

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Mai 2002 (30.05.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/42524 A2

PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25B 3/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13587
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
22. November 2001 (22.11.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 58 304.0 24. November 2000 (24.11.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PÜTTER, Hermann [DE/DE]; Haardter Strasse 1a, 67433 Neustadt (DE). FISCHER, Andreas [DE/DE]; Dhauner Strasse 27, 67067 Ludwigshafen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

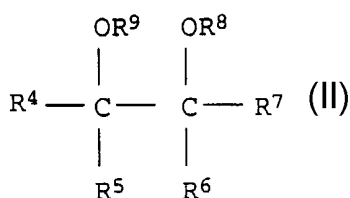
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALCOXYLATED CARBONYL COMPOUNDS BY AN ANODIC OXIDATION METHOD USING A CATHODIC COUPLED REACTION FOR ORGANIC SYNTHESIS

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



(57) Abstract: A method for producing alkoxyalted carbonyl compounds of general formula (I) (compounds I):  $\text{R}^1_a\text{R}^2\text{C}(\text{OR}^3)_b$ , wherein  $\text{R}^1, \text{R}^2$  represent hydrogen or  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl,  $\text{R}^3$  independently means  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl, a is 0 or 1, b 2 or 3 with the proviso that the sum of a and b is 3, by means of anodic oxidation of geminal dialcoxy compounds of general formula (II) (compounds II) wherein  $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  represent hydrogen or  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl,  $\text{R}^5, \text{R}^6$  represent  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl or  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkoxy, in the presence of a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl alcohol (compounds III). A usual compound (compound IV) is used as a cathodic depolarizer suitable for electrochemical oxidation. The anodic oxidation and cathodic reduction is carried out

in an undivided electrolyte cell in the presence of  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl alcohols.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I) (Verbindungen I):  $\text{R}^1_a\text{R}^2\text{C}(\text{OR}^3)_b$ , in der  $\text{R}^1, \text{R}^2$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{R}^3$  unabhängig von einander  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl, a 0 oder 1, b 2 oder 3 mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b 3 beträgt, durch anodische Oxidation von geminalen Dialkoxyverbindungen der allgemeinen Formel (II) (Verbindungen II) in der  $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{R}^5, \text{R}^6$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkoxy bedeuten in Gegenwart eines  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylalkohols (Verbindungen III), wobei man als kathodischen Depolarisator eine übliche organische Verbindung (Verbindung IV) einsetzt, die sich für die elektrochemische Oxidation eignet und wobei man die anodische Oxidation und die kathodische Reduktion in einer ungeteilten Elektrolysezelle in Gegenwart von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylalkoholen ausführt.

WO 02/42524 A2

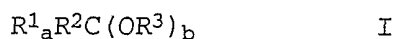
Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonylverbindungen durch ein anodisches Oxidationsverfahren unter Nutzung der kathodischen Koppelreaktion zur organischen Synthese

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonylverbindungen (Verbindungen I) der all-

10



in der

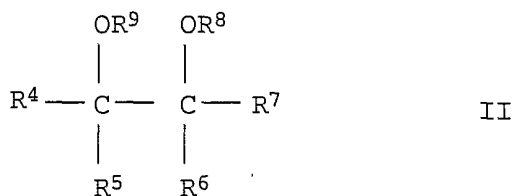
15

$R^1, R^2$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl  
 $R^3$  unabhängig von einander  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl  
 a 0 oder 1  
 b 2 oder 3

20

mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b 3 beträgt, durch anodische Oxidation von geminalen Alkoxyverbindungen der allgemeinen Formel II (Verbindungen II)

25



30

in der

$R^4, R^5, R^6, R^7$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl

35

$R^5, R^6$   $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxy bedeuten in Gegenwart eines  $C_1$ - bis  $C_6$ -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  $C_1$ - $C_6$ -Alkylalkoholen ausführt.

