外的な場合、例えばアクリロニトリルの陰極二量化のためにのみ、工業的規模で使用されていた。電流密度は、空時収量 (S T Y) が極めて少なく、電流収量が極めて少なく、水素が形成されており、多数の可能な還元工程に関する選択性が極めて低く、特別な触媒活性陰極が工業的規模では十分に入手できず、および/または触媒活性陰極のオンストリーム時間が極めて短いことを意味する経済的意味において不適当だったので、従来、陰極上での電気化学的還元のため工業的に利用することは不可能であった。

【0003】

グルコースの電気化学的水素添加のためのコンピュータ補助されたシミュレーションは、V. Anantharaman他によって J. Electrochem. Soc., 141, (1994) 第 2742 ~ 2752 頁中に記載されており、この場合、前記シミュレーションの結果は、J. Electrochem. Soc., 132, (1985) 第 1850 頁以降および J. Appl. Electrochem., 16 (1986) 第 941 頁以降に開示されている K. Park他による実験データと比較されている。前記文献から判断できるように、陰極として、ガラス濾過板および導電性の物質として該ガラス濾過板に埋設された粉末ラネーニッケルを有する連続型反応器を用いて実施されている前記の反応は、同様に水素を発生する。

【0004】

また、調製有機電気化学の文献 (例えば、Electrochimica Acta, 39, (1994) 第 2109 ~ 2115 頁) から、調製電気化学において使用された陽極および陰極は、特別な電気化学的性質を有していなければならない。この種の電極は、しばしば、プラズマ溶解、含浸および焼付け、ホットプレス等のような適当に調節されたコーティング法を用いて被覆されている金属支持電極もしくは炭質支持電極によって製造されている (代表して欧州特許第 0435434 号明細書を見よ)。

【0005】

前記の確立した製造法の欠点は、電極を、触媒活性層の失活後にしばしば電気分解装置から取り外し、かつ外部で再生させなければならない。その結果、短い触媒オンストリーム時間は、電気化学的合成システムの経済的な利用を妨げてしまうことである。他の欠点は、触媒活性層自体のに手間がかかることと支持電極への十分な結合を達成することが困難であることにある。従来の電極コーティング法のための開発努力は、多くの場合に、塩素アルカリ電気分解またはアクリロニトリルの陰極二量化のような主要な工業的方法で、経済的な意味でのみ正当に評価することができる。市販の不均一触媒の使用は、熱コーティン

10

20

30

40

50

グ法の場合の熱転写または冷間結合法の場合の活性領域のマスキングを妨げることができないので、しばしば、実際的な選択ではない。

【0006】

多孔質支持体上の微分散触媒材料の懸濁液からなる滲流フィルタ層として構成されている触媒活性電極は、欧州特許第0479052号によれば、プロセス水および排水から金属イオンを分離するための方法の場合に使用されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

前記の先行技術に鑑み、本発明の課題は、一方では、高い空時収量をもたらし、多種多様の還元可能な化合物の場合に高い選択性を可能にし、還元の水素の形成を回避し、かつ工業的規模で使用することができるような、有機化合物を還元するための方法を提供することである。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、本発明によれば、有機化合物を、導電性材料を有する支持体および該支持体上でその場で堆積作用によって形成された導電性の陰極分極された層を有する陰極と接触させることによる有機化合物の電気化学的還元のための方法を用いて解決される。

【0009】

作業状態での新規方法の範囲内では、本方法には、堆積作用によって形成された導電性の陰極分極された層で圧力低下によって安定させられた触媒活性電極が含まれる。再生させるために、触媒活性電極は、流動方向の反転によって再懸濁させることができ、かつ例えば濾過によって排出できるかまたは吸引によって除去できる。従って、有機化合物の還元は、この方法における触媒活性電極の形成および分解に適し、ポンプの交換および部材の最終的な制御のような化学プラントの実際の作業において既に確立されている介入を必要とするにすぎないようなシステム上で実施される。

20

【0010】

導電性の陰極分極された層のための支持体として使用されたのは、導電性材料であり、この場合、例えば、スチール合金、スチール、ニッケル、ニッケル合金、タンタル、白金化タンタル、チタン、白金化チタン、黒鉛、電極炭素のような材料および同様の材料並びにこれらの混合物が挙げられる。

30

【0011】

前記支持体は、有利に透過性の多孔性材料として存在し、即ち該支持体は、多孔性である。これらは、金属線または炭素繊維から市販により入手可能な濾布の形で織りあげられていてもよい。通常の場合には、平織り、斜紋織り、縦斜紋織り、鎖織りおよび縐子織りのタイプの濾布が含まれる。また、プレートまたは環ドルの形での大面積の支持体として、穿孔された金属箔、金属フェルト、黒鉛フェルト、エッジフィルタ、スクリーンまたは多孔性の焼結体を使用することも可能である。支持体の孔径は、一般に、5 ~ 300 μm、有利に50 ~ 200 μmである。前記支持体は、常に、できるだけ最も大きな孔面積を提供するように設計されていなければならないので、本発明による方法を実施する際に克服すべき圧力低下は、二次的なものにすぎない。通常、本方法の範囲内で容易に使用可能である支持体は、有利に少なくとも約30%、更に有利に少なくとも約20%および殊に約50%の孔面積を有しており、この場合、孔面積は、最大で約70%である。

40

【0012】

導電性の陰極分極された層のために使用された導電性材料は、該導電性材料が前記により定義された支持体に対する堆積作用によって層を形成することができる限り、任意の導電性材料であってもよい。

【0013】

陰極分極された層は、有利に、金属、導電性金属酸化物または炭質材料、例えば炭素、殊に活性炭、カーボンブラックまたは黒鉛あるいはこれらの1つまたはそれ以上の混合物を含有している。

50

【0014】

使用された金属には、有利に全ての従来の水素添加金属、特に元素の周期律表の第I副族、第II副族および第VIII副族の金属、殊に、Co、Ni、Fe、Ru、Rh、Re、Pd、Pt、Os、Ir、Ag、Cu、Zn、PbおよびCdであり、これらの中で、Ni、Co、AgおよびFeは、有利にラネーNi、ラネーCo、ラネーAgおよびラネーFeとして使用され、これらの全ては、Mo、Cr、Au、Mn、Hg、Snのような不純物の金属または元素の周期律表の別の元素、殊にS、Se、Te、Ge、Ga、P、Pb、As、BiおよびSbでドーピングされていてもよい。

【0015】

本発明により使用された金属は、有利に、微分散した形および/または活性化された形で存在している。 10

【0016】

また、例えば磁鉄鉱のような導電性の金属酸化物を使用することも可能である。

【0017】

その上更に、陰極分極された層は、前記により定義された炭質材料の堆積作用だけによって形成されてもよい。

【0018】

更に、陰極は、それぞれ炭質材料、有利に活性炭の上で、前記の金属および導電性酸化物によってその場で堆積されていてもよく、この場合、支持体の上で堆積されている。

【0019】

従ってまた、本発明は、本明細書中で言及されたタイプの方法、それぞれの場合に活性炭に塗布された金属または導電性金属酸化物あるいはこれらの2つまたはそれ以上の混合物を含有する陰極分極された層に関する。 20

【0020】

特にこれらの中で記載する価値があるのは、Pd/C、Pt/C、Ag/C、Ru/C、Re/C、Rh/C、Ir/C、Os/CおよびCu/Cを含有する層であり、この場合、これらはまた場合によっては不純物の金属または元素の周期律表の別の元素、有利にS、Se、Te、Ge、Ga、P、Pb、As、BiおよびSbでドーピングされている。

