(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119365631 A
(43)申请公布日 2025.01.24

(21)申请号 202380046858.9
(22)申请日 2023.06.09
(30)优先权数据
22179109.8 2022.06.15 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/065512 2023.06.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/242064 EN 2023.12.21
(71)申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰马斯垂克
(72)发明人 维尔纳·邦拉特
厄尔·劳伦斯·文森特·戈特赫尔
罗曼·戈伊 马塞尔·约瑞伊
罗曼·拉苏兹巴亚
(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
专利代理师 张兵兵
(51)Int.Cl.
C25B 3/07(2006.01)
C25B 3/23(2006.01)
C25B 3/29(2006.01)
C25B 9/13(2006.01)
C25B 11/042(2006.01)
C25B 11/043(2006.01)
C07D 307/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

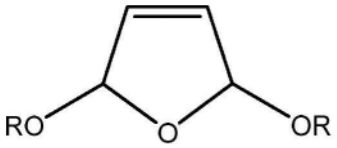
用于制备烷氧基化2,5-二氢呋喃的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备烷氧基化2,5-二氢呋喃的方法。该方法在具有垂直流的电化学电池反应器中进行。

CN 119365631 A

1.一种用于制备式(I)的化合物的方法

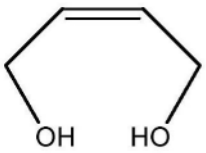


(I)

，

其中R为线性或支化C_1-C_6烷基，

所述方法包括使Z-形式的式(II)的化合物与至少一种式(III)的一元醇进行电化学反应，



(II)

，

ROH (III),

其中R的含义与式(I)的化合物中R的含义相同，

其特征在于,所述方法在具有垂直流的电化学反应器中进行。

2.根据权利要求1所述的方法,其中R为-CH_3或-CH_2CH_3。

3.根据权利要求1所述的方法,其中R为-CH_3。

4.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中所述方法在非水介质中进行。

5.根据权利要求4所述的方法,其中所述至少一种式(III)的醇的用量为式(II)的化合物的至少2摩尔当量。

6.根据权利要求4所述的方法,其中所述非水介质是(或包括)至少一种线性或支化C_1-C_{10}醇。

7.根据权利要求4所述的方法,其中所述非水介质是式(III)的一元醇，

ROH(III)，

其中R为线性或支化C_1-C_6烷基。

8.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中所述方法在长方体电化学反应器中进行。

9.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中阴极不是由石墨制成的。

10.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中阴极是由选自由金属和金属合金组成的组中的材料制成的。

11.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中阳极是由选自由贵金属、氧化物、石墨、高定向热解石墨(HOPG)、掺硼金刚石(BDD)、尺寸稳定阳极(DSA)和玻璃碳组成的组中的材料制成的。

12.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中所述方法中施加的电流密度在1-1000mA/cm^2之间。

13.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中所述方法在至少一种支撑电解质存在的情况下进行。

14.根据权利要求13所述的方法,其中所述至少一种电解质不是磷酸和/或其盐。

15.根据权利要求13所述的方法,其中所述至少一种电解质选自由下列物质组成的组：

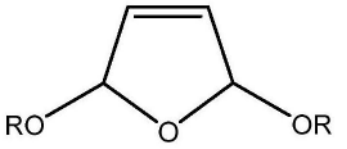
HCl、H_2SO_4、Na_2SO_4、NaCl、十二烷基硫酸钠、甲基三丁基硫酸铵甲酯、三乙基硫酸氢铵、四丁基硫酸氢铵、四甲基硫酸氢铵、四丁基乙酸铵(NBu_4OAc)、四丁基硫酸铵、四丁基六氟磷酸铵、四丁基四氟硼酸铵、甲磺酸、硫酸氢铵、甲磺酸四丁基鏻、1-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、四丁基高氯酸铵和$LiClO_4$。

16.根据前述权利要求中任意一项所述的方法,其中反应是分批进行的或连续进行的。

用于制备烷氧基化2,5-二氢呋喃的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备烷氧基化2,5-二氢呋喃的新方法。该方法是采用电化学方法进行的。

[0002] 烷氧基化2,5-二氢呋喃,即式(I)的化合物,是一种非常有用的化合物。

[0003] 

(I)

