



(10) **DE 10 2013 211 744 A1** 2014.12.24

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 211 744.2**

(22) Anmeldetag: **21.06.2013**

(43) Offenlegungstag: **24.12.2014**

(51) Int Cl.: **C25B 3/10 (2006.01)**

**C25B 11/04 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Evonik Industries AG, 45128 Essen, DE**

(72) Erfinder:

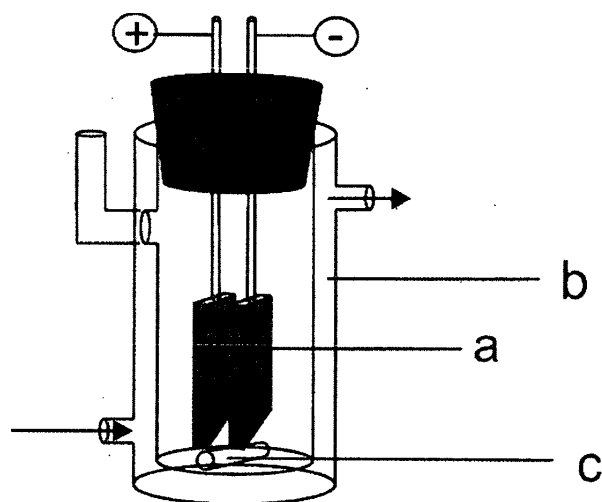
**Dyballa, Katrin Marie, Dr., 45657 Recklinghausen, DE; Franke, Robert, Prof. Dr., 45772 Marl, DE; Fridag, Dirk, 45721 Haltern am See, DE; Waldvogel, Siegfried R., Prof. Dr., 55435 Gau-Algesheim, DE; Mentzi, Stamo, 55116 Mainz, DE; Christiansen, Andrea, Dr., 89231 Neu-Ulm, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Biphenolen unter Verwendung einer Glaskohlenstoffanode**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Biphenolen. Hierbei werden unter Verwendung einer Glaskohlenstoffanode zwei gleiche Phenolmoleküle elektrochemisch zu einem symmetrischen Biphenol gekuppelt.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Biphenolen. Hierbei werden unter Verwendung einer Glaskohlenstoffanode zwei gleiche Phenolmoleküle elektrochemisch zu einem symmetrischen Biphenol gekuppelt.

**[0002]** Symmetrische Biphenole sind für industrielle Anwendungen von großem Interesse (vgl. WO 2005/042547). Diese finden vor allem als Ligandkomponenten für Katalysatoren Anwendung. Dabei kann das Biphenol beispielsweise als Ligandbaustein in der enantioselektiven Katalyse verwendet werden (vgl. Y. Chen, S. Yekta, A. K. Yudin, Chem. Rev. 2003, 103, 3155–3211; J. M. Brunel Chem. Rev. 2005, 105, 857–898; S. Kobayashi, Y. Mori, J. S. Fossey, Chem. Rev. 2011, 11, 2626–2704).

**[0003]** Elektrochemische Verfahren zur Kupplung von aromatischen Systemen wurden bereits an verschiedenen Anodenmaterialien beschrieben:

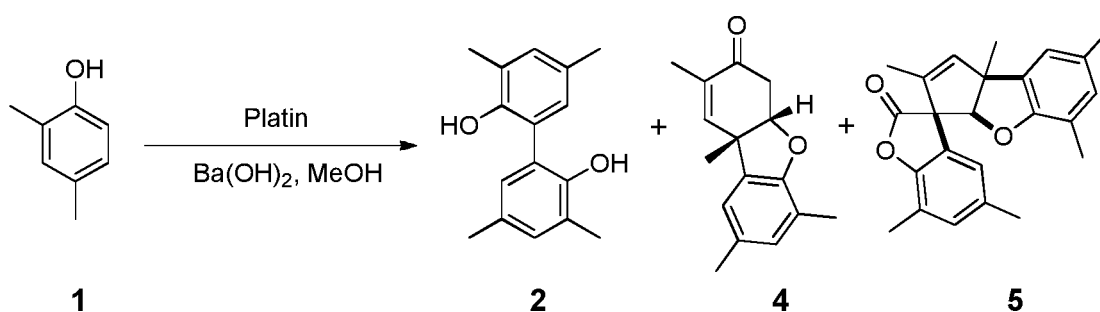
- 1.) Pt (WO 2005/075709 A2)
- 2.)  $\text{PbO}_2$  (A. Nilsson, A. Ronlan, V. D. Parker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 2337–2345; J. Grimshaw, Oxidation of Aromatic Rings In: Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 2000.)
- 3.) Bor-dotiertem Diamant (BDD) (WO 2006/077204 A2, WO 2010/139687)
- 4.) Graphit (WO 2005/075709 A2, WO 2010/023258 A1)

