

(19)



(11)

EP 4 165 236 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.12.2023 Patentblatt 2023/52

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C25B 3/07 ^(2021.01) **C25B 3/23** ^(2021.01)
C25B 9/15 ^(2021.01) **C25B 11/031** ^(2021.01)
C25B 11/047 ^(2021.01)

(21) Anmeldenummer: **21727488.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C25B 3/23; C25B 3/07; C25B 9/15; C25B 11/031; C25B 11/047

(22) Anmeldetag: **26.05.2021**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2021/064057

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2021/249775 (16.12.2021 Gazette 2021/50)

(54) **VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN HERSTELLUNG VON ALKANDICARBONSÄUREN DURCH RINGÖFFNENDE OXIDATION MITTELS EINER DOTIERTEN NI(O)OH SCHAUMELEKTRODE**

METHOD FOR THE ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF ALKANEDICARBOXYLIC ACIDS BY RING-OPENING OXIDATION USING A DOPED NI(O)OH FOAM ELECTRODE

PROCÉDÉ DE FABRICATION ÉLECTROCHIMIQUE D'ACIDES ALCANICARBOXYLIQUES PAR OXYDATION AVEC OUVERTURE DE CYCLE AU MOYEN D'UNE ÉLECTRODE EN MOUSSE NI(O)OH DOPÉE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **BAUMANN, Franz-Erich**
48249 Dülmen (DE)
- **WALDVOGEL, Siegfried R.**
55435 Gau-Algesheim (DE)
- **RAUEN, Anna-Lisa**
55122 Mainz (DE)

(30) Priorität: **10.06.2020 EP 20179245**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.2023 Patentblatt 2023/16

(74) Vertreter: **Evonik Patent Association**
c/o Evonik Industries AG
IP Management
Bau 1042A/PB 15
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl (DE)

(73) Patentinhaber: **Evonik Operations GmbH**
45128 Essen (DE)

(72) Erfinder:

- **WEINELT, Frank**
48727 Billerbeck (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 2 907 898 CN-A- 109 837 555
CN-A- 111 229 267

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 4 165 236 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkylendicarbonsäuren durch ringöffnende Oxidation mittels einer dotierten Ni(O)OH Schaumelektrode in wässriger alkalischer Lösung.

[0002] Johannes Kaulen und Hans-Jürgen Schäfer (Tetrahedron 1982, 38(22), 3299 - 3308) offenbaren die Umsetzung von unsubstituiertem Cyclohexanol zu unsubstituierter Adipinsäure an einer Ni(O)OH Elektrode. Diese Elektrode war als Plattenelektrode ausgebildet. Die Produkte wurden in keinem Fall tatsächlich isoliert. Zu gleichen Ergebnissen kam auch Hans-Jürgen Schäfer (Topics in Current Chemistry, 1987, 142, 101-129).

[0003] Johannes Kaulen ("Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode. Anwendung zur selektiven Oxidation von Hydroxysteroiden", Dissertation Universität Münster 1981) offenbart Untersuchungen zur elektrochemischen Oxidation von Cyclohexanol. Nennenswerte Umsätze erzielte er an Nickelhydroxidelektroden bei höheren Temperaturen zum Teil unter ringspaltender Bildung von Adipinsäure.

[0004] B.V. Lyalin und V.A. Petrosyan (Russian Journal of Electrochemistry, 2010, 46(11), 1199-1214) offenbaren die Herstellung von unsubstituierter Adipinsäure und die Oxidation von Kohlenhydraten.

[0005] Dieselben Autoren offenbaren in "Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis" (Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 53 No. 3 pp. 688-692, March, 2004) die ringspaltende elektrochemische Oxidation von Cyclohexanol zu Adipinsäure an Nickelhydroxid-Elektroden. In der Veröffentlichung ist eine maximale Ausbeute an Adipinsäure von 46,7 % bei gleichzeitiger Stromausbeute von 11,5 % angegeben. Nebenprodukte bei der Umsetzung sind Bernsteinsäure und Glutarsäure, die mit einer Ausbeute von 6,3 % bzw. 11,5 % gebildet werden. Diese Komponenten entstehen durch oxidative Abspaltung von CH₂-Gruppen aus dem C₆-Grundkörper von Cyclohexanol.

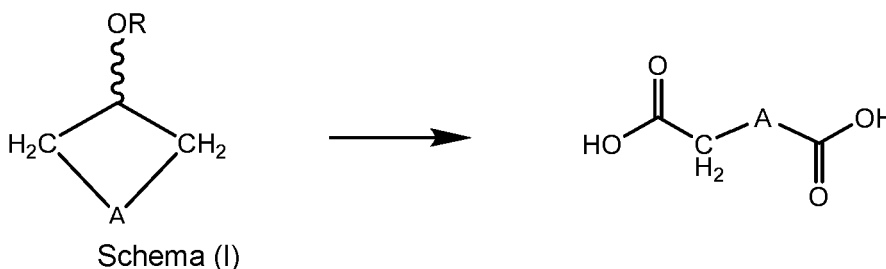
[0006] EP 2907898 A1 (US 2015/0225861 A1) offenbart zur oxidativen Ringspaltung von 3,3,5-Trimethylcyclohexanol in einer Ausführungsvariante die Verwendung von Nickelschaum bei Reaktionstemperaturen von 80°C. Die Umsetzung erfolgte in stark verdünnter Lösung mit geringen Ausbeuten.

[0007] Schmitt et al. (Beilstein J. Org. Chem., 2015, 11, 473-480) offenbaren die Spaltung von Lignin in diverse Oxo-substituierte Aromaten unter Verwendung unterschiedlicher Elektroden. Die Oxidation zu den entsprechenden Säuren gelang nicht.

[0008] Weiterer Stand der Technik findet sich in CN 109 837 555 A und CN 111 229 267 A.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkandicarbonsäuren durch ringöffnende Oxidation mittels einer mit Elementen der 5. und/oder 6. Hauptgruppe dotierten Ni(O)OH Schaumelektrode in wässriger alkalischer Lösung,

wobei die Ni(O)OH Schaumelektrode 2 bis 10 Gew.-% Phosphor aufweist, hierbei wird Phosphor als Element betrachtet und auf die Metallmasse der Elektrode bezogen, gemäß Schema (I)



wobei eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt, entsprechend ist R vorhanden oder nicht, wobei R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten tragen.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahmen von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Werden nachfolgend %-Angaben gemacht, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Angaben in Gewichts-%. Bei Zusammensetzungen beziehen sich die %-Angaben, wenn nicht anders angegeben

auf die Gesamtzusammensetzung. Werden nachfolgend Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Massenmittel (Gewichtsmittel). Werden nachfolgend Messwerte angegeben, so wurden diese Messwerte, wenn nicht anders angegeben, bei einem Druck von 101325 Pa und einer Temperatur von 25 °C ermittelt.

