

**Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkandicarbonsäuren
durch ringöffnende Oxidation mittels einer dotierten Ni(O)OH
Schaumelektrode**

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.

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).

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

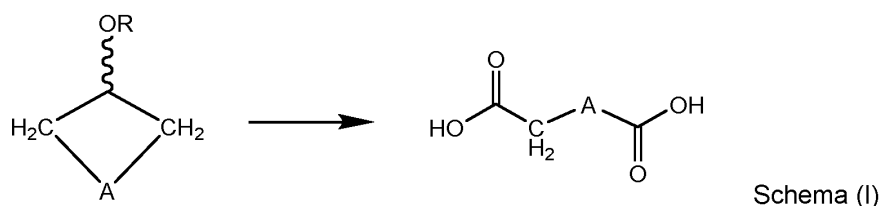
Vorteil dieses Verfahrens gegenüber chemischen Oxidationsverfahren ist die Vermeidung des Einsatzes von chemischen Oxidationsmitteln wie z.B. Salpetersäure.

Ein weiterer Vorteil ist die hohe Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens.

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.

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.

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



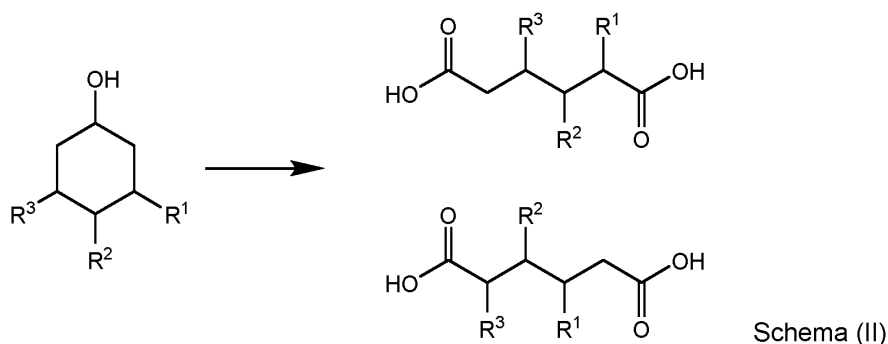
wobei eine Einfach- oder Doppelbindung darstellt, entsprechend ist R vorhanden oder nicht,

wobei R Wasserstoff oder ein Acylrest ist, wobei der Acylrest der Rest einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein Acetyl ist, und

wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 30 Kohlenstoffen 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.

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

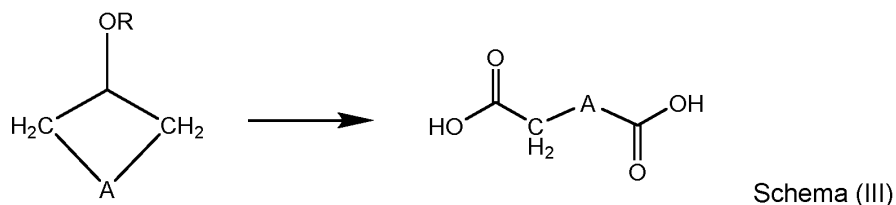
4



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.

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.

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

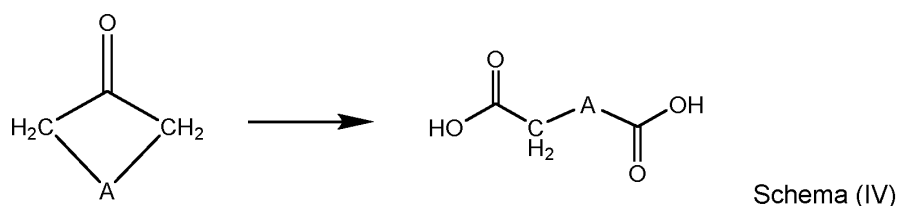


wobei der Acylrest ein Acetyl ist, und

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

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

5



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

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

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.

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%20Strassb%20Vorlage.pdf verwiesen.

Bevorzugt weist die Ni(O)OH Schaumelektrode eine Dotierung ausgewählt aus Phosphor, Arsen, Selen und Schwefel, mehr bevorzugt aus Phosphor auf.

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

Bevorzugt weist die Ni(O)OH Schaumelektrode 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% und mehr bevorzugt 4 bis 9 Gew.-% Dotierung auf.

Bevorzugt weist die Ni(O)OH Schaumelektrode 2 bis 10 Gew.-% Phosphor, bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% und mehr bevorzugt 4 bis 9 Gew.-% auf, hierbei wird Phosphor als Element betrachtet und auf die Metallmasse der Elektrode bezogen.

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

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.

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.

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

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.

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

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.

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

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

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.

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.

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.

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.

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

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

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.