,

[0004] 其中R为线性或支化C_1-C_6烷基。

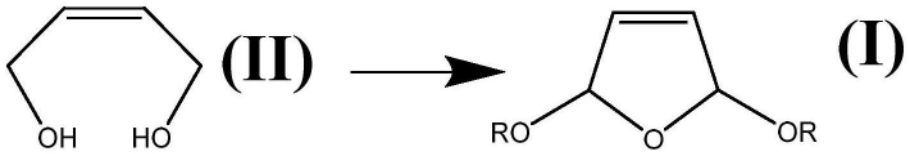
[0005] 它们可以用作有机合成中的中间体(例如用于类胡萝卜素生产的中间体)。

[0006] 由于这些化合物的重要性,人们一直需要改进这些化合物的合成方法。

[0007] WO2006/100289公开了一种在C_1-至C_6-单烷基醇存在下通过电化学氧化生产2,5-二氢呋喃衍生物的方法。

[0008] 使用石墨制成的阴极和阳极,获得的2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃的产率为46%。选择性为51%。

[0009] 烷氧基化2,5-二氢呋喃是以式(II)的化合物为起始原料生产的,该化合物优选地为Z形式(如下面所示),如下式所示:

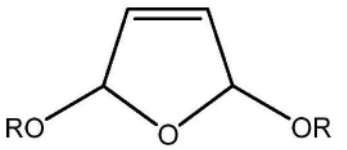
[0010] 

[0011] 令人惊奇的是,发明人发现,当该方法在特定条件下进行时,烷氧基化2,5-二氢呋喃(式(I)的化合物)的产率显著增加。

[0012] 令人惊奇的是,发明人发现,当使用特定布置的电化学反应器(电池)时,获得更高的产率(明显高于现有技术)。

[0013] 发明人发现,当使用具有垂直流的电化学反应器时,可以获得更高的结果。术语“垂直流”是指从电化学反应器的底部流向顶部或从顶部流向底部(优选地从电化学反应器的底部流向顶部)。

[0014] 因此,本发明涉及一种用于制备式(I)的化合物的方法(P),

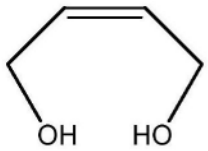
[0015] 

(I)

,

[0016] 其中R为线性或支化C_1-C_6烷基,

[0017] 所述方法包括使Z-形式的式(II)的化合物与至少一种式(III)的一元醇进行电化学反应,

[0018]  (II)，

[0019] ROH(III)，

[0020] 其中R的含义与式(I)的化合物中R的含义相同，

[0021] 其特征在于，所述方法在具有垂直流的电化学反应器中进行。

[0022] 从式(II)中可以看出，在根据本发明的方法中使用时其为Z形式。

[0023] 但也可以使用少量E形式的式(II)的化合物。基于在方法中的式(II)的化合物的总重量，E-形式的存在量可以小于5wt-％。

[0024] 优选的式(I)的化合物是其中R为-CH_3或-CH_2CH_3的那些。

[0025] 更优选的是，其中R为-CH_3的式(I)的化合物。

[0026] 因此，本发明涉及一种方法(P1)，其为方法(P)，其中使用其中R为-CH_3或-CH_2CH_3的式(I)的化合物。

[0027] 因此，本发明涉及一种方法(P1')，其为方法(P)，其中使用其中R为-CH_3的式(I)的化合物。

[0028] 本发明的方法通常在非水介质中进行。

[0029] 在本发明的上下文中，术语“非水”是指非水介质中水的存在量低于50wt-％(基于非水介质的总重量)。

[0030] 通常，术语“非水”是指非水介质中水的存在量低于20wt-％(基于非水介质的总重量)。

[0031] 因此，本发明涉及一种方法(P2)，其为方法(P)、(P1)或(P1')，其中该方法在非水介质中进行。

[0032] 非水介质通常是(或包括)至少一种线性或支化C_1-C_{10}醇(优选地至少一种线性或支化C_1-C_6醇，更优选乙醇或甲醇，最优选甲醇)。

[0033] 也就是说，式(III)的一元醇也可以作为非水介质，它可以是其他醇和式(III)的一元醇的混合物。

[0034] 优选的是，式(III)的一元醇也用作非水介质。

[0035] 因此，本发明涉及一种方法(P2')，其为方法(P2)，其中非水介质为至少一种线性或支化C_1-C_{10}醇。

[0036] 因此，本发明涉及一种方法(P2")，其为方法(P2)，其中非水介质为式(III)的一元醇，

[0037] ROH(III)，

[0038] 其中R为C_1-C_6烷基。

[0039] 因此，本发明涉及一种方法(P2")，其为方法(P2)，其中非水介质是至少一种选自甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇组成的组的醇。