**[0004]** Bei der Verwendung von Pt als Anodenmaterial wurden neben dem Edukt Bariumhydroxid und Methanol zugesetzt. Die Darstellung des symmetrischen 3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphenol wurde ebenfalls als Nebenprodukt in dieser Reaktion unter Verwendung von  $\text{PbO}_2$  als Anodenmaterial erzielt. Der Elektrolyt bestand aus Edukt und Schwefelsäure. Bei der Verwendung von BDD und Graphit als Anodenmaterial besteht der eingesetzte Elektrolyt aus Edukt, hochfluorierten Alkoholen (z.B. 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol) oder fluorierten Carbonsäuren (z.B. Trifluoressigsäure) als Additive sowie verschiedenen Leitsalzen (z.B. Methyltriethylammoniummethylsulfat).

**[0005]** Die bisher im Stand der Technik verwendeten Anodenmaterialien weisen einige Nachteile auf, die im Folgenden näher erläutert werden.

## 1. Einsatz von Platin (Pt) als Anodenmaterial

**[0006]** Nachteil dieses Verfahrens ist die Selektivität. Es entstand neben dem gewünschten Produkt 3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphenol 2 (lediglich 3%) hauptsächlich das Pummerer Keton 4 und die pentacyclische Verbindung 5 (bzw. dessen Vorläufers). Zusätzlich führt die Verwendung von Platin zu hohen Anschaffungskosten.



Reaktionsbedingungen:

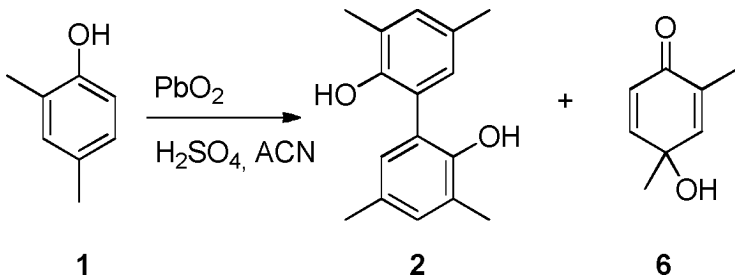
Temperatur: 20 °C

Stromdichte: 12,5 mA/cm<sup>2</sup>

Ladungsmenge 1,7 F/mol

2. Einsatz von Bleidioxid ( $\text{PbO}_2$ ) als Anodenmaterial

**[0007]** Neben dem ortho,ortho-Kupplungsprodukt 2 wurde auch die Hydroxylierung des 2,4-Dimethylphenols 1 zum entsprechenden Cyclohexa-2,5-dienon 6 festgestellt. Cyclohexa-2,5-dienon 6 ist mit 34 % Ausbeute das Hauptprodukt der Reaktion. Die eingesetzte Bleidioxid-Elektrode muss mittels anodische Abscheidung von Bleidioxid an Kohlenstoffplatten aufwändig hergestellt werden. Zusätzlich kommt es zum Austrag von toxischen Bleisalzen.