45 Die Herstellung organischer Verbindungen durch gleichzeitige Nutzung der Kathoden- wie der Anodenreaktion ist wegen der besonders hohen Energieeffizienz bereits Gegenstand intensiver Forschungs-

## 2

arbeiten gewesen (s. M.M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, 3rd Ed. (Eds. H. Lund and M.M. Baizer), Marcel Dekker, Chapter 35, New York 1991)

5 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.

10

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  
15 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 ge-  
20 teilten 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 un-  
25 möglich machen.

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-  
30 Atomen, die je eine Alkoxyfunktion tragen, oxidativ gespalten werden können.

In der nicht vorveröffentlichten DE-A-10043789 ist die Herstellung von Orthoestern aus alkoxylierten Diketonen beschrieben.

35

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

40 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  
45 Nachteile üblicher gekoppelter Synthesen nicht aufweist und ins-

## 3

besondere die gewünschten Wertprodukte in hohen Ausbeuten liefert.

Demgemäß wurde das vorstehend beschriebene Verfahren gefunden.

5

- Besonders günstig werden als Ausgangsverbindungen (Verbindungen II)-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 Formalde-
- 10 hyd-di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl)-acetale bzw. Ortho-ameisen-säure-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. Ortho-essigsäuretri-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl)-ester. Die vorgenannten Acetaldehyd- bzw. Essigsäurederivate lassen sich
- 15 ebenfalls aus 2,3-Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy)-butan herstellen.

- Vor allem lassen sich auf diese Weise besonders einfach Formaldehyddimethylacetal, Ortho-ameisensäuretrimethylester, Acetaldehyddimethylacetal bzw. Ortho-essigsäuretrimethylester aus den ent-
- 20 sprechenden Verbindungen II und Methanol herstellen.

- Abgesehen von den vorgenannten Di- oder Tetraalkoxyethan- oder -propanderivaten sind als Verbindungen I bzw. II vor allem solche bevorzugt, bei denen R<sup>4</sup> die gleiche Bedeutung wie R<sup>7</sup> bzw. R<sup>5</sup> die
- 25 gleiche Bedeutung wie R<sup>6</sup> hat, um die Zahl der in der aufzuarbeitenden Reaktionsmischung enthaltenen Verbindungen möglichst klein zu halten.

- Im allgemeinen werden solche Alkohole eingesetzt, deren Alkyl-
- 30 reste die gleiche Bedeutung haben wie die Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, oder die Alkylreste in R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, sofern R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy bedeutet.

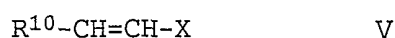
- Als kathodische Depolisatoren kommen übliche organische Verbindungen, die sich für die anodische Reduktion eignen, wie
- 35 aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, aktivierte Olefine, Carbonylverbindungen, aromatische Carbonsäuren und deren Derivate sowie Naphthalin oder kernsubstituierte Naphthalinderivate in Betracht.

- 40 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
- 45

## 4

- b) von Phthalsäure- oder Phthalsäurederivaten verschiedene Benzolmono-, di-, oder tricarbonsäuren, 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  $R^{10}$  für  $C_1$ - bis  $C_6$ -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.
- Sofern vorstehend von Verbindungen mit Alkylestergruppen als Ausgangsverbindungen oder Produkten die Rede ist, so kommen hierbei insbesondere  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylestergruppen in Betracht.
- Als Substituenten, mit denen die aromatischen Kerne in den vorstehend genannten Ausgangsverbindungen substituiert sein können, kommen inerte, schwer reduzierbare Gruppen wie  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_6$ - Alkoxy oder Halogen in Betracht.
- 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.

## 5

Dort sind ebenfalls die besonders geeigneten Ausgangsverbindungen näher ausgeführt.

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

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.

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.

20

Weiterhin kommen die von den vorstehend genannten Anionen abgeleiteten Säuren als Leitsalze in Betracht.

Bevorzugt sind Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS), Methyltriethylammoniummethylsulfat oder Methyl-tripropylmethylammoniummethylsulfate.