[0040] 因此，本发明涉及一种方法(P2"')，其为方法(P2)，其中非水介质为甲醇和/或乙醇。

[0041] 因此，本发明涉及一种方法(P2"")，其为方法(P2)，其中非水介质为甲醇。

[0042] 至少一种式(III)的醇的用量为式(II)的化合物的至少2摩尔当量。这意味着,在不用作非水介质时,该醇至少始终以该量存在。

[0043] 当然,非水介质也可以是至少一种式(III)的化合物的醇。

[0044] 因此,本发明涉及一种方法(P3),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')或(P2"")),其中至少一种式(III)的醇的用量为式(II)化合物的至少2摩尔当量。

[0045] 本发明的一个必要特征是,根据本发明的方法在具有垂直流的电化学反应器中进行,这可以获得更好的效果。这意味着反应混合物可以从电化学反应器的底部流向顶部或从顶部流向底部(优选地从电化学反应器的底部流向顶部)。这通常是由泵系统完成的。

[0046] 电化学反应器的尺寸和形式/形状(以及体积)可以改变。电化学反应器的尺寸和形式/形状(以及体积)并不是必要特征。

[0047] 一种非常常见且也是优选的形式是三维矩形形状(长方体)。

[0048] 因此,本发明涉及一种方法(P4),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")或(P3),其中该方法在三维矩形形状的电化学反应器中进行。

[0049] 起始材料的流速可以变化。这取决于长方体电化学反应器的尺寸、形式和体积。

[0050] 通常(垂直)流速为至少10mL/min。通常和优选的范围是10mL/min至1000mL/min。

[0051] 因此,本发明涉及一种方法(P5),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)或(P4),其中(垂直)流速为至少10mL/min。

[0052] 因此,本发明涉及一种方法(P5'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)或(P4),其中(垂直)流速为10mL/min至1000mL/min。

[0053] 在根据本发明的方法中使用的电极(阴极和电极)可以仅由任何常用材料制成,也可以由不止一种材料制成(如在载体材料上的金属或在载体材料上的金属氧化物)。

[0054] 在该方法中,目标产物在阳极上形成,二氢在阴极处逐渐形成(evolve)。因此,使用金属或合金而不是石墨作为阴极(现有技术中通常使用石墨)是有优势的,因为它们在产生二氢方面更活跃。使用金属或金属合金作为阴极的另一个优点是大大降低了电池电势,这导致节约工艺能源。

[0055] 可使用的阴极材料的示例是金属(例如铁或贵金属,诸如铂)、石墨或金属合金(诸如钢)。

[0056] 如上所描述,在本发明的一个优选实施方式中,阴极不是由石墨制成的。

[0057] 阳极采用在电解条件下稳定的材料,这样的材料的示例是贵金属(诸如铂)、氧化物(诸如在钛上的二氧化钌)、石墨、高定向热解石墨(HOPG)、掺硼金刚石(BDD)、尺寸稳定阳极(DSA)和玻璃碳。

[0058] 因此,本发明涉及一种方法(P6),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)或(P5'),其中阴极是由选自金属(例如铁或贵金属,诸如铂)、石墨和金属合金(诸如钢)组成的组中的材料制成的。

[0059] 因此,本发明涉及一种方法(P6'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)或(P5'),其中阴极不是由石墨制成的。

[0060] 因此,本发明涉及一种方法(P6"),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)或(P5'),其中阴极是由选自金属(例如铁或贵金属,诸如铂)和金属合金(诸如钢)组成的组中的材料制成的。

[0061] 因此,本发明涉及一种方法(P7),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')或(P6"),其中阳极是由选自贵金属、氧化物、石墨、高定向热解石墨(HOPG)、掺硼金刚石(BDD)、尺寸稳定阳极(DSA)和玻璃碳组成的组中的材料制成的。

[0062] 电极可以是任何常见的形式。这样的形式可以是片/板、线、棒、小室(cell)、网、栅、海绵或通常使用的任何其他设计。

[0063] 因此,本发明涉及一种方法(P8),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")或(P7),其中电极的形式为片/板、线、棒、小室、网、栅、海绵或通常使用的任何其他设计。