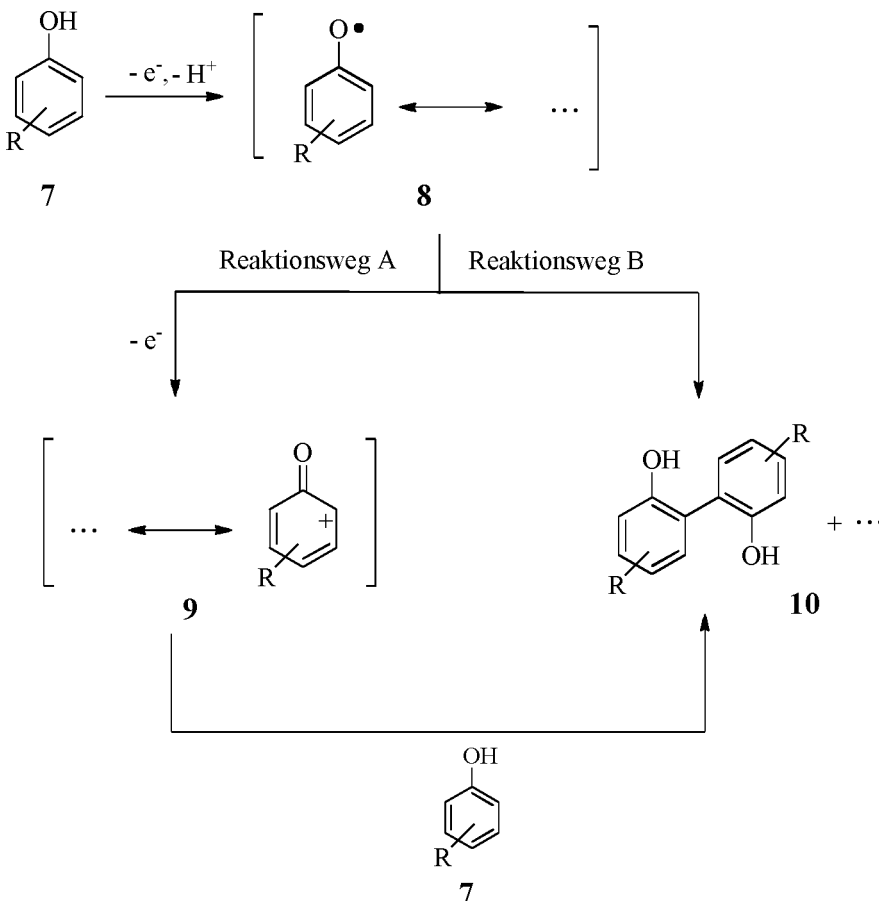
### 3. Einsatz von Bor-dotiertem Diamant (BDD) als Anodenmaterial

**[0008]** Die Anwendung von BDD als Anodenmaterial im Hinblick auf ein technisches Hochskalieren dieser Reaktion ist nur schwer möglich, da BDD bzw. dessen Trägermaterial im organischen Milieu sehr stark zur Korrosion neigt. Zusätzlich müssen spezielle Zellgeometrien verwendet werden, da die BDD-Elektroden nur einseitig beschichtet sind. Dies wäre ebenfalls für eine Hochskalierung dieser Reaktion hinderlich, da keine bipolare Elektrodenanordnung, in welcher eine große Anodenflächen auf kleinem Raum untergebracht wird, verwendet werden kann.

### 4. Einsatz von Graphit als Anodenmaterial

**[0009]** Graphit ist ein poröses Anodenmaterial, welches zu Korrosion bzw. zum starken Ablättern der Elektrodenoberfläche neigt. (N. E. Sorokina, I. V. Nikol'skaya, S. G. Ionov, V. V. Avdeev, Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2005, 54, 1749–1767; H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour, A. B. Bachir, Electrochim. Acta 1986, 31, 2580–2587.) Weiterhin ist die Reinigung dieser Elektroden sehr schwierig, da sich Beläge von der Elektrodenoberfläche nur sehr schwer lösen lassen, oder unter mechanischem Abrieb der Elektrodenoberfläche entfernt werden müssen. Oftmals kommt es zu Anlagerungen verschiedener Phenol-Derivate sowie Überoxidationsprodukte (P. Krawczyk, J. M. Skowronski, Electrochim. Acta 2012, 79, 202–209.).

#### Anodische Reaktionsverläufe



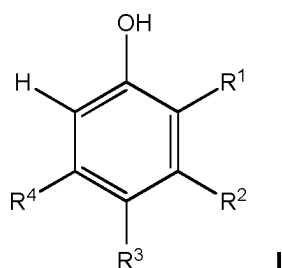
**[0010]** Das eingesetzte Phenol 7 wird zunächst an der Anode zum Radikalkation oxidiert und es wird ein Proton zügig abgespalten, so dass sich ein Phenoxyradikal 8 bildet, welches mesomeriestabilisiert ist. Ausgehend vom dem Phenoxyradikal 8 sind nun zwei Reaktionswege theoretisch möglich. Der Reaktionsweg A führt über ein Kation 9, wohingegen der Reaktionsweg B direkt zu dem gewünschten Biphenol 10 führt. In beiden Fällen fallen neben dem gewünschten Produkt auch noch Nebenprodukte an.