【0021】

その上更に、支持体に対して堆積された前記の金属は、例えば金属および炭質材料のような表面上で、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4408512号明細書中に製造が記載されているようなナノクラスターの形であってもよい。 30

【0022】

付加的に、陰極分極された層は、支持体上での前記金属、金属酸化物またはナノクラスターの付着を改善するかまたは陰極の表面積を拡張させる導電性の助剤を含有していてもよく、この場合、導電性酸化物、例えば磁鉄鉱および炭素、特に活性炭、カーボンブラック、カーボン繊維および黒鉛が記載する価値がある。

【0023】

本発明方法のもう1つの実施態様の場合、導電性の助剤を、先ず支持体の上に堆積させ、次にこの助剤を、その場で被覆された電極上で、第I副族、第II副族および第VIII副族の金属の塩の還元を用いてドーピングすることによって得られる使用された陰極が使用される。有利に使用された前記の金属の塩は、金属ハロゲン化物、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属塩化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩および有機酸の金属塩、有利に蟻酸、酢酸、プロピオン酸および安息香酸の金属塩、特に有利に酢酸の金属塩である。 40

【0024】

この場合、本発明により使用された陰極は、その場で、支持体に対して直接または導電性の助剤の塗布後に堆積させられる前記の金属または金属酸化物によって形成される。

【0025】

前記により定義された層を形成する粒子の平均粒度および該層の厚さは、フィルタ圧力低下および液圧処理量の最適の比率を保証し、かつ最適の物質移動を可能にするような程 50

度に選択されている。平均粒度は、一般に、約1～約400 μ m、有利に約30～約150 μ mであり、該層の厚さは、一般に、約0.05mm～約20mm、有利に約0.1mm～約5mmである。

【0026】

この場合、本発明による方法の場合に、支持体の孔径が、一般に、層を形成する粒子の平均直径を上回っており、その結果、2個またはそれ以上の粒子は、間隙を交差する橋を形成し、他方、層は、支持体上に形成されており、この場合、このことには、支持体上の層の形成が、還元すべき有機化合物を含有する溶液にとって、流動の顕著な障害にならないという利点があるという事実が注意が払われねばならない。有利に、支持体の孔径は、層を形成する粒子の平均粒度の約2倍ないし4倍の大きさである。勿論また、本発明の範囲内では、層を形成する粒子の平均粒度を下回る孔径を有する支持体を使用することも可能であるが、しかしその場合、十分な監視によって、層が形成されることによって流動が妨げられる限界で保持しなければならない。

10

【0027】

前記のように、本発明により使用された陰極は、その場で、導電性の支持体に対する、層を形成する成分の堆積作用によって形成され、この場合、層を形成する粒子を含有する溶液は、前記溶液の固体の全割合が堆積するかまたは保持されるまで支持体を灌流する。

【0028】

還元が完結した後にかまたは触媒活性層が消費された場合に、該触媒活性層は、流動方向の簡単な切り替えによって支持体から分離することができ、かつ還元に応じて、触媒を廃棄するかまたは再生することができる。消費された層が完全にシステムから除去された後に、もう一度、層を形成する粒子で支持体を再被覆するか、前記粒子が完全に堆積した後に、有機化合物の還元を続けることも可能である。

20

【0029】

本発明による方法における電流密度は、一般に、約100～約10000A/m²、有利に約1000～約4000A/m²である。

【0030】

還元すべき有機化合物を含有する溶液の流量は、一般に、約1～約4000m³(m²×h)、有利に約50～約1000m³/(m²×h)である。一般に、約1×10⁴Pa(絶対)ないし約4×10⁶Pa、有利に約4×10⁴Paないし約1×10⁶Paのシステム圧については、本発明により使用された流量での層中での圧力低下は、約1×10⁴Paないし2×10⁵Pa、有利に約2.5×10⁴Paないし約7.5×10⁴Paである。

30

【0031】

本発明による方法は、一般に、約-10ないし溶剤または溶剤混合物の沸点、約20～約50の間の温度で実施されるが、しかしこの場合、殊に室温付近が有利である。

【0032】

本発明による方法は、還元すべき化合物に応じて、酸性媒体中の場合、即ちpH7未満、有利に-2ないし5、更に有利に0ないし3、中性媒体中の場合、即ちpH約7および塩基性媒体中の場合、即ち7を上回るpH、有利に9ないし14および殊に13ないし14で実施される。

40

【0033】

殊に有利に、還元は、標準圧力および室温で実施される。

【0034】

本発明による方法の範囲内では、使用されたセル型の種類、電極の形状および配置には、何ら決定的な効果がなく、その結果、電気化学における通常のいかなるセル型を使用することも原理的に可能である。

【0035】

例として、以下の2つの装置の変法を記載することができる：

a) 非分割型セル

平行平面電極配置またはキャンドル型電極を有する非分割型セルは、出発材料も生成物も

50

電着法によって不利な影響を受けないかまたは互いに反応しないような場合に有利に使用される。電極は、この実施態様が狭い電極間隙（1 mmから10 mm、有利に3 mm）を均一な電流分布と組み合わせるので、有利に平行平面になるよう配置される。

【0036】

b) 分割型セル

平行平面電極配置またはキャンドル型電極を有する分割型セルは、例えば化学的副反応を排除するかまたは材料の事後の分離を単純化するために、陰極液が陽極液から分離されない限りならぬ場合に有利に使用される。使用された媒体の分離は、イオン交換膜、微孔質膜、隔膜、電子を導通しない材料からなる濾布、ガラス濾過板および多孔性セラミックスの形であってもよい。有利に、イオン交換膜、殊に陽イオン交換膜が使用され、更にこの場合、テトラフルオロエチレンと、スルホ基を有する過フッ素化モノマーとからなるコポリマーである前記の膜の使用は有利である。有利に、前記電極は、この実施態様が狭い電極間隙（0 mmから10 mm、有利に陽極側0 mm、陰極側3 mm）を均一な電流分布と組み合わせるので、分割型セルの場合であっても、平行平面配置である。有利に分離媒体は、陽極の上に直接載置されている。

10

【0037】

双方の装置の変法に共通しているのは、陽極の設計である。使用された適当な電極材料は、一般に、網、金属メッシュ、薄板、成形ウェブ、格子および平滑な金属シートのような穿孔された材料である。平行平面電極配置の場合には、このことは、平坦なシートの形で行われ、キャンドル型の電極からなる実施態様の場合には、円筒状の配置の形で行われる。

20

【0038】

陽極材料およびそのコーティングの選択は、陽極液溶媒に左右される。従って、有機系中では、黒鉛電極が有利に使用され、この場合、水性系中では、有利に、低い酸素過電圧を有する材料またはコーティングが使用される。この場合、酸性陽極液の例は、導電性の中間層を有するチタン支持体またはタンタル支持体が挙げられ、この上に、第IV副族ないし第V副族の導電性の混合酸化物が塗布されており、白金族の金属または金属酸化物でドーピングされている。

【0039】

塩基性陽極液と一緒に、鉄陰極またはニッケル陰極は、有利に使用される。

30

【0040】

本発明による方法で使用することができる溶剤には、原理的に、THFのような非プロトン極性溶剤と混合可能な全ての溶剤、即ちプロトンを含むかまたは放出する溶剤および/または水素結合を形成することができる溶剤、例えば水、アルコール、アミン、カルボン酸等が含まれる。導電性を保持する能力により、この場合、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、第二ブタノールまたは第三ブタノールのような低級アルコール、ジエチルエーテルのようなエーテル、1,2-ジメトキシエタン、フラン、テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミドが有利である。また、前記アルコール、エーテルおよびDMFの1つまたはそれ以上と場合によっては混合された水、この場合、水とメタノールとの混合物、水とTHFとの混合物または水とDMFとの混合物が得に有利である。