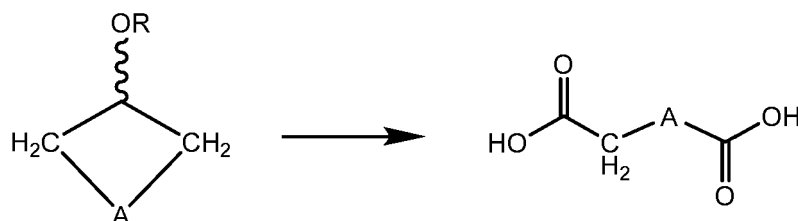
[0011] Vorteil dieses Verfahrens gegenüber chemischen Oxidationsverfahren ist die Vermeidung des Einsatzes von chemischen Oxidationsmitteln wie z.B. Salpetersäure.

[0012] Ein weiterer Vorteil ist die hohe Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0013] Die Ausführung in einer Durchflusszelle ist technisch einfacher und robuster als alle Ausführungen des Standes der Technik. Alle mechanisch aufwendigen Prozesse, wie z.B. Rührprozesse, können entfallen.

[0014] Damit eröffnet die vorliegende Erfindung erstmals die Möglichkeit der Entwicklung eines technisch relevanten kontinuierlichen Prozesses zur Gewinnung von Alkandicarbonsäuren ohne die Verwendung von aggressiven Chemikalien und trotzdem in hohen Ausbeuten.

[0015] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkandicarbonsäuren (DC) gemäß Schema (I) hergestellt



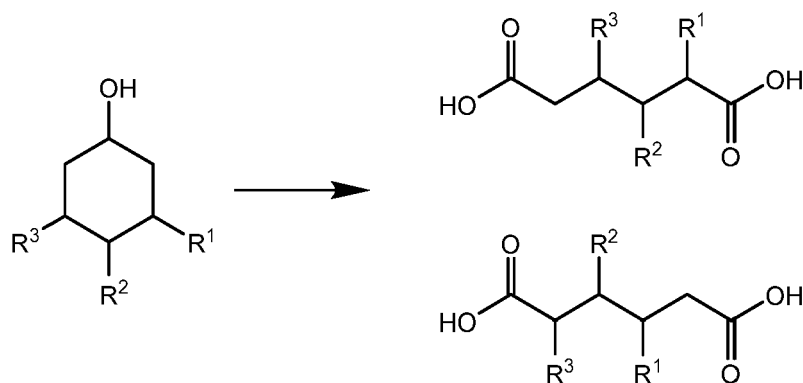
Schema (I)

wobei eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt, entsprechend ist R vorhanden oder nicht,

wobei R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein Acetyl ist, und

wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten tragen, A weist mindestens 2 Ringkohlenstoffatome auf, mehr bevorzugt 3 bis 9 Ringkohlenstoffatome.

[0016] Für den Fall dass gleich einer Einfachbindung und R gleich Wasserstoff ist (Cycloalkane), wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt nach Schema (II) durchgeführt.

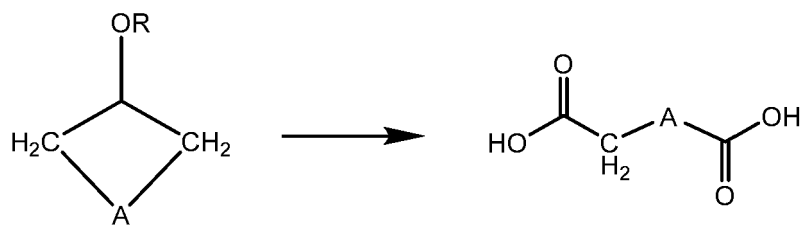


Schema (II)

[0017] R¹, R², R³ können gleich oder verschieden sein, Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, wobei mindestens einer der Reste R¹, R², R³ ein Alkylrest ist.

[0018] Mehr bevorzugt ist nur einer der Reste R¹, R², R³ ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind die Reste R¹ und R³ Wasserstoff und R² ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0019] Für den Fall dass gleich einer Einfachbindung und R gleich ein Acylrest ist (Acylcycloalkane), wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt nach Schema (III) durchgeführt.

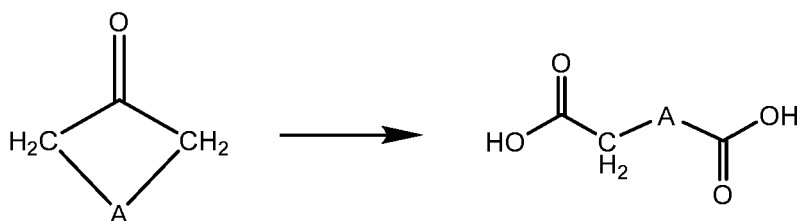


Schema (III)

wobei der Acylrest ein Acetyl ist, und

A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 9 Kohlenstoffen ist, wobei alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt des Schemas (III) mindestens einen Wasserstoffs substituenten tragen, A weist mindestens 3 Ringkohlenstoffatome auf (Acylhexanole), mehr bevorzugt 3 bis 9 Ringkohlenstoffatome.

[0020] Für den Fall dass  gleich einer Doppelbindung und R nicht vorhanden ist (Cycloalkanone), wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt nach Schema (IV) durchgeführt.



Schema (IV)

wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 9 Kohlenstoffen ist, wobei alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt des Schemas (IV) mindestens einen Wasserstoffs substituenten tragen, A weist mindestens 2 Ringkohlenstoffatome auf, mehr bevorzugt 3 bis 9 Ringkohlenstoffatome.

[0021] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren nach mindestens einem der Schemas (II), (III) oder (IV) durchgeführt.

[0022] Wo immer Moleküle beziehungsweise Molekülfragmente ein oder mehrere Stereozentren aufweisen oder aufgrund von Symmetrien in Isomere unterschieden werden können oder aufgrund anderer Effekte z.B. eingeschränkter Rotation in Isomere unterschieden werden können, sind alle möglichen Isomere von der vorliegenden Erfindung mit eingeschlossen.

[0023] Isomere sind dem Fachmann bekannt, in besonderer Weise wird auf die Definitionen von Prof. Kazmaier der Universität des Saarlandes verwiesen, z. B. http://www.uni-saarland.de/fak8/kazmaier/PDF_files/vorlesungen/Stereochemie%20Strass%20V%20orlage.pdf verwiesen.

[0024] Die Gehaltsangaben der Dotierung beziehen sich auf den Elementarzustand der Dotierung bezogen auf die Masse des Metalls der Elektrode.

[0025] Bevorzugt weist die Ni(O)OH Schaumelektrode 3 bis 9 Gew.-% Phosphor und mehr bevorzugt 4 bis 9 Gew.-% auf, hierbei wird Phosphor als Element betrachtet und auf die Metallmasse der Elektrode bezogen.

[0026] Die Gehaltsbestimmung der Phosphordotierung wird bevorzugt gemäß DIN EN ISO 5427, Anhang D.1 durchgeführt.

[0027] Bevorzugt weist die Ni(O)OH Schaumelektrode eine Dicke von mehreren Millimetern auf, mehr bevorzugt von mehr als 3 mm, weiter mehr bevorzugt mehr als 5 mm und insbesondere bevorzugt gleich oder dicker als 6 mm.