**[0011]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin ein Verfahren bereitzustellen, welches die zuvor im Zusammenhang mit dem Stand der Technik dargelegten Nachteile nicht aufweist.

**[0012]** Mit dem Verfahren soll das Edukt möglichst selektiv unter effizienter Stromnutzung zur direkten ortho, ortho-Kupplung gebracht werden, so dass das entsprechende Biphenol als Hauptprodukt der Reaktion anfällt.

**[0013]** Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Biphenolen umfassend die Verfahrensschritte:

a) Zugabe eines Phenols der allgemeinen Formel I in ein Reaktionsgefäß:

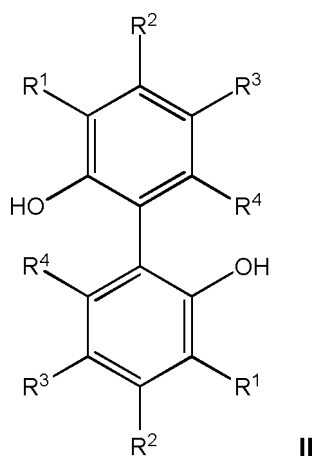


wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -Cl,

b) Zugabe eines Elektrolyten in das Reaktionsgefäß,

c) Einbringen einer Glaskohlenstoffanode und einer Kathode in die Reaktionslösung im Reaktionsgefäß,

d) Anlegen von Spannung an die beiden Elektroden, so dass zwei Moleküle I elektrochemisch zu einem Biphenol der allgemeinen Formel II gekuppelt werden:



wobei die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> der Definition aus dem Verfahrensschritt a) entsprechen.

**[0014]** Der (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-Rest kann hierbei verzweigt oder auch unverzweigt sein.