[0064] 在根据本发明的方法中所用的电极的尺寸可以改变,并且其取决于电化学反应器(电池)的尺寸、形式和结构。

[0065] 通常的尺寸为至少10cm^2(每个电池)。电极的上限并不关键。

[0066] 阴极和阳极的尺寸通常(但不一定)相同。

[0067] 因此,本发明涉及一种方法(P9),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)或(P8),其中电极的尺寸为至少10cm^2。

[0068] 因此,本发明涉及一种方法(P10),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)或(P9),其中阴极和阳极具有相同的尺寸。

[0069] 反应介质通常且优选地包括至少一种电解质。电解质可以以盐和/或酸的形式添加到反应介质中。除了磷酸和/或其盐之外,可以使用任何已知的常用电解质。

[0070] 合适的支撑电解质为例如,HCl、H_2SO_4、Na_2SO_4、NaCl、十二烷基硫酸钠、甲基三丁基硫酸铵甲酯、三乙基硫酸氢铵、四丁基硫酸氢铵、四甲基硫酸氢铵、四丁基乙酸铵(NBu_4OAc)、四丁基硫酸铵、四丁基六氟磷酸铵、四丁基四氟硼酸铵、甲磺酸、硫酸氢铵、甲磺酸四丁基鏻、1-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、四丁基高氯酸铵和$LiClO_4$。

[0071] 通常情况下,至少一种电解质以高达2M(优选0.01-1M,更优选0.1-0.5M,0.2-0.5M)的浓度使用。

[0072] 在优选的实施方式中,电解质不是磷酸和/或其盐。

[0073] 因此,本发明涉及一种方法(P11),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)或(P10),其中该方法是在至少一种电解质存在的情况下进行的。

[0074] 因此,本发明涉及一种方法(P11'),其为方法(P11),其中至少一种电解质不是磷酸和/或其盐。

[0075] 因此,本发明涉及一种方法(P11"),其为方法(P11)或(P11'),其中至少一种电解质选自由HCl、H_2SO_4、Na_2SO_4、NaCl、十二烷基硫酸钠、甲基三丁基硫酸铵甲酯、三乙基硫酸氢铵、四丁基硫酸氢铵、四甲基硫酸氢铵、四丁基乙酸铵(NBu_4OAc)、四丁基硫酸铵、四丁基六氟磷酸铵、四丁基四氟硼酸铵、甲磺酸、硫酸氢铵、甲磺酸四丁基鏻、1-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、四丁基高氯酸铵和$LiClO_4$组成的组。

[0076] 因此,本发明涉及一种方法(P11"'),其为方法(P11)、(P11')或(P11"),其中至少

一种电解质以高达2M(优选0.01-1M,更优选0.1-0.5M)的浓度使用。

[0077] 在方法开始时,根据本发明方法的反应介质的pH值优选地为0至7。

[0078] 因此,本发明涉及一种方法(P12),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")或(P11"'),其中反应介质在方法开始时的pH值为0至7。

[0079] 根据本发明的方法在0℃至75℃的温度范围内进行(优选地10℃至60℃,更优选地15℃至40℃)。

[0080] 因此,本发明涉及一种方法(P13),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')或(P12),其中反应在0至75℃的温度范围内进行。

[0081] 因此,本发明涉及一种方法(P13'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')或(P12),其中反应在10℃至60℃的温度范围内进行。

[0082] 因此,本发明涉及一种方法(P13"),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')或(P12),其中反应在15℃至40℃的温度范围内进行。

[0083] 根据本发明的方法通常在环境压强下进行。

[0084] 因此,本发明涉及一种方法(P14),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')或(P13"),其中反应在环境压强下进行。

[0085] 根据电池的不同,根据本发明的方法可以分批进行,也可以连续进行。优选的是连续式的方法。

[0086] 因此,本发明涉及一种方法(P15'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11")、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")或(P14),其中反应是分批进行的或连续进行的。

[0087] 因此,本发明涉及一种方法(P15'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11")、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")或(P14),其中反应是连续进行的。

[0088] 根据本发明的方法中使用的电流密度优选地在1-1000mA/cm^2之间。优选地10-1000mA/cm^2,更优选地20-1000mA/cm^2。

[0089] 因此,本发明涉及一种方法(P16),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)或(P15'),其中反应在1-1000mA/cm^2的电流密度下进行。

[0090] 因此,本发明涉及一种方法(P16'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2")、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)或(P15'),其中反应在10-1000mA/cm^2的电流密度下进行。

[0091] 因此,本发明涉及一种方法(P16"),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)或(P15'),其中反应在20-1000mA/cm^2的电流密度下进行。