40

【0041】

また、前記のアルコールと代わるものとしては、相応する酸またはアミンを使用することも可能である。

【0042】

使用されたカルボン酸は、有利に脂肪酸であり、これらのうちで、以下のものが挙げられる：

蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、イソ酪酸、イ

50

ソ吉草酸。

【0043】

しかし、前記溶剤中に不溶性である有機化合物が使用される場合には、これらはまた、界面活性物質、殊に1つまたはそれ以上の可溶性添加剤として的高级アルコールを用いて困難なく溶液にすることができ、この場合、脂肪アルコールが特に挙げられる。脂肪アルコールという語は、この場合、以下のアルコールに関する：

1 - ヘキサノール、1 - ヘプタノール、1 - オクタノール、1 - ノナノール、1 - デカノール、1 - ウンデカノール、10 - ウンデセン - 1 - オール、1 - ドデカノール、1 - トリデカノール、1 - テトラデカノール、1 - ペンタデカノール、1 - ヘキサデカノール、1 - ヘプタデカノール、1 - オクタデカノール。

10

【0044】

同時に勿論、異なる炭素原子上にヒドロキシル基を有する相応するアルコールを、本発明により同様に使用することができる。

【0045】

高級アルコールまたは高級カルボン酸または高級アミンが使用される場合には、得られた溶液の粘度を、変換を実施するために認容可能な範囲内で保持するために変換が相対的に高い温度で実施されなければならないことに留意しなければならない。

【0046】

本発明による還元は、一般に、支持電解質の存在下を実施される。これは、電解質溶液の導電性を調節するためおよび/または反応の選択性を制御するために添加される。この電解質含量は、一般に、それぞれの場合に反応混合物に対して、約0.1 ~ 約10重量%、有利に約1 ~ 約5重量%の濃度である。可能な支持電解質には、プロトン性の酸、例えば有機酸、この場合、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸またはトルエンスルホン酸が挙げられ、および鉱酸、例えば硫酸および燐酸が含まれる。更に、使用される支持電解質は、中性の塩であってもよい。この場合、適当な陽イオンは、リチウム、ナトリウム、カリウムの金属陽イオンあるいはまたテトラアルキルアンモニウム陽イオン、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムおよびジブチルジメチルアンモニウムである。挙げられる陰イオンは：フッ化物、テトラフルオロ硼素酸塩、スルホン酸塩、例えばメタンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、硫酸塩、例えば硫酸塩、硫酸メチル、硫酸エチル、燐酸塩、例えば燐酸メチル、燐酸エチル、燐酸ジメチル、燐酸ジフェニル、ヘキサフルオロ燐酸塩、ホスホン酸塩、例えばメチルホスホン酸メチルおよびフェニルホスホン酸メチル。

20

30

【0047】

塩基性化合物、例えばヒドロキシド、炭酸塩、炭酸水素およびアルカリ金属のアルコラートもしくはアルカリ土類金属のアルコラートも使用に適しており、この場合有利にこれらのアルコラート陰イオンのうちで、メチレート、エチレート、ブチレートおよびイソプロピレートが使用される。

【0048】

また、前記塩基性化合物の場合の適当な陽イオンには、前記の陽イオンが含まれる。

【0049】

前記のことから直接、本発明による方法は、適当な溶剤中の還元すべき有機化合物の均一溶液を使用するだけでなく、上記により定義されたのと同様の少なくとも1つの有機溶剤および還元すべき有機化合物を含有する1つの相および第二の水を含有する相からなる二相系中で実施することができるということになる。

40

【0050】

本発明による電気化学的還元は、連続的にかまたは断続的に実施することができる。双方の反応方法の場合、陰極は、先ず、堆積によって支持体上に形成され散る触媒活性層によってその場で製造される。このため、微分散された金属および/または導電性金属酸化物および/またはナノクラスターおよび/または炭質材料、即ち、堆積すべき材料の懸濁液による支持体の灌流は、本質的に、懸濁液中に含有されている材料の全量が支持体上に保

50

持されるまで実施される。いずれにせよ、この場合は、例えば堆積の開始時に混濁している懸濁液を用いて視覚的に観察することができることが明らかになる。

【0051】

付加的に、中間層が堆積される場合には、支持体は、本質的に、使用された全量が支持体上に保持されるまで、中間層を形成する材料の懸濁液によって灌流される。これには、陰極分極された相を形成する材料を堆積させるための前記の手段が続く。

【0052】

中間層が使用される場合には、支持体層がドーピングされている金属の金属塩の溶液または懸濁液を用いる中間層を備えている支持体の灌流および適当な電圧をセルに供給することによる前記溶液または懸濁液中に存在する金属陽イオンをその場で陰極に接しての還元

10

【0053】

陰極の製造が終了した後、次に、還元すべき有機化合物は、システムに供給され、かつ該システムに導入されている予め精密に定義された電気量によって還元される。供給された電気量の正確な制御は、本発明による方法の範囲内で、部分的に還元された化合物であっても単離することが可能である。

【0054】

出発材料として使用された有機化合物の完全な還元の場合、選択率は、少なくとも70%、一般に80%を上回り、かつ特に円滑に進行する還元には95%を上回っている。

【0055】

製造された生成物が単離される過程には、場合により消費された触媒が、電解セル中で逆向きにされている流動方向を用いて交換されている場合があり、その結果として、堆積された層は、支持体との接触を喪失し、かつ触媒は、例えば触媒を含有する懸濁液の吸引または濾過による除去によって除去することができる。

20

【0056】

この後、この層は、前記のようにして再度形成させることができ、かつ次に新しい出発材料を供給し、かつ変換することができる。

【0057】

更にまた、変換（還元）、触媒の再生および再開された変換（還元）の工程は、第一に陰極をその場で堆積によって前記のようにして製造し、次に還元すべき有機化合物を供給し

30

【0058】

勿論、変換と、消費された層の除去と陰極の再生との間の入れ替えは、任意に数回繰り返すことができ、その結果として、本発明による方法は、断続的にだけでなく、連続的に実施することができる、このことにより、特に再生の間または触媒が交換される際の休止時間が極端に短くなる。

【0059】

本発明による方法のもう1つの有利な実施態様の場合、共有された陰極液循環路を有する

40

【0060】

断続的に作業されている反応と比べた工程制御法の利点は、あまり複雑にされていない装置を用いる単純化された工程制御にある。

【0061】

50

後処理の間の望ましくない濃度状態（即ち、低い出発材料濃度および変換の終了時の高い生成物濃度）または更に困難な分離を甘受しなければならないという変換に関する欠点は、特に有利である以下の装置の配置を用いて阻止することができる：

少なくとも2個の電解質ユニットが連続して接続されており、この場合、出発材料は、第一ユニットに供給され、生成物は最終ユニットから取出される。この操作方法は、1個またはそれ以上の第一ユニットが、1個またはそれ以上の最終ユニットよりも明らかに好ましい濃度特性で操作される。このことは、全ての電解質ユニットに亘って平均化し、電解質ユニットを同時に操作するために反応を管理することによるよりも高い空時収量が達成されたことを意味する。