**[0015]** Die Verfahrensschritte a) bis c) können hierbei in beliebiger Reihenfolge erfolgen.

**[0016]** In einer Variante des Verfahrens sind R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl.

**[0017]** In einer Variante des Verfahrens steht R<sup>1</sup> für -CH<sub>3</sub>.

**[0018]** In einer Variante des Verfahrens steht R<sup>3</sup> für -CH<sub>3</sub>.

- [0019]** In einer Variante des Verfahrens steht  $R^2$  für -H.
- [0020]** In einer Variante des Verfahrens steht  $R^4$  für -H.
- [0021]** In einer Variante des Verfahrens handelt es sich bei der Kathode um eine Glaskohlenstoffkathode.
- [0022]** In einer Variante des Verfahrens ist die Reaktionslösung frei von fluorhaltigen Verbindungen.
- [0023]** In einer Variante des Verfahrens ist die Reaktionslösung frei von Leitsalzen.
- [0024]** In einer Variante des Verfahrens ist die Reaktionslösung frei von Ammoniumsalzen.
- [0025]** In einer Variante des Verfahrens umfasst der Elektrolyt Methansulfonsäure.
- [0026]** In einer Variante des Verfahrens umfasst der Elektrolyt Essigsäure.
- [0027]** In einer Variante des Verfahrens umfasst dieses den zusätzlichen Verfahrensschritt:  
b<sup>4</sup>) Zugabe von Wasser in das Reaktionsgefäß.
- [0028]** In einer Variante des Verfahrens umfasst dieses den zusätzlichen Verfahrensschritt:  
b<sup>4</sup>) Zugabe von Methanol in das Reaktionsgefäß.
- [0029]** Ein wichtiger Parameter für diese Elektrolyse ist das Anodenmaterial. Glaskohlenstoff wird als dimensionsstabiles Anodenmaterial eingesetzt. Glaskohlenstoff weist neben seinen chemischen Vorteilen (T. Durkic, A. Peric, M. Lausevic, A. Dekanski, O. Neskovic, M. Veljkovic, Z. Lausevic, Carbon 1997, 35, 1567–1572; G. M. Jenkins, K. Kawamura, Nature 1971, 231, 175–176; E. Fitzer, Angew. Chem. 1980, 92, 375–386; B. O'Malley, I. Snook, Phys. Rev. B 1998, 57, 148–157) weitere Vorzüge auf: Einerseits ist die Verfügbarkeit von Glaskohlenstoff sehr gut, andererseits ist die Handhabung der Elektroden sehr einfach, so sind diese einfach zu reinigen und zeigen keine Belagsbildung. Glaskohlenstoff stellt somit einen großen prozesstechnischen Vorteil dar. Ein Verfahren kann, ohne dass die Elektroden gereinigt oder ausgewechselt werden müssen, viel länger betrieben werden.
- [0030]** Die Verwendung von Glaskohlenstoff als Anodenmaterial weist einige weitere Vorzüge im Vergleich zu den anderen getesteten Anodenmaterialien, wie Pt,  $PbO_2$ , BDD oder Graphit, auf, die bisher als Stand der Technik bekannt sind. Glaskohlenstoff ist sowohl chemisch als auch thermisch äußerst beständig, sowie undurchlässig für Gase und Lösungen. Darüber hinaus ist es weitaus günstiger als die bislang gewählten Anodenmaterialien BDD oder Pt.
- [0031]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Phenole selektiv unter effizienter Stromnutzung zur direkten ortho,ortho-Kupplung gebracht werden. Reagenzabfälle werden vermieden, die Menge gebildeter Nebenprodukte ist gering und leicht zu entfernen. Die Reaktion benötigt außer Strom, den Kupplungspartnern und Additive, wie beispielsweise Säuren, keine weiteren Reagenzien. Somit wird die Erzeugung großer Mengen von Abfällen vermieden. Des Weiteren kann auf den Einsatz teurer Katalysatoren sowie hochfunktionalisierter Edukte verzichtet werden. Die möglichen Additive sind günstig, leicht verfügbar und ökologisch unbedenklich. Nicht umgesetztes Edukt kann destillativ zurückgewonnen und für weitere Elektrolysen verwendet werden.
- [0032]** Zur Darstellung des Biphenols wurden unterschiedliche Säuren als Elektrolyten getestet. Methansulfonsäure und Essigsäure sind dabei die Säuren, die die beste Ausbeute und Selektivität an dem gewünschten symmetrischen Biphenol erzielten. Zusätzlich kann der Reaktionslösung Wasser zugesetzt werden, um eine gute Klemmspannung zu erreichen. Der Einsatz von Wasser und den Säuren als starker Elektrolyt führt dazu, dass die Aufarbeitung des Elektrolyten vereinfacht wird. Es ist kein Leitsalz notwendig. Der Elektrolyt muss nur noch destillativ aufgearbeitet werden. Das ist ein enormer prozesstechnischer Vorteil, da in den bislang bekannten Vorschriften zur elektrochemischen Darstellung von Biphenolen der Elektrolyt nach der Elektrolyse zunächst mit Wasser extrahiert wurde. Dadurch wurde das eingesetzte Leitsalz entfernt. Erst anschließendes säulenchromatographisches Aufreinigen der organischen Phase führt zum gewünschten Produkt. Darüber hinaus kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren auf fluorhaltige Verbindungen verzichtet werden.
- [0033]** Beispielsweise wurde die elektrochemische Kupplung von 2,4-Dimethylphenol zum 3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphenol an verschiedenen Anodenmaterialien durchgeführt. Jedoch wurden bislang teure sowie ökologisch bedenkliche Additive und Anodenmaterialien eingesetzt. Der Einsatz geeigneter Säurekombinationen

als Elektrolyt, wie beispielsweise Methansulfonsäure und Essigsäure, steigert nochmals die Selektivität der Reaktion. Die bislang eingesetzten perfluorierten Additive führten des Weiteren zu hohen Sicherheitsanforderungen und Kosten. Der Einsatz von Methansulfonsäure bietet hingegen neben den ökonomischen Faktoren mehrere ökologische Vorteile (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1:

Methansulfonsäure	Trifluoressigsäure
biologisch abbaubar	schädlich für Wasserorganismen
weniger toxisch (LD50 (oral, Ratte) 1158 mg/kg)	toxisch (LD50 (oral, Ratte) 500 mg/kg)
hoher Siedepunkt 167 °C (13 hPa)	niedriger Siedepunkt 72 °C
geringe Sicherheitsanforderungen	hohe Sicherheitsanforderungen

**[0034]** Methansulfonsäure ist biologisch abbaubar (Zwischenprodukt des natürlichen Schwefelcyclus) und im Vergleich zur Trifluoressigsäure um etwa 50% weniger toxisch. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten kann durch Zugabe von Wasser nochmals verbessert werden. Die Begrenzung der Klemmspannung begrenzt auch die Menge an eingebrachter elektrischer Leistung.