[0028] Die Ni(O)OH Schaumelektrode enthält als Metall bevorzugt mindestens zu 90 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 95, 98, 99 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt mindestens 99,9, insbesondere bevorzugt mindestens 99,99 Gew.-% Nickel, bezogen auf den Gesamtmetallgehalt.

[0029] Die Ni(O)OH Schaumelektrode kann außer Nickel weitere Metalle enthalten. Bevorzugte weitere Metalle sind Co, Fe und Cu.

[0030] Gehalt anderer Metalle in der Ni(O)OH Schaumelektrode ist bevorzugt gleich oder kleiner als 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 Gew.-%, weiter mehr bevorzugt 2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt kleiner oder gleich 1 Gew.-% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt.

[0031] Bevorzugt enthält die Ni(O)OH Schaumelektrode maximal 5 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-%, mehr bevorzugt 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt maximal 0,1 Gew.-% Eisen oder Eisenver-

bindungen, wobei die Gehaltsangaben auf das Element in Bezug auf den Gesamtmetallgehalt bezogen sind.

[0032] Bevorzugt enthält die Ni(O)OH Schaumelektrode maximal je 1 Gew.-%, bevorzugt je 0,1 Gew.-% und mehr bevorzugt maximal je 0,01 Gew.-% an V, Wo und Mo; diese Metalle unterliegen in alkalisch-wässrigen Medium einer Korrosion, dies kann sich ungünstig auf das erfindungsgemäße Verfahren auswirken.

[0033] Als Kathodenmaterial kommt prinzipiell jedes gegenüber dem Reaktionsmedium inerte Metall in Frage. Bevorzugt wird erfindungsgemäß Edelstahl, Platin oder Nickel oder eine Mischung eingesetzt.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in wässriger alkalischer Lösung durchgeführt. Bevorzugte Cosolventien können Alkohole oder DMSO sein. Bevorzugt sind bis zu 30 Vol.-% eines Cosolventes anwesend, mehr bevorzugt 1 bis 20 Vol.-%, bezogen auf die Summe der Lösungsmittel, mehr bevorzugt besteht das Lösungsmittel aus Wasser.

[0035] Als alkalische Zusätze eignen sich im Prinzip alle bekannten anorganischen Basen. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkalimetallhydroxide, wie LiOH, NaOH, KOH, und lösliche Erdalkalimetallhydroxide. Besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß Natriumhydroxid eingesetzt. Bevorzugt liegen keine weiteren Anionen von Basen vor.

[0036] Die Konzentration des alkalischen Zusatzes beträgt bevorzugt 0,5 bis 2 mol/l bezogen auf die wässrige alkalische Lösung, mehr bevorzugt 0,8 bis 1,5 mol/l und insbesondere bevorzugt 1 mol/l mit einer möglichen Abweichung von bis zu 10%, bevorzugt einer Abweichung von bis zu 5% der Molarität.

[0037] Bevorzugt beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren die Konzentration der Edukte gemäß Schema (I) 0,06 bis 0,5 mol/l, mehr bevorzugt 0,08 bis 0,3 und insbesondere bevorzugt 0,09 bis 0,11 mol/l.

[0038] Der Gesamtstrom, der zur erfindungsgemäßen Umsetzung nach Schema (II) und (III) führt, beträgt gemäß der Theorie 8 F. Bevorzugt werden 8 bis 10 F eingesetzt, mehr bevorzugt 8,5 bis 9 F.

[0039] Die Einheit F steht für Faraday, welche definiert ist als Produkt aus Avogadrokonstante und Elementarladung eines Elektrons: $F = N_A \cdot e$.

[0040] Zur Umsetzung gemäß Schema (IV) werden theoretisch 6 F benötigt. Bevorzugt werden 6 bis 8 F eingesetzt, mehr bevorzugt 6,5 bis 7 F.

[0041] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Stromdichte von 2 bis 10 mA/cm², mehr bevorzugt 2,5 bis 7,5 mA/cm² und insbesondere bevorzugt 3,3 bis 6 mA/cm² ausgeführt. Die Flächenangabe bezieht sich auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes. Diese Angaben zur Stromdichte beziehen sich auf die größte Fläche einer der Seiten und sind damit im Fall der Durchflusszelle unabhängig von der Fließrichtung.

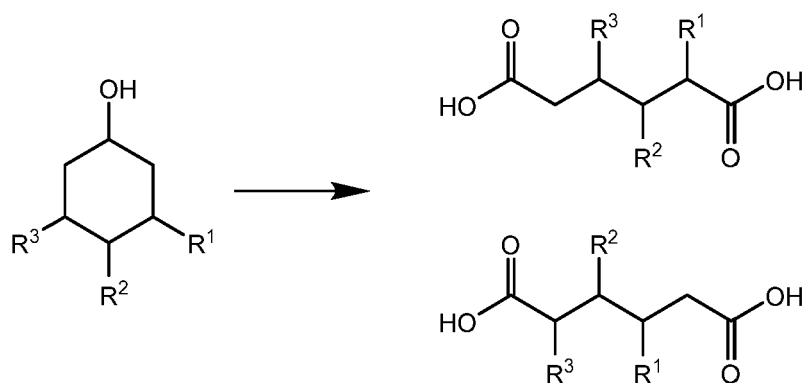
[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich zum Beispiel in einer Batch-Elektrolysezelle oder kontinuierlich in einer durchströmbaren Elektrolysezelle erfolgen, bevorzugt in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei Temperaturen von 20 - 70°C, bevorzugt von 30 - 60°C, mehr bevorzugt von 35 - 50°C durchgeführt.

[0044] Weiter bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung einer dotierten Ni(O)OH-Schaumelektrode durchgeführt, wobei die Dotierung ausgewählt ist aus Phosphor, Arsen, Selen und Schwefel, wobei die Konzentration an Alkali 0,8 bis 1,5 mol/l beträgt und die Konzentration an Edukt gemäß Schema (I) 0,08 bis 0,3 mol/l beträgt.

[0045] Weiter bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten Ni(O)OH-Schaumelektrode durchgeführt, wobei die Konzentration an Alkali 0,8 bis 1,5 mol/l beträgt und die Stromdichte von 2 bis 10 mA/cm² beträgt.