[0092] 阳极和阴极之间的电势可以为12V或更低。合适的范围是0.5-12V,优选地0.5-10V;更优选地0.5-8V;最优选地1-8V。

[0093] 因此,本发明涉及一种方法(P17),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)、(P15')、(P16)、(P16')或(P16"),其中阳极和阴极之间的电势为12V或更低。

[0094] 因此,本发明涉及一种方法(P17'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)、(P15')、(P16)、(P16')或(P16"),其中阳极和阴极之间的电势为0.5-12V。

[0095] 因此,本发明涉及一种方法(P17"),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)、(P15')、(P16)、(P16')或(P16"),其中阳极和阴极之间的电势为0.5-10V。

[0096] 因此,本发明涉及一种方法(P17"'),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)、(P15')、(P16)、(P16')或(P16"),其中阳极和阴极之间的电势为0.5-8V。

[0097] 因此,本发明涉及一种方法(P17""),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"')、(P12)、(P13)、(P13')、(P13")、(P14)、(P15)、(P15')、(P16)、(P16')、(P16"),其中阳极和阴极之间的电势为1-8V。

[0098] 根据本发明的方法可以在恒电流模式或恒电势模式下进行。

[0099] 因此,本发明涉及一种方法(P18),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"")、(P12)、(P13)、(P13")、(P13")、(P14)、(P15)、(P15')、(P16)、(P16')、(P16")、(P16"')、(P17)、(P17')、(P17")、(P17"')或(P17""),其中该方法以恒电流模式进行。

[0100] 因此,本发明涉及一种方法(P19),其为方法(P)、(P1)、(P1')、(P2)、(P2')、(P2")、(P2"')、(P2"")、(P3)、(P4)、(P5)、(P5')、(P6)、(P6')、(P6")、(P7)、(P8)、(P9)、(P10)、(P11)、(P11')、(P11")、(P11"")、(P12)、(P13)、(P13")、(P13")、(P14)、(P15)、(P15')、

(P16)、(P16')、(P16")、(P16"')、(P17)、(P17')、(P17")、(P17"')、(P17"")或(P18),其中该方法以恒电势模式进行。

[0101] 反应产物(式(I)的化合物)可以用通常的方法从反应介质中分离出来。

[0102] 以下示例用于说明本发明。如无特别说明,所有份数均以重量表示,温度以℃表示。

实施例

[0103] 实施例1

[0104] 1M Z-2-丁烯-1,4-二醇(式(Ia)的化合物)到2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃的电化学氧化反应在甲醇中在未分开的流动池(undivided flow-cell)(V=10mL,表面积100cm^2,电极间距1mm)中进行,5.6wt%甲基三丁基硫酸铵甲酯用作电解质。石墨(100cm^2)电极用作阳极,并且不锈钢(100cm^2)用作阴极。电解是通过在20℃下施加100$mAcm^{-2}$的电流来恒电流地进行的(测量的电池电位为5.9V)。反应混合物以400mL/min的流速从底部向顶部垂直地泵送穿过流动池。90分钟后,Z-2-丁烯-1,4-二醇的转化率达到96%,甲醇被蒸馏出来。蒸发的反应混合物经蒸馏后在馏出物中得到DMDF,总产率为70%,法拉第效率为62%。在残留物中得到定量的MTBS,纯度为73%。

[0105] 实施例2

[0106] 2M Z-2-丁烯-1,4-二醇(式(Ia)的化合物)到2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃的电化学氧化反应在甲醇中在未分开的流动池(V=10mL,表面积100cm^2,电极间距1mm)中进行,5.1wt%甲基三丁基硫酸铵甲酯用作电解质。石墨(100cm^2)电极用作阳极,并且不锈钢(100cm^2)用作阴极。电解是通过在20℃下施加100$mAcm^{-2}$的电流来恒电流地进行的(测量的电池电位为6.5V)。反应混合物以400mL/min的流速从底部向顶部垂直地泵送穿过流动池。190分钟后,Z-2-丁烯-1,4-二醇的转化率达到97%。反应混合物中DMDF的含量为63%,法拉第效率为52%。