**[0035]** Weiterhin ist diese elaborierte Synthesevorschrift leicht auf größere Maßstäbe übertragbar.

**[0036]** Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

**[0037]** In den **Fig. 1** bis **Fig. 3** sind unterschiedliche Elektrodenanordnungen beziehungsweise unterschiedliche Elektrolysezellen dargestellt.

**[0038]** **Fig. 1** zeigt eine monopolare Elektrodenanordnung:  
a) Glaskohlenstoffelektrode, b) Kühlmantel, c) Magnetrührer

**[0039]** Die verwendete ungeteilte Eintopfzelle fasst ein Volumen von 30 mL und verfügt über einen zusätzlichen Kühlmantel zur konstanten Wärmeableitung während der Reaktion. Es wird eine monopolare Elektrodenanordnung eingesetzt. Dabei dient eine Glaskohlenstoffelektrode als Anode und eine weitere Glaskohlenstoffelektrode als Kathode. Weiterhin wird eine einheitliche Konvektion in der Elektrolysezelle durch einen Magnetrührer gewährleistet.

**[0040]** **Fig. 2** zeigt eine erste bipolare Elektrodenanordnung:  
a) Glaskohlenstoffelektrode, b) Kühlmantel, c) Magnetrührer

**[0041]** Die verwendete ungeteilte Eintopfzelle fasst ein Volumen von 250 mL und verfügt über einen zusätzlichen Kühlmantel zur konstanten Wärmeableitung während der Reaktion. Es wird eine bipolare Elektrodenanordnung eingesetzt. Diese besteht aus insgesamt 11 Glaskohlenstoffelektroden (10 Halbzellen, Abstand zwischen den Elektroden: 2 mm). Dabei werden lediglich die beiden äußeren Elektrodenplatten kontaktiert, somit sind die mittleren Glaskohlenstoffelektroden in sich polarisiert. Weiterhin wird eine einheitliche Konvektion in der Elektrolysezelle durch einen Magnetrührer gewährleistet.

**[0042]** **Fig. 3** zeigt eine zweite bipolare Elektrodenanordnung:  
a) Glaskohlenstoffelektrode, b) Kühlmantel, c) Magnetrührer

**[0043]** Die verwendete ungeteilte Eintopfzelle fasst ein Volumen von 250 mL und verfügt über einen zusätzlichen Kühlmantel zur konstanten Wärmeableitung während der Reaktion. Es wird eine bipolare Elektrodenanordnung eingesetzt. Diese besteht aus insgesamt 7 Glaskohlenstoffelektroden (6 Halbzellen, Abstand zwischen den Elektroden: 4 mm). Dabei werden lediglich die beiden äußeren Elektrodenplatten kontaktiert, somit sind die mittleren Glaskohlenstoffelektroden in sich polarisiert. Weiterhin wird eine einheitliche Konvektion in der Elektrolysezelle durch einen Magnetrührer gewährleistet.

**[0044]** Vorteile einer bipolaren Elektrodenanordnung:

- die Elektrodenoberfläche, die für die Reaktion zur Verfügung steht, kann drastisch vergrößert werden, ohne dabei das Volumen der Elektrolysezelle zu vergrößern
- der Elektrodenabstand kann gezielt verändert werden,
- die Korrosion an den Kontaktierungsstellen wird reduziert im Vergleich zu einer Serienschaltung jeder einzelnen Halbzelle

## Aufarbeitung (A1)

**[0045]** Nach Beenden der Elektrolyse wird zunächst die Essigsäure mittels Kurzwegdestillation (Kp. 119 °C, Atmosphärendruck) entfernt. Der Destillationssumpf wird nun mit 30 mL dest. Wasser versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur (etwa 22 °C) gerührt. Die beiden entstehenden Phasen werden voneinander getrennt. Anschließend wird überschüssiges 2,4-Dimethylphenol mittels Kurzwegdestillation (Kp 55 °C,  $8.0 \times 10^{-3}$  mbar) aus der organischen Phase zurückgewonnen. Der braune, ölige Destillationssumpf wird mit  $3 \times 30$  mL n-Heptan (jeweils 45 Minuten) zum Rückfluss erhitzt. Das vereinigte Extraktionsgut wird jeweils vom unlöslichen Rest abdekantiert und schließlich einrotiert. Abschließend wird das Extrakt aus 10 mL Cyclohexan umkristallisiert (1.5 Stunden zum Rückfluss kochen, dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen und über Nacht in den Kühlschrank stellen). Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Cyclohexan gewaschen und in vacuo getrocknet.