【0062】

電解質ユニットのカスケード配列は、要求された生産能力が、いずれにせよ、複数の電解質ユニットの設置を必要とするような場合に特に有利である。

【0063】

本発明による方法で使用するのに適する有機化合物には、出発材料として、還元可能な気を有する全ての有機化合物が含まれる。この方法で得ることができる生成物には、導入された全電荷に応じて、部分的に還元された化合物および完全に還元された化合物の双方が含まれる。例えばアルキンから出発する場合には、相応するアルケンおよび相応する還元水素化されたたかもしくは還元されたアルカンの双方を得ることが可能である。

【0064】

有利に、以下の還元可能な基または結合の少なくとも1つを有する有機化合物が還元される：C - C二重結合、C - C三重結合、芳香族C - C結合、カルボニル基、チオカルボニル基、カルボキシ基、エステル基、C - N三重結合、C - N二重結合、芳香族C - N結合、ニトロ基、ニトロソ基、C - ハロゲン単結合、この場合、更に有利に、以下の基から選択されている有機化合物が還元される：ニトリル、ジニトリル、ニトロ化合物、ジニトロ化合物、飽和ケトンおよび不飽和ケトン、アミノカルボン酸。

【0065】

本発明による方法は、殊に以下の種類の有機化合物を、特に還元することができるようにする。

【0066】

以下の構造単位：



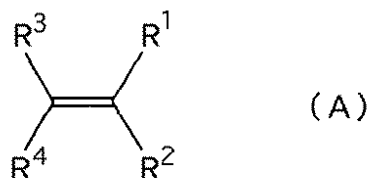
を有する有機化合物。

【0067】

上記の定義には、例えば不飽和カルボン酸、1個またはそれ以上のアルケニル基によって置換された芳香族化合物および式(A)

【0068】

【化1】



【0069】

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ互いに独立に、水素、アルキル、アリール、アルアルキル、アルキルアリール、アルコキシアルキル、アルコキシまたはアシルである〕で示される化合物のような少なくとも1個のC - C二重結合を有する全ての有機化合物が含まれる。

【0070】

以下の構造単位：

10

20

30

40

50

C C (I I)

を有する有機化合物。

【 0 0 7 1 】

上記の定義には、例えば式 (B)

R^1 R^2 (B)

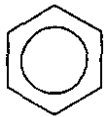
〔式中、 R^1 および R^2 は、上記により定義されたのと同様である〕で示される化合物のよ
うな少なくとも1個のC - C三重結合を有する全ての有機化合物が含まれる。

【 0 0 7 2 】

構造単位 (I I I) を有する有機化合物：

【 0 0 7 3 】

【化2】



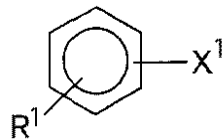
(I I I)

【 0 0 7 4 】

上記の定義には、例えば全ての芳香族単環炭化水素もしくは多環炭化水素および式 (C)

【 0 0 7 5 】

【化3】



(C)

【 0 0 7 6 】

〔式中、

R^1 は、上記により定義されているのと同様であり、

X^1 は、ハロゲン、アルコキシ、 NR R 、 SR および $P(R)$ ₂、この場合、 R 30

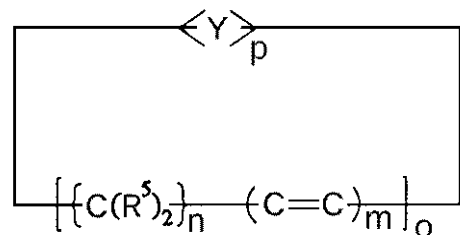
および R は、同一であるかまたは異なってもよく、かつ $R^1 \sim R^4$ についての上記に
より定義されたのと同様である〕で示される単環置換芳香族化合物のような上記の式の少
なくとも1個の芳香族環を有する全ての有機化合物が含まれる。

【 0 0 7 7 】

構造単位 (I V)

【 0 0 7 8 】

【化4】



(I V)

【 0 0 7 9 】

〔式中、

Y は、 NR 、 $P(R)$ ₃、酸素および/または硫黄であり、 R は、上記により定義
されたのと同様であり、

R^5 は、 $R^1 \sim R^4$ についての上記により定義されたのと同様であり、更にハロゲンであっ 50

てもよく、

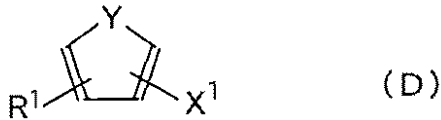
nは、1～6の整数であり、mは、1～4の整数であり、oおよびpは、1～3の整数であり、この場合、環の原子の最大数は12である]を有する有機化合物。

【0080】

上記の定義には、例えば窒素原子1～3個および/または酸素原子または硫黄原子を有する5員、6員もしくはそれ以上の員数の不飽和複素環式化合物、例えば式(D)

【0081】

【化5】



10

【0082】

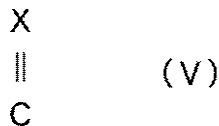
[式中、Y、X¹およびR¹は、上記により定義されたのと同様である]で示される化合物のような少なくとも1個の複素環を有する全ての有機化合物が含まれる。

【0083】

構造単位(V)

【0084】

【化6】



20

【0085】

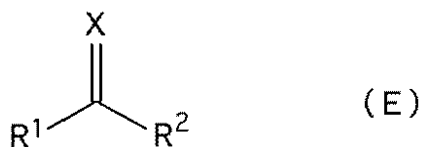
[式中、Xは、NR、酸素および/または硫黄であってもよく、この場合、Rは、アルキル、アリール、アルコキシ、水素またはヒドロキシルであってもよい]を有する有機化合物。

【0086】

上記の定義には、例えば以下の式(E)

【0087】

【化7】



30

【0088】

[式中、X、R¹およびR²は、上記により定義されたのと同様であり、更にまた脂肪族もしくは芳香族の飽和もしくは不飽和カルボン酸誘導体であり、この場合、構造R¹COOR²を有し、この場合、R¹およびR²は、上記により定義されたのと同様である]によって表すことができるようなアルデヒド、ケトンおよび相応するチオ化合物およびイミンのような少なくとも1個の炭素-ヘテロ原子二重結合を有する全ての有機化合物が含まれる。

40

【0089】

構造単位(VI):



を有する有機化合物。

50

$R^1 \sim R^3$ およびZは、上記により定義されたのと同様であり、

R^6 は、 $R^1 \sim R^4$ について上記により定義されたのと同様であり、更に蟻酸塩、トリフルオロ酢酸塩、メシレートおよびトシレートであってもよい)によって表すことができる飽和炭化水素または芳香族炭化水素のようなオキシアルキル基が含まれる。

【0099】

特に、以下の化合物または化合物の種類は、変換することができる：

不飽和非環式炭化水素は、上記の構造(I)および(II)に相応する少なくとも1個の二重結合および/または三重結合を有し、これは、変換して、相応する飽和化合物を生じるかあるいはまた出発材料が1個以上のC-C二重結合および/または少なくとも1個のC-C三重結合を有する場合には、変換して、出発材料よりも二重結合が少なくとも1個少ないかまたは三重結合の代わりに二重結合を有する相応する化合物を生じる。

10

【0100】

1. この場合特に、2~20個、有利に2~10個、殊に2~6個のC原子を有するアルケン；例えば、エテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-ノネン、2-ノネン、3-ノネン、4-ノネン、1-デセン、2-デセン、3-デセン、4-デセン、5-デセン、1-ウンデセン、5-ウンデセン、1-ドデセン、6-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセンおよびテトラヒドログラニルアセトンが挙げられる。