[0107] 实施例3

[0108] 1M Z-2-丁烯-1,4-二醇(式(Ia)的化合物)到2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃的电化学氧化反应在甲醇中在未分开的流动池(V=10mL,表面积100cm^2,电极间距1mm)中进行,使用8.2wt%的三乙基硫酸氢铵作为电解质。石墨(100cm^2)电极用作阳极,并且石墨(100cm^2)用作阴极。电解是通过在20℃下施加100$mAcm^{-2}$的电流来恒电流地进行的(测量的电池电位为6.2V)。反应混合物以400mL/min的流速从底部向顶部垂直地泵送穿过流动池。90分钟后,Z-2-丁烯-1,4-二醇的转化率达到97%。反应混合物中DMDF的含量为66%,法拉第效率为58%。

[0109] 实施例4

[0110] 1M Z-2-丁烯-1,4-二醇(式(Ia)的化合物)到2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃的电化学氧化反应在甲醇中在未分开的流动池(V=10mL,表面积100cm^2,电极间距1mm)中进行,使用8.2wt%的三乙基硫酸氢铵作为电解质。石墨(100cm^2)电极用作阳极,并且石墨(100cm^2)用作阴极。电解是通过在20℃下施加150$mAcm^{-2}$的电流来恒电流地进行的(测量的电池电位为7.3V)。反应混合物以400mL/min的流速从底部向顶部垂直地泵送穿过流动池。60分钟后,Z-2-丁烯-1,4-二醇的转化率达到98%。反应混合物中DMDF的含量为68%,法拉第效率为

60％。

[0111] 实施例5

[0112] 1M Z-2-丁烯-1,4-二醇(式(Ia)的化合物)到2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃的电化学氧化反应在甲醇中在未分开的流动池(V＝10mL,表面积100cm^2,电极间距1mm)中进行,使用8.2wt％的三乙基硫酸氢铵作为电解质。石墨(100cm^2)电极用作阳极,并且不锈钢(100cm^2)用作阴极。电解是通过在20℃下施加150$mAcm^{-2}$的电流来恒电流地进行的(测量的电池电位为6.0V)。反应混合物以400mL/min的流速从底部向顶部垂直地泵送穿过流动池。60分钟后,Z-2-丁烯-1,4-二醇的转化率达到98％。反应混合物中DMDF的含量为65％,法拉第效率为57％。

[0113] 实施例6

[0114] 0.5M BED(Z-2-丁烯-1,4-二醇)到DMDF(2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃)的电化学氧化反应在甲醇中在未分开的流动池(V＝10mL,表面积100cm^2,电极间距1mm)中进行,使用3.1wt％的十二烷基硫酸钠作为电解质。石墨(100cm^2)电极用作阳极,并且不锈钢(100cm^2)用作阴极。电解是通过在20℃下施加为50$mAcm^{-2}$的电流来以恒电流方式进行的(测量的电池电位为5.6V)。反应混合物以400mL/min的流速从底部向顶部垂直地泵送穿过流动池。360分钟后,BED的转化率达到98％,DMDF的总收率为70％,法拉第效率为61％。

[0115] 实施例7-15

[0116] 在甲醇中,使用各种电解质,在未分开的流动池(V＝1mL,表面积10cm^2,电极间距1mm)中进行0.5M BED(Z-2-丁烯-1,4-二醇)到DMDF(2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃)的电化学氧化反应。石墨(10cm^2)电极用作阳极,并且不同电极材料(10cm^2)用作阴极。电解是通过在20℃(改变电池电位)下施加17-50$mAcm^{-2}$之间的电流来恒电流地进行的。反应混合物以50mL/min的流速从底部向顶部垂直地泵送穿过流动池。

[0117]

实施例	电解质	阴极	电流密度 [mA/cm²]	电池电位 [V]	BED 转化率 [%]	DMDF 含量 [%]	法拉第效率 [%]
7	3.1 wt% 1-甲基咪唑鎓硫酸氢盐	不锈钢	34	4.3	81	36	37
8	3 wt% 十二烷基硫酸钠	铂	34	5.4	90	70	80
9	3 wt% 十二烷基硫酸钠	不锈钢	34	5.4	95	72	77
10	3 wt% 四甲基硫酸氢铵	铂	17	4.0	94	53	57
11	2 wt% 硫酸	铂	34	3.8	56	43	42
12	3 wt% 甲基三丁基硫酸铵甲酯	石墨	17	4.2	98	71	80
13	3 wt% 四丁基硫酸氢铵	石墨	17	4.3	92	45	53
14	3 wt% 四丁基硫酸氢铵	铂	17	4.7	97	56	60
15	6 wt% 四丁基硫酸氢铵	铂	34	4.3	95	56	61