**[0046]** Bei allen im Nachfolgenden angegebenen Ausbeuten handelt es sich um isolierte Ausbeuten.

## 1. Variation unterschiedlicher Reaktionsparameter

## 1.1 Ladungsmenge bei 30 °C

**[0047]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g Methansulfonsäure, 0.5 mL Wasser und 10 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 30 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden verschiedene Ladungsmengen bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 14 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 2:

Veränderung der Ladungsmenge	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
0.8 F/mol Phenol	5.44	12	0.9/9	4.7/47
1.0 F/mol Phenol	6.65	12	1.3/13	4.0/40
1.2 F/mol Phenol	6.27	11	1.4/13	4.0/40
1.6 F/mol Phenol	5.70	12	1.2/12	2.6/26
2.0 F/mol Phenol	5.32	11	2/20	2.8/28
2.0 F/mol Phenol	5.70	12	1.9/19	2.0/20
3.0 F/mol Phenol	5.70	15	0.7/7	2.2/22

**[0048]** Bei einer Ladungsmenge von 2.0 F/mol Phenol konnte eine besonders gute Produktausbeute, 20% bzw. 19%, erzielt werden.

## 1.2 Ladungsmenge und Klemmspannung

**[0049]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g Methansulfonsäure, 0.5 mL Wasser und 10 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 30 °C und verschiedenen Stromdichten  $j$  die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden zusätzlich verschiedene Ladungsmengen bei einer maximalen Klemmspannung von 15 V bzw. 10 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 3:

Stromdichte (mA/cm <sup>2</sup> )	Ladungsmenge	Elektrodenfläche cm <sup>2</sup>	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
10	1 F/mol Phenol	6.46	15	1.1/11	2.4/24
10	2 F/mol Phenol	6.27	10	1.1/11	1.0/10

**[0050]** Durch eine Variation der Klemmspannung konnte sowohl bei einer Ladungsmenge von 1 F/mol Phenol, wie auch bei einer Ladungsmenge von 2 F/mol Phenol eine Produktausbeute von jeweils 11% erzielt werden.

## 1.3 Essigsäure- und Methansulfonsäurekonzentration

**[0051]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g bzw. 2 g Methansulfonsäure, 0.5 mL Wasser und Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 30 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden zusätzlich verschiedene Ladungsmengen bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 16 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 4:

Essigsäure (g)	Methansulfonsäure (g)	Ladungsmenge	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
13	1	2 F/mol Phenol	6.84	16	0.6/6	1.8/18
15	1	2 F/mol Phenol	8.93	15	1.7/17	1.4/14
20	1	2 F/mol Phenol	8.10	13	1.1/11	1.8/18
20	2	2 F/mol Phenol	8.55	13	1.5/15	1.4/14

**[0052]** Tabelle 4 zeigt den Einfluss der zugesetzten Menge an Essigsäure beziehungsweise an Methansulfonsäure. Es konnten Produktausbeuten von bis zu 17% erzielt werden.

## 1.4 Ladungsmenge bei 52 °C

**[0053]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g Methansulfonsäure, 0.5 mL Wasser und 10 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei verschiedenen Temperaturen und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden zusätzlich verschiedene Ladungsmengen bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 12 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 5:

Temperatur (°C)	Ladungsmenge	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
52	1.0 F/mol Phenol	6.08	12	1.2/12	4.5/45
52	1.3 F/mol Phenol	6.65	10	1.9/19	3.0/30
52	1.5 F/mol Phenol	5.76	10	2.6/26	2.3/23
52	2.0 F/mol Phenol	6.08	10	2.0/20	1.7/17

**[0054]** Durch das Anheben der Reaktionstemperatur von 30 °C auf 52 °C konnte die Produktausbeute bis auf 26 % gesteigert werden.

#### 1.5 Temperatur und Klemmspannung

**[0055]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g Methansulfonsäure, 0.5 mL Wasser und 10 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei verschiedenen Temperaturen und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird eine Ladungsmenge von 1.5 F/mol bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 14 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 6:

Temperatur (°C)	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
60	7.60	17	2.8/28	3.4/34
60	7.60	10	2.4/24	3.4/34
60	7.03	10	2.9/29	3.4/34
65	7.22	12	2.7/27	3.1/31
70	7.60	10	1.0/10	3.4/34
75	7.03	10	1.3/13	3.8/38
80	7.60	10	2.1/21	3.6/36

**[0056]** Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C konnte sogar eine Produktausbeute von 29 % erzielt werden.