20

【0101】

2~20個、有利に2~10個、殊に2~6個のC原子を有するアルキン、例えば、アセチレン、プロピン、ブチン、ペンチン、3-メチル-1-ブチン、ヘキシリン、ヘプチン、オクチン、ノニン、デシン、ウンデシン、ドデシン、トリデシン、テトラデシン、ペンタデシン、ヘキサデシン、ヘプタデシン、メチルブチノール、デヒドロリナロール、ヒドロデヒドロリナロールおよび1,4-ブチンジオール。

【0102】

4~20個、有利に4~10個のC原子を有するポリエンおよびポリイン、例えば、ブタジエン、ブタジイン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、ペンタジイン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、ヘキサジイン、1,3,5-ヘキサトリエン、1,3-ヘプタジエン、2,4-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエンおよび1,3-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2,4-オクタジエン、3,5-オクタジエン。

30

【0103】

2. 少なくとも1つの二重結合および/または三重結合を有する不飽和単環式炭化水素。

【0104】

これらのうち、殊に、5~20個、有利に5~10個のC原子を有するシクロアルケンが挙げられる；例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエンおよび4-ビニルシクロヘキセン。

40

【0105】

6~20個のC原子を有するシクロアルキン、例えば、シクロヘプチンおよびシクロオクタジン；

6~12個のC原子を有する単環式芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、1,2-キシレン、1,3-キシレン、1,4-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、クメン、スチレン、スチルベンおよびジビニルベンゼン。

50

【 0 1 0 6 】

3. 8 ~ 20 個の C 原子を有する不飽和多環式炭化水素、例えば、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、a s - インダセン、s - インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、プレイアデン、ピセン、ペリレンおよびペンタフェン；

4. 単結合もしくは二重結合により相互に結合している、8 ~ 20 個の C 原子を有する不飽和多環式炭化水素、例えば、ビフェニル、1, 2 - ビナフチルおよび o - テルフェニルおよび p - テルフェニル。

【 0 1 0 7 】

5. 変換して、少なくとも 1 個の C - C 二重結合を有する出発材料よりも少ない相応する複素環化合物にすることができ、必要な場合には、変換して、相応する飽和複素環化合物にすることができる 1 ~ 3 個の窒素原子および / または酸素原子または硫黄原子および少なくとも 1 個の C - C 二重結合を環中に含む 5 ~ 12 員を有する前記の構造 (I V) の単位を含む不飽和複素環系；例えば、チオフェン、ベンゾ [b] チオフェン、ジベンゾ [b, d] チオフェン、チアントレン、ピラン、例えば、2 H - ピランまたは 4 H - ピラン、フラン、1, 4 - ジヒドロフランおよび 1, 3 - ジヒドロフラン、ベンゾフランおよびイソベンゾフラン、4 a H - イソクロメン、キサンテン、1 H - キサンテン、フェノキサチン、ピロール、2 H - ピロール、イミダゾール、4 H - イミダゾール、ピラゾール、4 H - ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドール、3 a H - イソインドール、インドール、3 a H - インドール、インダゾール、5 H - インダゾール、プリン、4 H - キノリジン、キノリン、イソキノリン、フタラジン、1, 8 - ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、キノリン、プテリジン、カルバゾール、8 a H - カルバゾール、 - カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、1, 7 - フェナントロリン、フェナジン、フェナルサジン、フェノチアジン、フェノキサジン、オキサゾール、イソオキサゾール、ホスフィンドール、チアゾール、イソチアゾール、フラザン、ホスフィノリン、クロマン、イソクロマン、2 - ピロリン、3 - ピロリン、2 - イミダゾリン、4 - イミダゾリン、2 - ピラゾリン、3 - ピラゾリン、インドリン、イソインドリン、ホスフィンドリジン、1, 2, 3 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジアゾール、1, 2, 3 - チアジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 2, 5 - チアジアゾールおよび 1, 2, 3 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジンおよび 1, 3, 5 - トリアジン。

【 0 1 0 8 】

6. 構造 (V) として上記により定義されたように、炭素原子と、窒素、燐、酸素および硫黄から選択されている炭素以外の原子との間に少なくとも 1 つの二重結合を有し、N および P が更に、上記により定義されているように、場合によってはそれ自体が置換されており、変換して、相応する水素化化合物にすることができる有機化合物、これらのうち、殊に 2 ~ 20 個の C 原子、有利に 2 ~ 10 個の C 原子、殊に 2 ~ 6 個の C 原子を有するカルボニル化合物、例えば、脂肪族アルデヒドおよび芳香族アルデヒド、例えば、アセト

アルデヒド、プロピオンアルデヒド、n - ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロアルデヒド、ヘプタアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、ベンゾアルデヒド、o - トルアルデヒド、m - トルアルデヒド、p - トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド、o - アニスアルデヒド、m - アニスアルデヒド、p - アニスアルデヒド、ニコチンアルデヒド、フルフラル、グリセルアルデヒド、グリコールアルデヒド、シトラール、バニリン、ピペロナール、グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒドおよびテレフタルアルデヒド；

ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキセノン、アセトフェ

10

20

30

40

50

ノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、ベンザルアセトン、ジベンザルアセトン、ベンザルアセトフェノン、2,3-ブタンジオン、2,4-ペンタンジオン、2,5-ヘキサジオン、デオキシベンゾイン、カルコン、ベンジル、2,2-フリル、2,2-フロイン、アセトイン、ベンゾイン、アントロンおよびフェナントロンが挙げられ；

1~20個、有利に2~10個、更に有利に2~6個の炭素原子を有する飽和および不飽和の脂肪族および芳香族モノカルボン酸およびジカルボン酸、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、プロピオール酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびオレイン酸、

シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、フェニル酢酸、o-トルイル酸、m-トルイル酸、p-トルイル酸、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、フタル酸、ナフトエ酸、ケイ皮酸、ニコチン酸、および飽和非環式および環式カルボン酸、例えば、乳酸、リンゴ酸、マンデル酸、サリチル酸、アニス酸、パニリン酸、ヴェラトロ酸(veratropic acid)、

オキソカルボン酸、例えば、グリオキシル酸、ピルビン酸、アセト酢酸、レブリン酸；

-アミノカルボン酸、即ち、全てのアミノカルボン酸、例えば、アラニン、アルギニン、システイン、プロリン、トリプトファン、チロシンおよびグルタミン、

但し、更に、その他のアミノカルボン酸、例えば馬尿酸、アントラニル酸、カルバミン酸、カルバジ酸(carbamic acid)、ヒダントイン酸、アミノヘキサン酸および3-アミノ安息香酸および4-アミノ安息香酸；

2~20個の炭素原子を有する飽和および不飽和ジカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびソルビン酸、

および前記のカルボン酸のエステル、そのうちで、メチル、エチルおよびエチルヘキシルエステルが、特に挙げられる。

【0109】

7. 構造(VI)の単位を有する有機化合物、即ち、変換して、それぞれ相応するイミン、アミンまたはアミノニトリルおよびジアミンを生じさせることができる2~20個、有利に2~10個、更に有利に2~6個の炭素原子を有するモノニトリルおよびジニトリル。これらのうち殊に、次のニトリルが挙げられる；