Gegebenenfalls setzt man der Elektrolyselösung übliche Cosolventen 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.

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.

40

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 Tempera-

45

## 6

turen gearbeitet werden soll, um eine Sieden der Ausgangsverbindungen bzw. Cosolventien zu vermeiden.

Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle wie  
5 Platin oder Metalloxide wie Ruthenium oder Chromoxid oder Mischoxide des Typs  $RuO_xTiO_x$ . Bevorzugt sind Graphit oder Kohleelektroden.

Als Kathodenmaterialien kommen beispielsweise Eisen, Stahl, Edel-  
10 stahl, 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.

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

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 ge-  
25 lingt, ist unerwartet, sind die Verbindungen I, Acetale und Orthoester doch selbst reaktive Verbindungen.

## Beispiel 1

30 In einer ungeteilten Zelle sind 11 Ringscheibenelektroden von einer Fläche von jeweils  $140 \text{ cm}^2$  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  
35 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  
40 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.

45

## 7

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  
5 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.

10 Der Elektrolyseausstrag enthielt 24,4% Butantetracarbonsäuremethylester, 14,2 % Orthoameisensäuretrimethylester, 25,6% Tetramethoxyethan und 1,7% Maleinsäuredimethylester. Die Selektivität der Orthoesterbildung betrug 82%. Die Zusammensetzung des Elektrolyseausstrags wurde mittels Gaschromatograph ermittelt und ist  
15 in Flächen-% wiedergegeben (GC-Fl.%).

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

## 20

Beispiel 2

Es wurde eine Zelle gemäß Beispiel 1 benutzt, die Zahl der Spalte war 7.

## 25

1062 g Tetramethoxymethan, 303 g Benzoesäuremethylester, 225 g 60%-ige Methyltributylammoniummethylsulfatlösung in 910 g Methanol wurden bei 3 A elektrolysiert. Die Spannung pro Spalt wurde unter 5 V gehalten, die Temperatur lag bei 30°C, die Umpump-  
30 menge betrug 190 l/h. Am Ende der Elektrolyse hatte sich im Elektrolyten 10,0 GC-Fl.% Trimethoxymethan und 13,2 GC-Fl. % Benzaldehyd-dimethylacetal gebildet, Tetramethoxyethan hatte sich von 42,5 % auf 25,6 GC-Fl.% abgebaut, Benzoesäuremethylester war zu über 95% auf 0,4 GC-Fl.% umgesetzt, Als niedersiedende Nebenpro-  
35 dukte hatte sich u.a. Methylformiat mit 2,2 GC-Fl. % im Elektrolyten gebildet

Beispiel 3

40 Es wurde eine Zelle gemäß Beispiel 2 benutzt.

1200 g Tetramethoxymethan, 776 g o-Phthalsäuredimethylester, 166 g 60%-ige Methyltributylammoniummethylsulfatlösung in 385 g Methanol wurden bei 2,6 A elektrolysiert. Die Spannung pro Spalt  
45 wurde bei 5,1-5,3 V gehalten, die Temperatur lag bei 30°C, die Umpumpmenge betrug 170 l/h. Der Umsatz wurde über GC verfolgt. Nach 2,4 F, entsprechend 120% der theoretischen Strommenge, war Tetra-

## 8

methoxymethan zu 66% umgesetzt in der Lösung hatte sich 28,4 % Trimethoxymethan gebildet, o-Phthal-säuredimethylester war zu 88% verbraucht und hatte sich mit einer Selektivität von 90% zu Pthalid umgesetzt.

5

## Beispiel 4

Die Zelle und der Zellkreislauf sind analog wie in Beispiel 1 aufgebaut, 11 Elektroden mit einem Durchmesser von 65 mm und  
10 einer Fläche von 31,6 cm<sup>2</sup> bilden 10 Spalte.