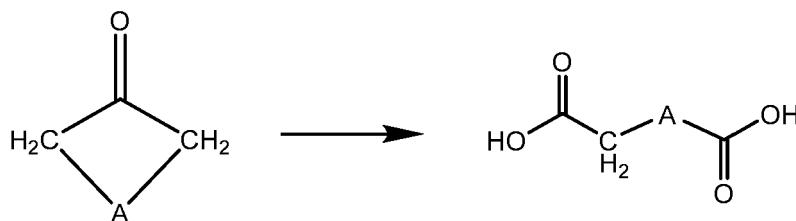
[0046] Weiter mehr bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten Ni(O)OH-Schaumelektrode nach Schema (II) durchgeführt



Schema (II)

wobei R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 ein Alkylrest ist, wobei mehr bevorzugt nur einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und besonders bevorzugt sind die Reste R^1 und R^3 Wasserstoff und R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0047] Weiter mehr bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten $Ni(O)OH$ -Schaumelektrode nach Schema (IV) durchgeführt



Schema (IV)

wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt des Schemas (IV) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten tragen, bevorzugt weist A mindestens 2 Ringkohlenstoffatome auf, mehr bevorzugt 3 bis 9 Ringkohlenstoffatome.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren wird mehr bevorzugt unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten $Ni(O)OH$ -Schaumelektrode in einer Durchflussszelle durchgeführt, wobei die Konzentration an Alkali 0,8 bis 1,5 mol/l beträgt und die Konzentration an Edukt gemäß Schema (I) 0,08 bis 0,3 mol/l beträgt.

[0049] Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten $Ni(O)OH$ -Schaumelektrode in einer Durchflussszelle durchgeführt, wobei die Konzentration an Alkali 0,8 bis 1,5 mol/l beträgt, wobei die Konzentration an Edukt gemäß Schema (I) 0,08 bis 0,3 mol/l beträgt und wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums im Anodenraum mindestens 5 cm/min beträgt, bevorzugt mindestens als 8 cm/min, mehr bevorzugt mindestens 10 cm/min.

[0050] Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau mit einer kontinuierlich durchströmten Reaktionszelle, Figur 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute der Reaktion gemäß Tabelle 1, entry 1, für die dotierte Anode im Batchversuch.

Elektroden

[0051] Alle verwendeten Anoden hatten die Abmessungen Länge 60 mm, Breite 20 und Dicke 6 mm. Im Batchverfahren wurde jedoch zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nur die Hälfte der Fläche (Länge 30 mm) eingetaucht. Die Kathoden haben die gleichen Flächenausdehnungen wie die Anoden, jedoch als Blech ausgearbeitet. Die Dicke spielt keine wesentliche Rolle, insbesondere im Durchflussverfahren ist lediglich eine Oberfläche dem Reaktionsmedium ausgesetzt.

[0052] Die Nickelschaumelektroden hatten eine Dichte von 0,35 bis 0,44 g/cm³. Das entspricht einer Porosität von 95 bis 96%.

[0053] Die Phosphor-dotierten Elektroden wurden von der Firma Aqua Titan, Dortmund bezogen.

[0054] Die Ausbildung der $Ni(O)OH$ -Schicht der Anoden wurde in 280 ml einer Lösung aus 0,1 mol/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 0,1 mol/l $NaOAc \cdot 3H_2O$, 0,005 mol/l $NaOH$ in destilliertem Wasser durchgeführt. Die Elektroden wurden vollständig eingetaucht und unter Polwechsel (10 s) bei 150 Coulomb und 10 mA/cm² bei Raumtemperatur beschichtet. Die Elektroden wurden nach beendeter Reaktion abgespült und anschließend getrocknet.

Ringöffnende Elektrooxidation

a) Batchverfahren

[0055] Zur Elektrooxidation wurde die Reaktionszelle mit Wasser sowie darin gelöstem Natriumhydroxid (1 mol/l) und der zu oxidierenden Substanz (Edukt nach Schema (I)) befüllt (25 ml). Die Konzentration an Edukt betrug 0,1 mol/l. Anschließend wurde die gerührte Lösung temperiert. Die Elektrooxidation wurde unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt. Als Anode wurde in den erfindungsgemäßen Versuchen die oben hergestellte dotierte $Ni(O)OH$ -Schaumelektrode verwendet, in den nicht erfindungsgemäßen Versuchen wurden prinzipiell baugleiche nicht mit Phosphor dotierte Elektroden verwendet und als Kathoden dienten Edelstahlblechelektroden.

[0056] Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung quantitativ (mit Nachspülen mittels VE-Wasser und Dichlor-

methan (jeweils 20 ml)) ausgetragen und mit Dichlormethan (Volumenverhältnis: Wasser zu org. Lösemittel etwa 2 zu 1) extrahiert. Die verbliebene wässrige Phase wurde mit 50%-iger Schwefelsäure auf pH 1 eingestellt und viermal mit Diethylether (Volumenverhältnis: Wasser zu org. Lösemittel etwa 2 zu 1) extrahiert. Die organischen Phasen wurden beide (Dichlormethan/Diethylether) getrennt voneinander über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

b) Durchflussverfahren

[0057] In einem mehrschichtigen Teflonblock wurde die oben hergestellte dotierte Ni(O)OH Schaumelektrode so eingebaut, dass sie vollständig durchflossen wurde, die Eintrittsfläche war 6 mm * 20 mm groß, die Fließrichtung also in Längsachse der Elektrode. Die Kathode war durch eine Schlitzplatte getrennt im Abstand von weniger als einem Millimeter angebracht. Die Kammer wurde aufrechtstehend von unten nach oben durchströmt. Als Pumpe wurde eine Ritmo® 05 der Fink Chem+Tec GmbH & Co. KG verwendet.

[0058] Die Reaktionslösungen waren wie im Batch-Verfahren ausgeführt.

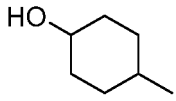
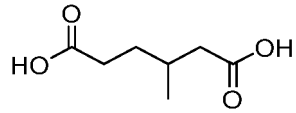
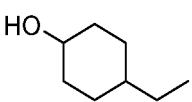
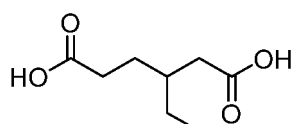
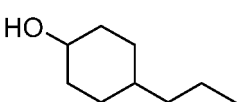
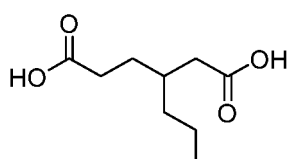
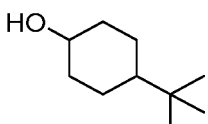
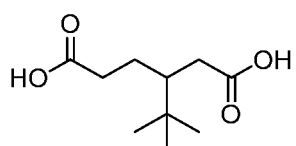
[0059] Die Aufarbeitung wurde wie im Batch-Verfahren durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

[0060] ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Multikernresonanzspektrometer des Typs AC 300 und AC II 400 der Firma *Bruker Analytische Messtechnik*, Karlsruhe vorgenommen. Als Lösungsmittel diente CDCl_3 . Die chemischen Verschiebungen sind dabei in ppm angegeben und beziehen sich auf das Protonensignal des deuterierten Lösungsmittels. Die Zuordnung der Signale erfolgte dann unter zur Hilfenahme von H-COSY, H,C-HSQC sowie H,C-HMBC-Experimenten, wobei die letztendliche Auswertung der Spektren mit dem Programm MestReNova (Version: 7.01-8414) durchgeführt wurde.

[0061] Die in den Tabellen angegebenen Ausbeuten wurden mittels Integration der Signale im ^{13}C -NMR (inverse gated) gegen den Standard Trimethoxybenzol bestimmt. Die Ausbeuten sind molar bezogene Angaben.