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ステアロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イソクロトノニトリル、3-ブテンカルボニトリル、プロピンカルボニトリル、3-ブチンカルボニトリル、2,3-ブタンジエンカルボニトリル、グルタロジニトリル、マレオジニトリル(maleodinitrile)、フマロジニトリル(fumarodinitrile)、アジボジニトリル、2-ヘキセン-1,6-ジカルボニトリル、3-ヘキセン-1,6-ジカルボニトリル、メタントリカルボニトリル、フタロジニトリル、テレフタロジニトリル、1,6-ジシアノヘキサンおよび1,8-ジシアノオクタン。

【0110】

8. 同様に、前記の構造(VII)の単位少なくとも1つを有するヘテロカルボニル、この場合、該ヘテロカルボニルの、ニトロおよびニトロソ化合物が特に挙げられ、該化合物は、場合によっては変換して、相応する還元化合物、例えば、アミンを生じさせることができる。

【0111】

前記化合物のうち、殊に、1~20個、有利に2~10個、殊に2~6個の炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族で飽和もしくは不飽和の非環式もしくは環式ニトロおよびニトロソ化合物、例えば、ニトロソメタン、ニトロソベンゼン、4-ニトロソフェノール、4-ニトロソ-N,N-ジメチルアニリンおよび1-ニトロソナフタレン、ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、1-ニトロブタン、2-ニトロブタン、1-ニトロ-2-メチルプロパン、2-ニトロ-2-メチルプロパン、ニトロ

10

20

30

40

50

ベンゼン、m - ジニトロベンゼン、o - ジニトロベンゼンおよび p - ジニトロベンゼン、2, 4 - ジニトロトルエン、2, 6 - ジニトロトルエン、o - ニトロトルエン、m - ニトロトルエン、p - ニトロトルエン、1 - ニトロナフタレン、2 - ニトロナフタレン、1, 5 - ジニトロナフタレン、1, 8 - ジニトロナフタレン、1, 2 - ジメチル - 4 - ニトロベンゼン、1, 3 - ジメチル - 2 - ニトロベンゼン、2, 4 - ジメチル - 1 - ニトロベンゼン、1, 3 - ジメチル - 4 - ニトロベンゼン、1, 4 - ジメチル - 2, 3 - ジニトロベンゼン、1, 4 - ジメチル - 2, 5 - ジニトロベンゼンおよび 2, 5 - ジメチル - 1, 3 - ジニトロベンゼン、o - クロロニトロベンゼン、m - クロロニトロベンゼン、p - クロロニトロベンゼン、1, 2 - ジクロロ - 4 - ニトロベンゼン、1, 4 - ジクロロ - 2 - ニトロベンゼン、2, 4 - ジクロロ - 1 - ニトロベンゼンおよび 1, 2 - ジクロロ - 3 - ニトロベンゼン、2 - クロロ - 1, 3 - ジニトロベンゼン、1 - クロロ - 2, 4 - ジニトロベンゼン、2, 4, 5 - トリクロロ - 1 - ニトロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロ - 3, 5 - ジニトロベンゼン、ペンタクロロニトロベンゼン、2 - クロロ - 4 - ニトロトルエン、4 - クロロ - 2 - ニトロトルエン、2 - クロロ - 6 - ニトロトルエン、3 - クロロ - 4 - ニトロトルエン、4 - クロロ - 3 - ニトロトルエン、ニトロスチレン、1 - (2 - フリル) - 2 - ニトロエタノールおよびジニトロポリイソブテン、o - ニトロアニリン、m - ニトロアニリン、p - ニトロアニリン、2, 4 - ジニトロアニリン、2, 6 - ジニトロアニリン、2 - メチル - 3 - ニトロアニリン、2 - メチル - 4 - ニトロアニリン、2 - メチル - 5 - ニトロアニリン、2 - メチル - 6 - ニトロアニリン、3 - メチル - 4 - ニトロアニリン、3 - メチル - 5 - ニトロアニリン、3 - メチル - 6 - ニトロアニリン、4 - 20
メチル - 2 - ニトロアニリン、4 - メチル - 3 - ニトロアニリン、3 - クロロ - 2 - ニトロアニリン、4 - クロロ - 2 - ニトロアニリン、5 - クロロ - 2 - ニトロアニリン、2 - クロロ - 6 - ニトロアニリン、2 - クロロ - 3 - ニトロアニリン、4 - クロロ - 3 - ニトロアニリン、3 - クロロ - 5 - ニトロアニリン、2 - クロロ - 5 - ニトロアニリン、2 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、3 - クロロ - 4 - ニトロアニリン、o - ニトロフェノール、p - ニトロフェノール、m - ニトロフェノール、5 - ニトロ - o - クレゾール、4 - ニトロ - m - クレゾール、2 - ニトロ - p - クレゾール、3 - ニトロ - p - クレゾール、4, 6 - ジニトロ - o - クレゾールおよび 2, 6 - ジニトロ - p - クレゾールが挙げられる。

【0112】

9. ハロゲン含有芳香族もしくは脂肪族炭化水素またはアルコキシ基により置換され、還元して、対応する炭化水素にすることができる化合物（構造 V I I I および式 G および H として前記により定義されたと同様）。

【0113】

出発材料としては、殊に、2 ~ 20 個の C 原子および 1 ~ 6 個、有利に 1 ~ 3 個のハロゲン原子、有利に、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素、更に有利に塩素、フッ素、臭素および殊に塩素および臭素を有する化合物、例えば、プロモベンゼンおよびトリクロロエチレンを挙げることができが、勿論、更に、1. ~ 7. の項に記載の化合物および 1 個以上の前記ハロゲン原子またはアルコキシ基で置換された化合物も挙げることができる。

【0114】

10. 加えて、例えば、詳細に、"Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie", 第4版(1976)、第11巻、第99 ~ 144 頁に記載されているような天然染料および合成染料、これらのうち、殊に、カロチノイド、例えば、アスタキサンチン、カロチン、キノン染料、例えば、ジアントロニル、アルカンニン、カルミン酸、1, 8 - ジヒドロキシ - 3 - メチルアントラキノン、アリザリン染料、例えば、1, 2 - ジヒドロキシアントラキノン、1, 3 - ジヒドロキシアントラキノン、1, 4 - ジヒドロキシアントラキノン、1, 2, 4 - トリヒドロキシアントラキノン、1, 3 - ジヒドロキシ - 2 - メチルアントラキノンおよび 1, 2 - ジヒドロキシ - 1 - メトキシアントラキノン、インジゴイド染料、例えば、合成または天然のインジゴ、インジゴチン、アニレおよび 6, 6 - ジプロモインジゴ、ピロン染料、例えば、フラボン、イソフラボンおよびフラバノンが挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0115】

本発明の方法を、次の変換に使用するのが特に有利である：

1. 飽和脂肪族ジカルボン酸のジニトリルを相応するアミノニトリルに変換、例えば、アジポジニトリルを、ヘキサメチレンジアミンへの完全な還元の十分な回避下に、アミノカプロニトリルに選択的変換。

【0116】

このタイプの変換には、陰極分極された層を形成する以下の材料が、特に好適である：ラネーNi、ラネーCoおよびPd/C、その際、この変換は、塩基性媒体に対して中性で実施する(pH 7~14)。

【0117】

2. 更に、芳香族カルボン酸のジニトリルを、相応するアミノニトリルに、例えば、フタロジニトリルを、2-アミノベンゾニトリルに変換することもでき、殊にこの場合には、陰極分極された層を形成する次の材料を使用する：