229 g Tetramethoxymethan, 229 g Pentennitril 28,8 g 60%-ige Methyltributylammoniummethylsulfatlösung in 114 g Methanol wurden bei einer Anfangsstromstärke von 1 A bei 23°C und einer Umpump-  
15 menge von 25 l/h umgepumpt. Die Zellspannung wurde unter 50 V gehalten, die Endstromstärke betrug 0,55 A.

Nach 10 h wurde abgebrochen, 64% Tetramethoxyethan und 76% Pentennitril hatten sich umgesetzt. Anodisch hatten sich Ortho-  
20 ameisensäuretrimethylester, Ameisensäuremethylester und Formaldehyddimethylacetal gebildet im Verhältnis 1 : 0,17 : 0,1: kathodisch sind als Hauptprodukte 3.4-Diethyladipodinitril, Pentannitril und 3-Methoxypentannitril im Verhältnis 1: 0,3 : 0,8 entstanden. Bei der destillativen Aufarbeitung konnte das Hydro-  
25 dimersierungsprodukt von Pentennitril, 3.4-Diethyladipodinitril, mit 97%-iger Reinheit gewonnen werden.

30

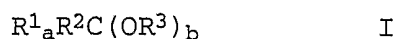
35

40

45

## Patentansprüche

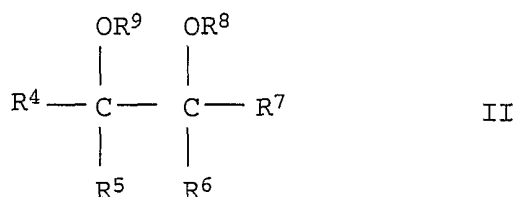
1. Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I (Verbindungen I)



in der

$R^1, R^2$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl  
 $R^3$  unabhängig von einander  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl  
 a 0 oder 1  
 b 2 oder 3

mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b 3 beträgt durch anodische Oxidation von geminalen Dialkoxyverbindungen der allgemeinen Formel II (Verbindungen II)



in der

$R^4, R^7$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl  
 $R^5, R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxy bedeuten

in Gegenwart eines  $C_1$ - bis  $C_6$ -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  $C_1$ - $C_6$ -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.

## 10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei in den Verbindungen II R<sup>4</sup> die gleiche Bedeutung wie R<sup>7</sup> und R<sup>5</sup> die gleiche Bedeutung wie R<sup>6</sup> hat.
- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei sich die Verbindungen I von 1,2-Di(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy)ethan oder 1,1,2,2-Tetra(C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy)ethan ableiten.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei es sich bei der Verbindung IV um aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, aktivierte Olefine, aromatische Carbonsäuren und deren Derivate, Carbonylverbindungen, Imine, Heterocyclen, Naphthalin oder kernsubstituierte Naphthalinderivate handelt.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei es sich bei der kathodischen Depolarisation um eine der folgenden Umsetzungen handelt:
- 20 a) Maleinsäure bzw. Derivate der Maleinsäure, bei denen die Säurefunktion in Form von Alkylestern vorliegt zu einem Butantetracarbonsäuretetraalkylester unter Hydrodimerisierung
- 25 b) von Phthalsäure- oder Phthalsäurederivaten verschiedene Benzolmono-, di-, oder tricarbonsäuren, 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
- 30 c) Acrylsäure, Acrylsäurealkylester, Acrylamid oder Acrylnitril oder Homologe dieser Verbindungen zu den entsprechenden Hydrodimerisierungsprodukten
- 35 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
- 40 bzw. entsprechend dem Substitutionsmuster der am aromatischen Kern substituierten Phthalsäurederivate am Cyclohexan- bzw. Cyclohexenring substituierte Derivate.
- 45 e) Naphthalin oder kernsubstituierte Naphthalinderivate zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin bzw. den entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalinderivaten

**11**

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

- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man das Verfahren in einer Plattenstapelzelle mit seriell geschalteten Stapelelektroden durchführt.

10

15

20

25

30

35

40

45