Tabelle 1: Umsetzungsbeispiele unterschiedlicher Alkylcycloalkanole (CH) zu Alkandicarbonsäuren (DC)

entry	Alkylcycloalkanol (CH)	Alkandicarbonsäuren (DC)
1		
2		
3		
4		

EP 4 165 236 B1

(fortgesetzt)

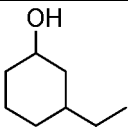
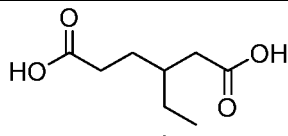
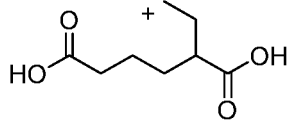
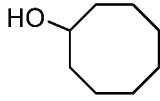
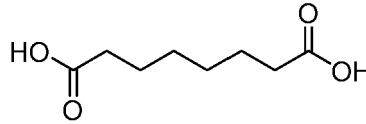
entry	Alkylcycloalkanol (CH)	Alkandicarbonsäuren (DC)
5	 CH5	 +  DC5
6	 CH6	 DC6

Tabelle 2: Umsetzungsbeispiele unterschiedlicher Alkylcycloalkanone (CO) zu Alkandicarbonsäuren (DC)

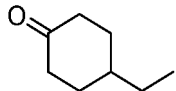
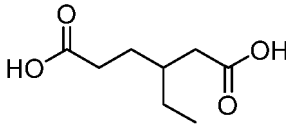
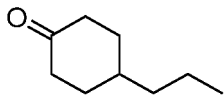
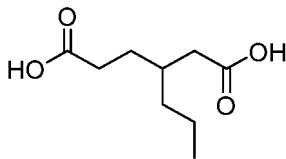
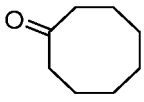
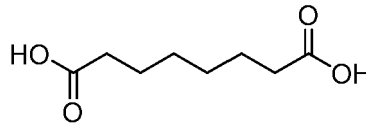
entry	Alkylcycloalkanone (CO)	Alkandicarbonsäuren (DC)
7	 CO1	 DC2
8	 CO2	 DC3
9	 CO3	 DC6

Tabelle 3: Effekt der Phosphordotierung auf die Ausbeute diverser Alkylcycloalkanole (CH) gemäß Tabelle 1; undotierte Anode ist nicht anspruchsgemäß (Batch), dotierte Anode (Batch) und Durchfluss (dotierte Anode) sind anspruchsgemäß

Entry	undotierte Anode		dotierte Anode		Durchfluss
	Ausbeute [%]	Temperatur; Stromdichte, Ladungsmenge	Ausbeute [%]	Temperatur; Stromdichte, Ladungsmenge	Ausbeute [%]
1	53	20°C; 5 mA/cm ² , 8,5 F	63	20°C; 2,5 mA/cm ² , 8 F	63
2	44	50°C; 2,5 mA/cm ² , 8,5 F			54
3	36	50°C; 2,5 mA/cm ² , 8,5 F			66
4	30	50°C; 2,5 mA/cm ² , 8,5 F	42	45°C; 2,5 mA/cm ² , 8 F	43
5	18	50°C; 2,5 mA/cm ² , 8,5 F	43	20°C; 5 mA/cm ² , 8 F	
6			60	45°C; 2,5 mA/cm ² , 8 F	

Tabelle 4: Abhängigkeit der Ausbeute von der Durchflussgeschwindigkeit; Umsetzung in der Durchflusszelle (dotierte Anode) (CH1 zu DC1); 60 mA, 8 F, 20°C

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

Tabelle 5: Abhängigkeit der Ausbeute vom Alkali (1 M = 1 mol/l) und vom Lösungsmittel (Verhältnis bezogen auf das Volumen), Umsetzung im Batchverfahren mit dotierter Anode, CH1 zu DC1

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

*t*BuOH = *tert.* Butanol, PE = Petrolether, DMSO = Dimethylsulfoxid, *t*AmylOH = *tert.* Amylalkohol (2-Methyl-2-butanol); 30 mA, 8 F, 20°C

Tabelle 6: Umsetzung von Alkylcycloalkanonen (CO) zu Alkandicarbonsäuren (CD); Umsetzung im Batch-Verfahren mit dotierter Anode

Entry	Ausbeute [%]	Temperatur; Stromdichte, Ladungsmenge
7	61	20°C; 2,5 mA/cm ² , 6 F
8	66	20°C; 2,5 mA/cm ² , 6 F
9	64	40°C; 2,5 mA/cm ² , 6 F

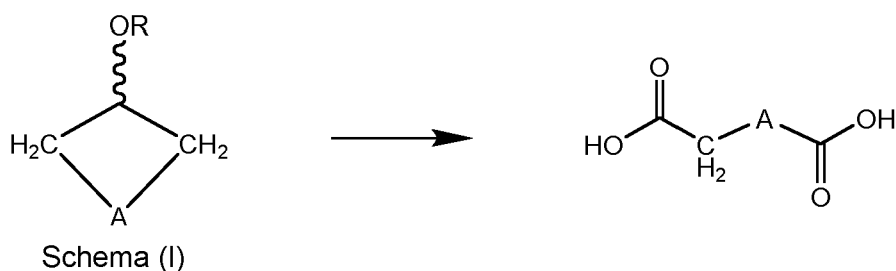
Cyclooctanol-Essigsäureester wurde im Batch-Verfahren an der dotierten Anode bei 20°C, 5 mA/cm² und 8 F in 30% Ausbeute zur Octandisäure (DC6) umgesetzt.

Patentansprüche

- Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkandicarbonsäuren durch ringöffnende Oxidation in wässriger alkalischer Lösung **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation an einer mit Elementen der 5. und/oder 6. Hauptgruppe dotierten Ni(O)OH Schaumelektrode durchgeführt wird,

wobei die Ni(O)OH Schaumelektrode 2 bis 10 Gew.-% Phosphor aufweist, hierbei wird Phosphor als Element betrachtet und auf die Metallmasse der Elektrode bezogen,

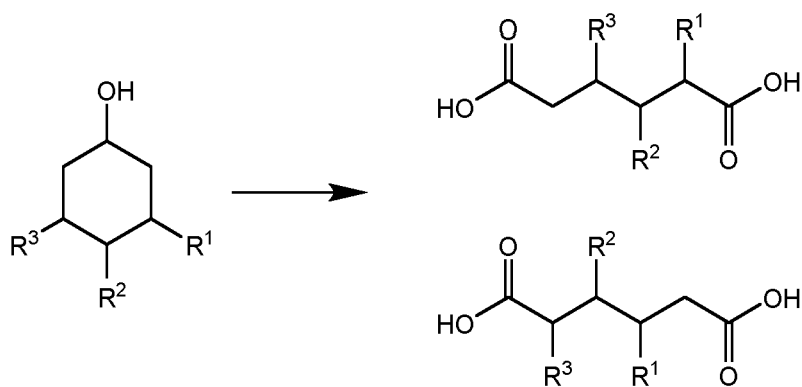
gemäß Schema (I)



15

wobei eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt, entsprechend ist R vorhanden oder nicht, wobei R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, wobei alle Ringkohlenstoffe von A im cyclischen Edukt des Schemas (I) mindestens einen Wasserstoffsubstituenten tragen.

- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ni(O)OH Schaumelektrode 3 bis 9 Gew.-% und bevorzugt 4 bis 9 Gew.-% aufweist, hierbei wird Phosphor als Element betrachtet und auf die Metallmasse der Elektrode bezogen.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ni(O)OH Schaumelektrode mehrere Millimeter dick ist, bevorzugt mehr als 3 mm, mehr bevorzugt mehr als 5 mm und insbesondere bevorzugt gleich oder dicker als 6 mm.
- 30
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ni(O)OH Schaumelektrode als Metall mindestens zu 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90, 95, 98, 99 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 99,9, insbesondere bevorzugt mindestens 99,99 Gew.-% Nickel enthält.
- 35
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung bedeutet, dass bis zu 30 Vol.-% eines Cosolvenzes in der Lösung vorhanden sein können.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkalische Zusatz der wässrigen Lösung Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid ist, bevorzugt liegen keine weiteren Anionen der Basen vor.
- 40
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration des alkalischen Zusatzes beträgt 0,5 bis 2 mol/l bezogen auf die wässrige alkalische Lösung, bevorzugt 0,8 bis 1,5 mol/l und insbesondere bevorzugt 1 mol/l mit einer möglichen Abweichung von bis zu 10%, bevorzugt einer Abweichung von bis zu 5% der Molarität.
- 45
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Cycloalkanole, also ist in Schema (I) R = Wasserstoff und eine Einfachbindung, 0,06 bis 0,5 mol/l, bevorzugt 0,08 bis 0,3 und insbesondere bevorzugt 0,09 bis 0,11 mol/l beträgt.
- 50
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren gemäß



durchgeführt wird,

wobei R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, linear oder verzweigt, wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 ein Alkylrest ist, wobei mehr bevorzugt nur einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und besonders bevorzugt sind die Reste R^1 und R^3 Wasserstoff und R^2 ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die applizierte Gesamtelektronenmenge 8 bis 10 F beträgt, mehr bevorzugt 8,5 bis 9 F, wobei F für die Einheit Faraday steht.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mit einer Stromdichte von 2 bis 10 mA/cm², mehr bevorzugt 2,5 bis 7,5 mA/cm² und insbesondere bevorzugt 3,3 bis 6 mA/cm² ausgeführt, die Flächenangabe bezieht sich auf die geometrische Fläche ohne Berücksichtigung der inneren Oberfläche des Schaumes.

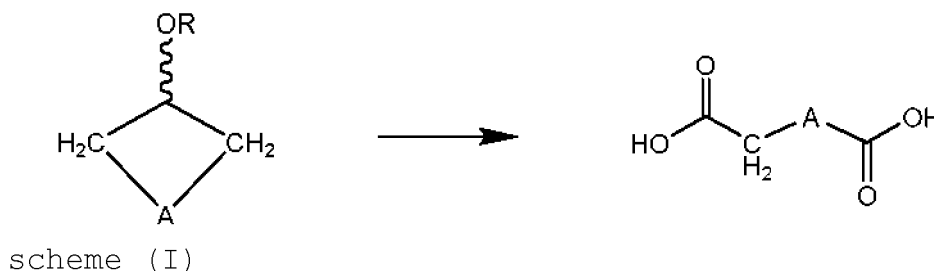
12. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse in einer Batch-Elektrolysezelle oder in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle durchgeführt wird, bevorzugt in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** als Kathodenmaterial Edelstahl, Platin oder Nickel oder eine Mischung eingesetzt wird.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse bei Temperaturen von 20 - 70°C, bevorzugt von 30 - 60°C, mehr bevorzugt von 35 - 50°C durchgeführt wird.

Claims

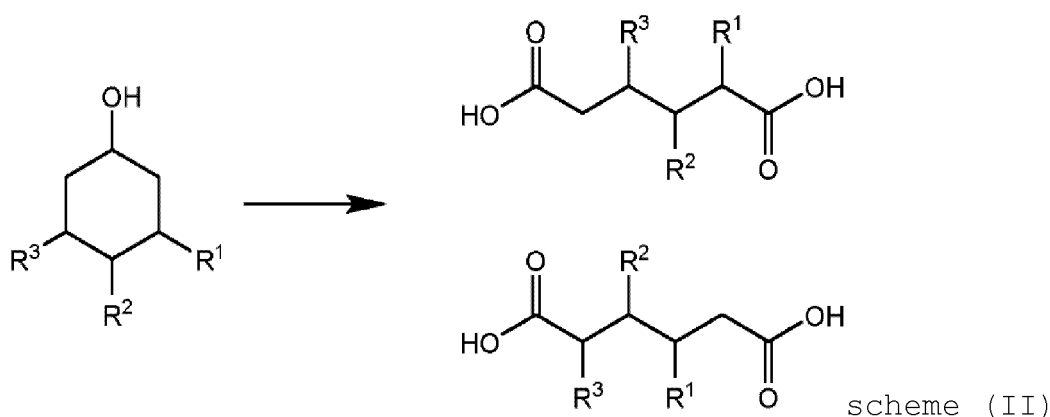
1. Method for the electrochemical preparation of alkanedicarboxylic acids by ring-opening oxidation in aqueous alkaline solution, **characterized in that** the oxidation is carried out at a Ni(O)OH foam electrode doped with elements of main group 5 and/or 6, wherein the Ni(O)OH foam electrode comprises 2 to 10% by weight phosphorus, phosphorus here being considered as an element, and based on the metal mass of the electrode, according to scheme (I)



where represents a single or double bond, R accordingly being present or not, where R is hydrogen or an acyl radical, wherein the acyl radical is the radical of an aliphatic monocarboxylic

acid having 2 to 8 carbon atoms and where A is a hydrocarbon having 4 to 30 carbon atoms, in which all ring carbons of A in the cyclic reactant of scheme (I) bear at least one hydrogen substituent.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the Ni(O)OH foam electrode comprises 3 to 9% by weight and preferably 4 to 9% by weight, phosphorus here being considered as an element and based on the metal mass of the electrode.
3. Method according to Claims 1 to 2, **characterized in that** the Ni(O)OH foam electrode is two or more millimetres thick, preferably more than 3 mm, more preferably more than 5 mm and especially preferably equal to or thicker than 6 mm.
4. Method according to at least one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the Ni(O)OH foam electrode comprises nickel as metal to an extent of at least 80% by weight, preferably at least 90, 95, 98, 99% by weight, more preferably at least 99.9, especially preferably at least 99.99% by weight.
5. Method according to at least one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the aqueous solution signifies that up to 30% by volume of a cosolvent may be present in the solution.
6. Method according to at least one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the alkaline additive to the aqueous solution is lithium hydroxide, sodium hydroxide or potassium hydroxide, preferably no further anions of the bases are present.
7. Method according to at least one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the concentration of the alkaline additive is 0.5 to 2 mol/l, based on the aqueous alkaline solution, preferably 0.8 to 1.5 mol/l and particularly preferably 1 mol/l with a possible deviation of up to 10%, preferably a deviation of up to 5% in the molarity.
8. Method according to at least one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the concentration of the cycloalkanols, i.e. R = hydrogen and  is a single bond in scheme (I), is 0.06 to 0.5 mol/l, preferably 0.08 to 0.3 and particularly preferably 0.09 to 0.11 mol/l.
9. Method according to at least one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the method according to