ラネーNi、ラネーCo、この場合にも、変換を、中性から塩基性の媒体中で実施する。

【0118】

3. 脂肪族または芳香族カルボン酸ジニトリルを相応するジアミンに変換、例えば、アジポジニトリルをヘキサメチレンジアミンに変換。

【0119】

この変換は、1.に記載の陰極分極された層を形成する材料(脂肪族カルボン酸のジニトリル)または2.に記載の陰極分極された層を形成する材料(芳香族カルボン酸のジニトリル)を用いて実施するのが有利であり、その際、それぞれ場合に応じて1.および2.に記載の条件下に、変換を実施する。

【0120】

4. イミノ-イソホロニトリルをイソホロンジアミンに変換

この場合、1.の記載と同様の材料(陰極分極された層を形成)および同様の条件を使用する。

【0121】

5. 芳香族ジニトロ化合物を相応するジアミノ化合物に変換、例えば、ジニトロトルエンをジアミノトルエンに変換

この目的のためには、陰極分極された層を形成する次の材料を使用するのが有利である：ラネーNiおよびPd/C、その際、変換を、適当な中性媒体(pH 5~7)中で実施する。

【0122】

6. 芳香族アミノカルボン酸を相応するアミノヒドロキシ誘導体に変換、例えば、2-アミノ安息香酸を2-アミノベンジルアルコールに変換、その際、このタイプの変換は、殊に、陰極分極された層を形成する次の材料を使用する：

Cu触媒、例えば、Cu/C、その際、この変換を、酸性媒体(pH 0~7)中で実施する。

【0123】

7. 天然染料および合成染料を1つ以上のC-C二重結合上で水素化された化合物に変換、例えば、インジゴをロイコインジゴに変換および1,4-ジヒドロキシアントラキノン(1,4-ジヒドロキシ-2,3-ジヒドロアントラキノン)に変換、この場合、陰極分極された層を形成する次の材料を、特に使用する：

Pd/C、Pt/C、Rh/CおよびRu/C、この場合、変換を、酸性媒体中で実施する。

【0124】

【実施例】

例1

それぞれ100cm²の陽極領域および陰極領域を有する1つの分割型セル内部に、スチ

10

20

30

40

50

ール合金材料 No. 1.4571 製の 50 μm 縦斜織布で覆われたフィルタプレートを、陰極として設置した。独立した濾液管を介して、濾液を、濾布の下部のキャビティーから、排出することができる。

【0125】

使用陽極は、遊離酸素を考慮し、かつ Ta/Ir 混合酸化物で被覆されたチタン陽極であった。使用分離媒体は、Nafion-324 陽イオン交換膜であった (Du Pont が市販)。分割型セルを、ポンプ循環路を備えた二重循環路型 (twin-circuit) 電気分解装置中に設置する。

【0126】

変換を、断続的に、次の順序で実施した：

5% の濃度の水性硫酸 1100 g を、陽極液として使用した。

【0127】

ピンクロゾリン (vinclozoline) [(RS)-3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ビニル-オキサゾリン-2,4-ジオン] 5 g を水 500 g、メタノール 375 g、イソブタノール 375 g および酢酸 65 g の混合物に溶かして、陰極液を製造した。陰極循環路に、陰極液バッチ 1200 g を充填した。

【0128】

滴定アッセイによると、反応前の陰極液バッチは、塩化物不含である。

【0129】

濾液出口を閉鎖したまま、グラファイト粉末 15 g を、循環用陰極液循環路の中に添加し、循環中に分散させた。陰極液循環路を閉じ、かつ濾液出口を開くことで、堆積させた。陰極室の圧力は、 $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ に上昇し、かつ濾液処理量は、毎時 12 l であった。続いて、触媒 5 g (Degussa Type E101N/D、炭素上 Pd 10%) を、付加的に同様の方法で堆積させた。次いで、30 分に亘り、20 A の直流を印加したが、これは、開始時に 35 V のセル電圧を、かつ同様に実験の終了時に 7.5 V のセル電圧を必要とした。

【0130】

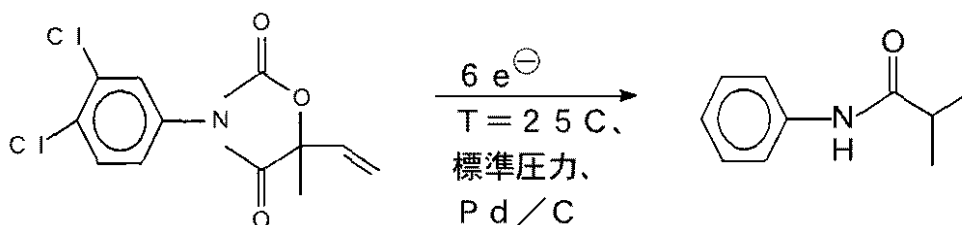
滴定アッセイによると、90% の変換率に相応する塩化物 850 ppm が、反応からの生成物に検出された。

【0131】

ガスクロマトグラフィーによる得られた生成物の分析により、次の変換が確認された：

【0132】

【化10】



【0133】

例 2

アジポジニトリル (ADN) をヘキサメチレンジアミン (HDA) に還元する次の例および後続の例を、次の装置中で実施した。

【0134】

電気分解セル：フローセル型の分割型電気分解セル

膜：Nafion-324

陽極：DeNora DSA (陽極面積：100 cm^2)

陰極：スチール合金材料 No. 1.4571 の外装鎖 (Armor chain: 陰極面積：100 cm^2 、孔径：50 μm)

10

20

30

40

50

処理量：陰極を介して、毎時約 20 l

2%の濃度の硫酸 1200 g を、陽極液として使用した。

【0135】

陰極液は、メタノール 693 g、 H_2O 330 g、 $NaOH$ 22 g、アジポジニトリル 55 g (0.509 モル) およびラネーニッケル (BASF H_1-50) 7.5 g の混合物であった。

【0136】

変換を、次のように実施した：

まず、2つのセル室に充填し、次いで、ラネーニッケルを、陰極に向かって10分に亘り沈積させた。

【0137】

次いで、電気分解を、30~40 で、 $1000 A/m^2$ の電流密度で、常圧下を実施した。電気分解を、 $ADN 8.5 F$ /モルの後に停止した。 $NaOH$ を、電気分解により分離除去した後に、生成物を蒸留により単離した。ヘキサメチレンジアミン 56 g (使用 ADN の量に対して 95%) が得られた。

【0138】

例 3

例 2 と同一の反応装置、同一の陽極液および同一の陰極液を使用して、アジポジニトリルを、6-アミノカプロニトリル (ACN) に変換し、陰極の製造および電気分解を、例 2 と同様の方法で実施したが、但し、電気分解を、僅か $ADN 4 F$ /モルの後に終了した。 $NaOH$ を分離し、次いで、蒸留した後に、アミノカプロニトリル 38.7 g (0.34 モル、 $ADN 68\%$)、ヘキサメチレンジアミン 16% および $ADN 14\%$ が単離された。選択率は、アミノカプロニトリルに関しては 79% であり、かつヘキサメチレンジアミンに関しては 18.6% であった。

【0139】

例 4

次の変換を、例 2 と同一の装置および同一の陽極液を使用して実施した。使用陰極液は、アセトフェノン 110 g (0.92 モル)、メタノール 638 g、水 330 g、 $NaOH$ 22 g およびラネーニッケル 7.5 g の混合物であった。

【0140】

陰極の製造および変換を、例 2 と同様の方法で実施したが、但し、電気分解を、僅かアセトフェノン 2.3 F /モルの後に終了した。

【0141】

水 (1 l) を用いての蒸留の後に、生成物を、 $MTBE$ (t-ブチルメチルエーテル) $5 \times 200 ml$ での抽出、蒸発および蒸留により単離すると、1-フェニルエタノール 101.3 g (収率：アセトフェノンに対して 90%) が得られた。