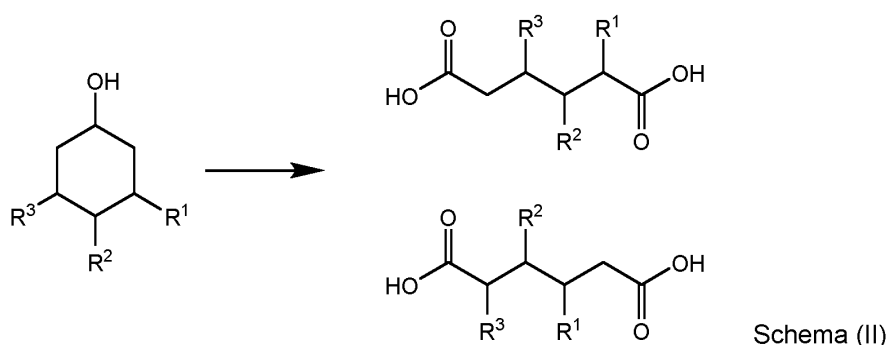
Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich zum Beispiel in einer Batch-Elektrolysezelle oder kontinuierlich in einer durchströmbaren Elektrolysezelle erfolgen, bevorzugt in einer kontinuierlich durchströmten Elektrolysezelle.

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

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.

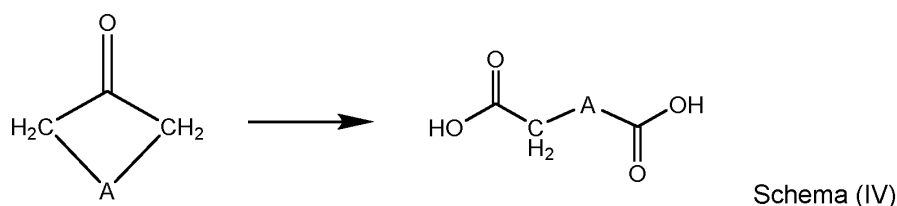
Weiter bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten Ni(O)OH-Schaumelektrode durchgeführt, wobei die Konzentration an Alkali 0,8 bis 1,5 mol/l beträgt und die Stromdichte von 2 bis 10 mA/cm² beträgt.

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



wobei R¹, R², R³ 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 R¹, R², R³ ein Alkylrest ist, wobei mehr bevorzugt nur einer der Reste R¹, R², R³ ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und besonders bevorzugt sind die Reste R¹ und R³ Wasserstoff und R² ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

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



wobei A ein Kohlenwasserstoff mit 4 bis 9 Kohlenstoffen 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.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mehr bevorzugt unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten Ni(O)OH-Schaumelektrode in einer Durchflusszelle 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.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt unter Verwendung einer mit Phosphor dotierten Ni(O)OH-Schaumelektrode in einer Durchflusszelle 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.

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

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 30mm) 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.

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

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

Die Ausbildung der Ni(O)OH-Schicht der Anoden wurde in 280 ml einer Lösung aus 0,1 mol/l NiSO₄ * 6H₂O, 0,1 mol/l NaOAc * 3H₂O, 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

Zur Elektrooxidation wurde die Reaktionszelle mit Wasser sowie darin gelöstem Natriumhydroxid (1 mol/l) und der zu oxidierenden Substanz (Edukt nach Schema (I)) befüllt (25ml). 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.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung quantitativ (mit Nachspülen mittels VE-Wasser und Dichlormethan (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

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.

Die Reaktionslösungen waren wie im Batch-Verfahren ausgeführt.

Die Aufarbeitung wurde wie im Batch-Verfahren durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

^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.

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)

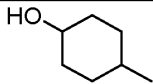
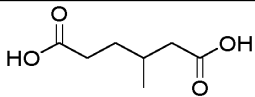
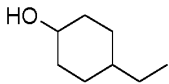
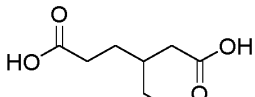
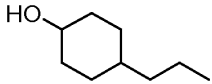
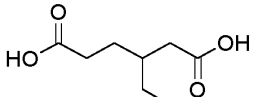
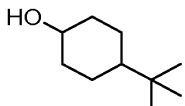
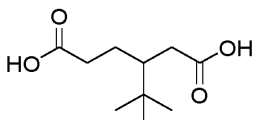
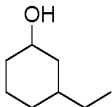
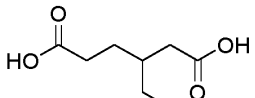
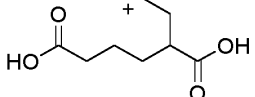
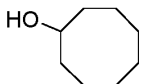
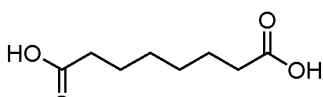
entry	Alkylcycloalkanol (CH)	Alkandicarbonsäuren (DC)
1	 CH1	 DC1
2	 CH2	 DC2
3	 CH3	 DC3
4	 CH4	 DC4
5	 CH5	  DC5
6	 CH6	 DC6

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

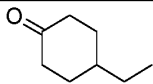
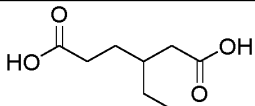
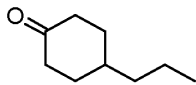
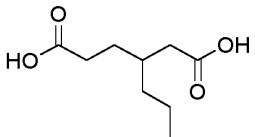
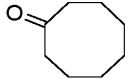
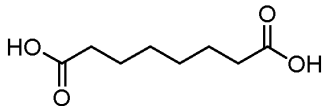
entry	Alkylcycloalkanone (CO)	Alkandicarbonsäuren (DC)
7	 CO1	 DC2
8	 CO2	 DC3
9	 CO3	 DC6

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	dotierte Anode	
	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.