is carried out,

where R¹, R², R³ are the same or different, hydrogen or alkyl radical having 1 to 8 carbon atoms, preferably 1 to 5 carbon atoms, linear or branched, wherein at least one of the radicals R¹, R², R³ is an alkyl radical, wherein more preferably only one of the radicals R¹, R², R³ is an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms and particularly preferably the radicals R¹ and R³ are hydrogen and R² is an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms.

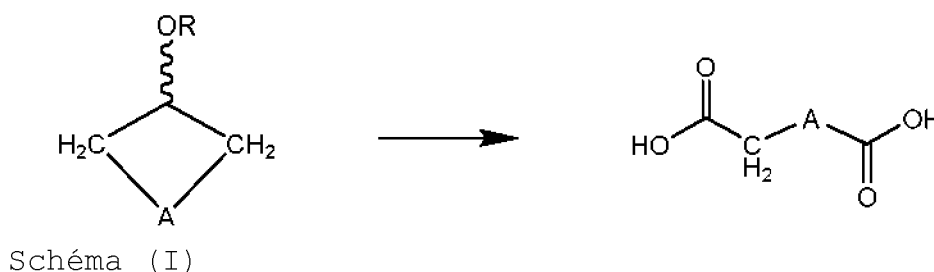
10. Method according to Claim 9, wherein the total amount of electrons applied is 8 to 10 F, more preferably 8.5 to 9 F, where F is the Faraday unit.
11. Method according to at least one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the method is carried out at a current density of 2 to 10 mA/cm², more preferably 2.5 to 7.5 mA/cm² and especially preferably 3.3 to 6 mA/cm², the area

referring to the geometric area without consideration of the inner surface area of the foam.

12. Method according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the electrolysis is carried out in a batch electrolytic cell or in a continuous flow electrolytic cell, preferably in a continuous flow electrolytic cell.
13. Method according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the cathode material used is stainless steel, platinum or nickel or a mixture.
14. Method according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the electrolysis is carried out at temperatures of 20 - 70°C, preferably 30 - 60°C, more preferably 35 - 50°C.

Revendications

1. Procédé pour la préparation électrochimique d'acides alcanedicarboxyliques par oxydation avec ouverture de cycle en solution alcaline aqueuse, **caractérisé en ce que** l'oxydation est effectuée sur une électrode en mousse de Ni(O)OH dopée par des éléments du 5e et/ou 6e groupe principal, l'électrode en mousse de Ni(O)OH présentant 2 à 10% en poids de phosphore, le phosphore étant pris comme élément et se rapportant à la masse métallique de l'électrode, selon le schéma (I)



dans lequel représente une simple ou une double liaison, R étant de manière correspondante présent ou non,

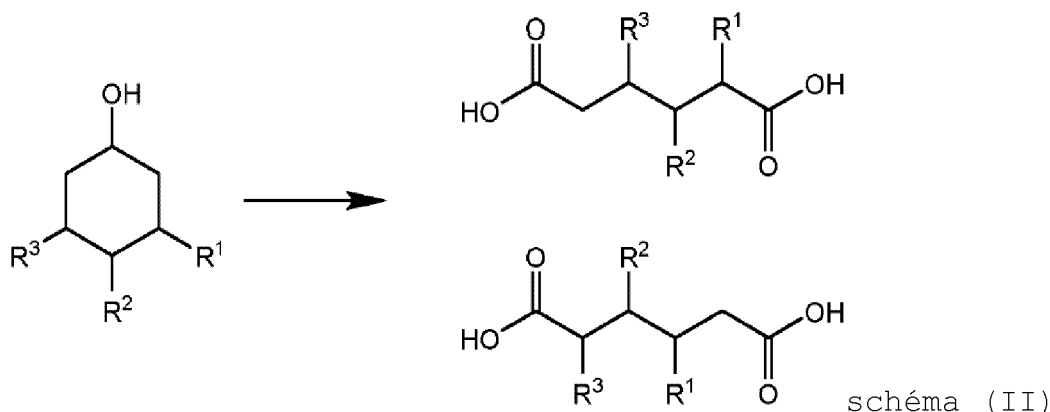
R représentant hydrogène ou un radical acyle, le radical acyle étant le radical d'un acide monocarboxylique aliphatique comprenant 2 à 8 atomes de carbone et A représentant un hydrocarbure comprenant 4 à 30 atomes de carbone, tous les carbones de cycle de A dans le produit de départ cyclique du schéma (I) portant au moins un substituant hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'électrode en mousse de Ni(O)OH présente 3 à 9% en poids et de préférence 4 à 9% en poids, le phosphore étant pris comme élément et se rapportant à la masse métallique de l'électrode.
3. Procédé selon la revendication 1 à 2, **caractérisé en ce que** l'électrode en mousse de Ni(O)OH présente une épaisseur de plusieurs millimètres, de préférence de plus de 3 mm, plus préférablement de plus de 5 mm et en particulier de préférence une épaisseur de 6 mm ou plus.
4. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'électrode en mousse de Ni(O)OH contient, comme métal, au moins 80% en poids, de préférence 90, 95, 98, 99% en poids, plus préférablement au moins 99,9, en particulier de préférence 99,99% en poids de nickel.
5. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse signifie que jusqu'à 30% en volume d'un cosolvant peuvent être présents dans la solution.
6. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'ajout alcalin de la solution aqueuse est l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, d'autres anions des bases n'étant de préférence pas présents.
7. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la concentration de l'ajout alcalin

est de 0,5 à 2 moles/l par rapport à la solution alcaline aqueuse, de préférence 0,8 à 1,5 mole/l et en particulier de préférence 1 mole/l avec un écart possible de jusqu'à 10%, de préférence avec un écart de jusqu'à 5% de la molarité.

8. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la concentration en cycloalcanols, c'est-à-dire que dans le schéma (I) R = hydrogène et représente une simple liaison, est de 0,06 à 0,5 mole/l, de préférence de 0,08 à 0,3 et en particulier de préférence 0,09 à 0,11 mole/l.

9. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le procédé est effectué selon



, ou R¹, R², R³ sont identiques ou différents et représentent hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 8 atomes de carbone, de préférence 1 à 5 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, au moins l'un des radicaux R¹, R², R³ représentant un radical alkyle, plus préférablement seul l'un des radicaux R¹, R², R³ représentant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone et de manière particulièrement préférée les radicaux R¹ et R³ représentant hydrogène et R² représentant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

10. Procédé selon la revendication 9, la quantité appliquée totale d'électrons étant de 8 à 10 F, plus préférablement de 8,5 à 9 F, F représentant l'unité Faraday.

11. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le procédé est réalisé à une densité de courant de 2 à 10 mA/cm², plus préférablement de 2,5 à 7,5 mA/cm² et en particulier de préférence de 3,3 à 6 mA/cm², l'indication de surface se rapportant à la surface géométrique sans prendre en compte la surface interne de la mousse.

12. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyse est effectuée dans une cellule d'électrolyse par lots ou dans une cellule d'électrolyse à écoulement continu, de préférence dans une cellule d'électrolyse à écoulement continu.

13. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** de l'acier inoxydable, du platine ou du nickel ou un mélange est utilisé comme matériau de la cathode.

14. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyse est effectuée à des températures de 20 - 70°C, de préférence de 30 - 60°C, plus préférablement de 35 - 50°C.

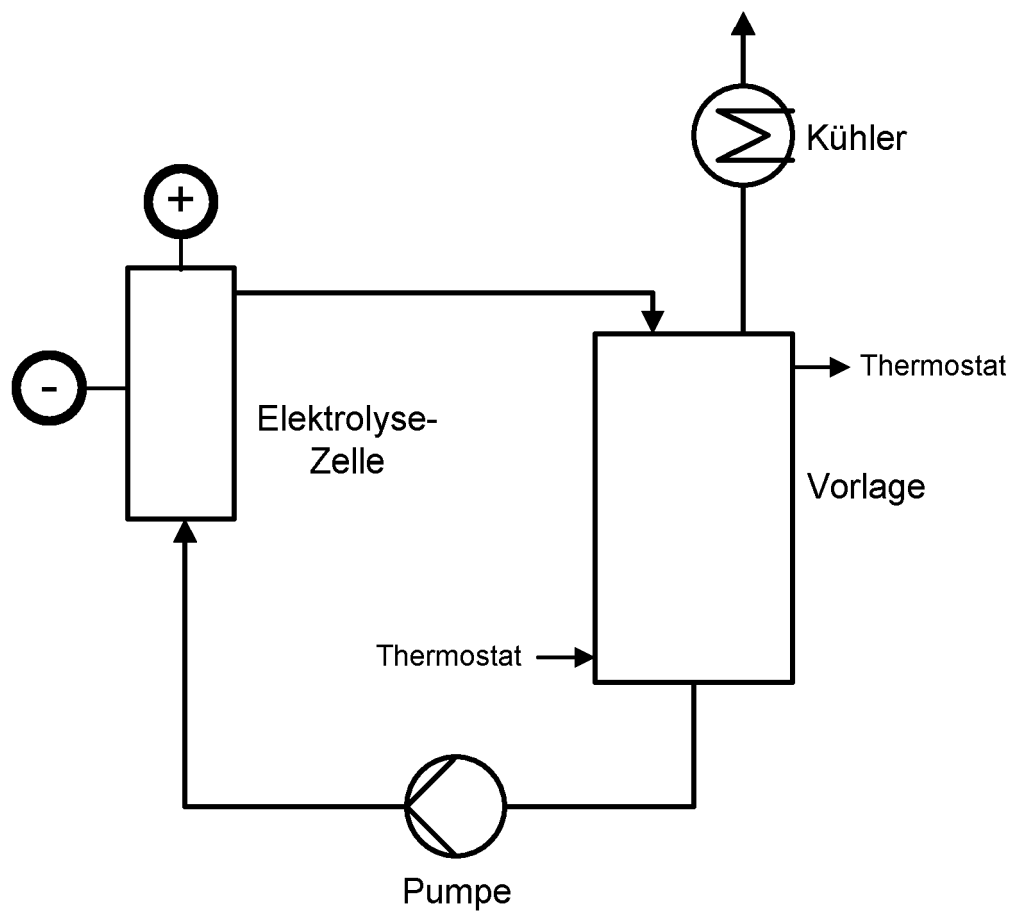


Fig 1:

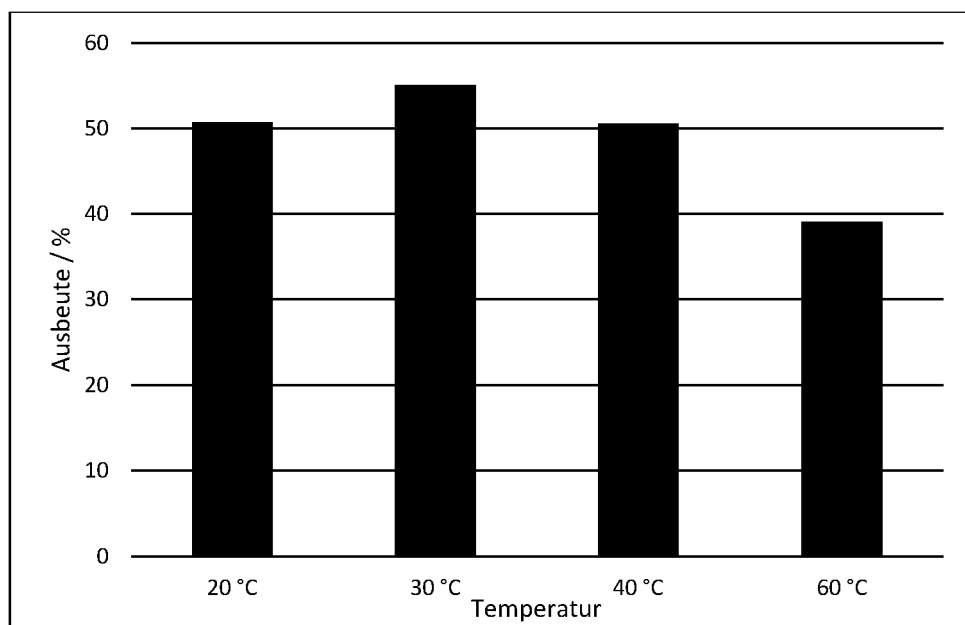


Fig 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2907898 A1 [0006]
- US 20150225861 A1 [0006]
- CN 109837555 A [0008]
- CN 111229267 A [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **JOHANNES KAULEN ; HANS-JÜRGEN SCHÄFER.** *Tetrahedron*, 1982, vol. 38 (22), 3299-3308 [0002]
- **HANS-JÜRGEN SCHÄFER.** *Topics in Current Chemistry*, 1987, vol. 142, 101-129 [0002]
- **JOHANNES KAULEN.** Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode. Anwendung zur selektiven Oxidation von Hydroxysteroiden. *Dissertation Universität Münster*, 1981 [0003]
- **B.V. LYALIN ; V.A. PETROSYAN.** *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, vol. 46 (11), 1199-1214 [0004]
- Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis. *Russian Chemical Bulletin*, März 2004, vol. 53 (3), 688-692 [0005]
- **SCHMITT et al.** *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, vol. 11, 473-480 [0007]