【0142】

例 5

2-シクロヘキサノンのシクロヘキサノールへの還元を、例 2 と同じ装置および同じ陽極液を使用して実施した。使用陰極液は、メタノール 737 g、水 330 g、 $NaOH$ 11 g、2-シクロヘキサノン 22 g およびラネーニッケル 7.5 g の混合物であった。変換を例 2 と同様に実施したが、但し、電気分解を、2-シクロヘキサノン 6 F /モルの後に終了した。得られた生成物を、蒸留により 270 g に濃縮し、水 500 ml で希釈し、かつ $MTBE 5 \times 200 ml$ で抽出した。次いで、有機相を蒸留すると、シクロヘキサノール 21.7 g が得られたが、これは、2-シクロヘキサノンに対して、95%の収率に相応する。

【0143】

例 6

この例を、例 2 と同様の装置中で実施した。1%の濃度の硫酸 1100 g を、陽極液として使用した。陰極液は、メタノール 418 g、蒸留水 318 g、メチル硫酸ナトリウム溶

10

20

30

40

50

液（メタノール中7.4%の濃度）297g、シクロヘキサノンオキシム55g（0.487モル）および銅粉末8gの混合物からなった。

【0144】

変換を、次のように実施した：

先ず、セル室を満たし、次いで、銅粉末を、前記の陰極に向かって、10分間に亘り沈積させた。次いで、電気分解を、30～50の温度で、1000A/m²の電流密度で、常圧下を実施した。使用オキシムに対して、12F/モルの電荷を適用した。

【0145】

生成物の後処理のために、陰極液を、水酸化ナトリウム溶液を用いてpH13に調節し、銅粉末を濾別し、濾液を639gに濃縮し、かつ5回、それぞれMTBE100gで抽出した。乾燥および溶剤の除去の後に、粗製生成物を蒸留した。シクロヘキシルアミン35.2g（使用オキシムに対して73%）を、反応生成物として単離することができた。

10

【0146】

例7

この例を、例2と同様の装置中で実施した。1%の濃度の硫酸1100gを、陽極液として使用した。陰極液は、メタノール418g、蒸留水330g、メチル硫酸ナトリウム溶液297g（メタノール中7.4%の濃度）、2-ブチン-1,4-ジオール55g（0.64モル）およびラネーニッケル15g（BASF H1-50）の混合物からなった。

【0147】

変換を、例6と同様の方法で実施した：

使用ジオールに対して、4.5F/モルの電荷を適用した。

20

【0148】

生成物の後処理のために、陰極液を濾過し、濾液の大部分を蒸発させ、かつ粗製生成物を蒸留した。ブタンジオール-1,4-ジオール23gおよび2-ブテン-1,4-ジオール12.4gを、反応生成物として単離することができた。

【0149】

例8

この例を、例2と同様の装置で実施した。1%の濃度の硫酸1100gを、陽極液として使用した。陰極液は、メタノール704g、蒸留水330g、硫酸11g、ニトロベンゼン55g（0.447モル）および銅粉末8gの混合物からなった。

30

【0150】

変換を、例6と同様の方法で実施した：

支持体に対して、6.45F/モルの電荷を適用した。

【0151】

生成物の後処理のために、陰極液を、水酸化ナトリウム溶液を用いてpH13に調節し、銅粉末を濾別し、濾液を597gに濃縮し、5回、それぞれMTBE100gで抽出した。乾燥および溶剤の除去の後に、粗製生成物を蒸留した。アニリン26.2gを、反応生成物として単離することができた。

【0152】

例9

この例を、例2と同様の装置中で実施したが、但し、スチール合金製のエッジフィルタ（孔径100μm）を、陰極として使用した。1%の濃度の硫酸1100gを、陽極液として使用した。陰極液は、メタノール806g、蒸留水377g、水酸化ナトリウム溶液52g、2-チエニルアセトニトリル48g（0.391モル）およびラネーニッケル（BASF H1-50）30gの混合物からなった。

40

【0153】

変換を、21および1000A/m²の電流密度で実施した。出発物質を、14個のバッチで添加した。支持体に対して6.45F/モルの電荷を適用した。

【0154】

生成物の後処理のために、ニッケル粉末を濾別し、陰極液を、硫酸で中和し、かつメタノ

50

ールを留去した。pHを、13に調節した後に、MTBEを用いての抽出を実施した。乾燥および溶剤の除去の後に、粗製生成物を蒸留した。チエニルエチルアミン37gを、反応生成物として単離することができた。

【0155】

例10

この例を、例2と同じ装置中で実施したが、但し、白金チタン製のエッジフィルタ(孔径100 μ m)を、陰極として使用した。1%の濃度の硫酸1200gを、陽極液として使用した。陰極液は、エチレングリコールジメチルエーテル651g、蒸留水651g、水酸化ナトリウム溶液28g、2-チエニルアセトニトリル70g(0.569モル)およびラネーニッケル(BASF H1-50)50gの混合物からなった。

10

【0156】

変換を、23 および1000A/m²の電流密度で実施した。支持体に対して、5.5F/モルの電荷を適用した。

【0157】

生成物の後処理のために、ニッケル粉末を濾別し、かつ濾液に、水酸化ナトリウム4%を混合し、かつNaClで飽和させた。相の分離に次いで、蒸留を実施した。チエニルエチルアミン45gを、反応生成物として単離することができた。

【0158】

例11

この例を、例2と同じ装置中で実施したが、但し、白金チタン製のエッジフィルタ(孔径100 μ m)を、陰極として使用した。1%の濃度の硫酸1200gを、陽極液として使用した。陰極液は、メタノール882g、蒸留水420g、水酸化ナトリウム溶液28g、シアン化ベラトリル70g(0.395モル)およびラネーニッケル(BASF H1-50)50gの混合物からなった。

20

【0159】

変換を、21 および1000A/m²の電流密度で実施した。支持体に対して、4F/モルの電荷を適用した。

【0160】

生成物の後処理のために、ニッケル粉末を濾別し、メタノールを濾液から留去し、かつ残留粗製水溶液を5回、それぞれMTBE100gで抽出した。乾燥および溶剤の除去の後に、粗製生成物を蒸留した。ホモベラトリルアミン54.5gを、反応生成物として単離することができた。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ギュンター フーバー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン オトガルトシュトラッセ 33
- (72)発明者 アンドレアス ヴァイパー - イーデルマン
ドイツ連邦共和国 マンハイム メールラッハシュトラッセ 11
- (72)発明者 アンドレアス クラマー
ドイツ連邦共和国 ヴィルデスハウゼン ゼーゲシュトラッセ 7
- (72)発明者 ロルフ ゴロムベク
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ミュラー - トウルガウ - ヴェーク 30
- (72)発明者 マルクス フレーデ
ドイツ連邦共和国 エッペルハイム グライフスヴァルダール シュトラッセ 5
- (72)発明者 ルイゼ シュピスケ
ドイツ連邦共和国 ゼーハイム イム ハーンベール 11
- (72)発明者 カール - ハインツ シェールマン
ドイツ連邦共和国 シッフアーシュタット アニリナーシュトラッセ 5
- (72)発明者 フォルカー シュトイアー
ドイツ連邦共和国 ランプスハイム ハウプトシュトラッセ 57

審査官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開昭55 - 141585 (JP, A)
特開昭56 - 009382 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25B 3/00-3/12
C25B 11/00-11/20