#### 1.6 Ladungsmenge bei 60 °C

**[0057]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g Methansulfonsäure, 0.5 mL Wasser und 10 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 60 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden verschiedene Ladungsmengen bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 10 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 7:

Ladungsmenge	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
1.0 F/mol Phenol	7.60	10	1.5/15	3.6/36
1.2 F/mol Phenol	7.60	10	1.6/16	4.1/41

**[0058]** Die erreichte Produktausbeute beträgt 15 bzw. 16% bei Ladungsmengen von 1.0 bzw. 1.2F/mol Phenol.

## 1.7 Wasserkonzentration

**[0059]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g Methansulfonsäure, unterschiedliche Wassermengen und 10 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 60 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird eine Ladungsmenge von 1.5 F/mol Phenol bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 14 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 8:

Wassermenge	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
150 mg	7.03	20	1.7/17	2.2/22
250 mg	5.92	21	1.9/19	3.3/33
300 mg	7.03	15	2.5/25	2.8/28
500 mg	7.03	10	2.9/29	3.4/34
600 mg	6.65	7	2.4/24	3.2/32
650 mg	6.24	7	2.4/24	3.0/30
700 mg	7.03	7	2.9/29	3.7/37
700 mg	6.65	7	2.8/28	3.4/34
800 mg	6.65	6	2.8/28	3.3/33
1000 mg	6.08	6	1.2/12	4.0/40

**[0060]** Durch die Zugabe von Wasser wurde bei unterschiedlichen Klemmspannungen eine Produktausbeute von bis zu 29% erhalten.

## 1.8 Methanolkonzentration

**[0061]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (10.0 g, 0.08 mol), 1 g Methansulfonsäure, unterschiedliche Methanolkonzentrationen und 10 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 60 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird eine Ladungsmenge von 1.5 F/mol Phenol bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 25 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A1).

Tabelle 9:

Methanol	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
200 mg	7.03	25	1.2/12	3.2/32
400 mg	5.76	16	1.7/17	3.0/30
650 mg	6.24	17	2.4/24	3.0/30
1000 mg	6.27	11	2.2/22	3.1/31
1300 mg	6.65	11	2.4/24	3.6/36
1500 mg	7.22	10	2.5/25	3.5/35
1700 mg	6.24	9	2.5/25	3.6/36
2000 mg	7.41	7	1.9/19	3.8/38

**[0062]** Mit Zugabe von Methanol wurden die Produktausbeuten bis zu 25% erhalten.

## Hochskalierung

## Aufarbeitung (A2)

**[0063]** Nach Beenden der Elektrolyse wird zunächst die Essigsäure mittels Kurzwegdestillation (Kp. 119 °C, Atmosphärendruck) entfernt. Der Destillationssumpf wird nun mit 100 mL destilliertem Wasser versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur (etwa 22 °C) gerührt. Die beiden entstehenden Phasen werden voneinander getrennt. Anschließend wird überschüssiges 2,4-Dimethylphenol mittels Kurzwegdestillation (Kp 55 °C,  $8.0 \times 10^{-3}$  mbar) aus der organischen Phase zurückgewonnen. Der braune, ölige Destillationssumpf wird mit  $3 \times 150$  mL n-Heptan (jeweils 45 Minuten) zum Rückfluss erhitzt. Das Extraktionsgut wird jeweils vom unlöslichen Rest abdekantiert und schließlich einrotiert. Abschließend wird das Extrakt aus 60 mL Cyclohexan umkristallisiert (1.5 Stunden zum Rückfluss kochen, dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen und über Nacht in den Kühlschrank stellen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Cyclohexan gewaschen und in vacuo getrocknet.

## 2. Variation unterschiedlicher Reaktionsparameter

## 2.1 Wassermenge

**[0064]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit bipolarer Elektrodenanordnung bestehend aus 11 Glaskohlenstoffelektroden (10 Halbzellen, Abstand zwischen den Elektroden: 2 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (90.0 g, 0.74 mol), 9 g Methansulfonsäure, unterschiedliche Wassermengen und 90 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 260 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm die Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird eine Ladungsmenge von 1.5 F/mol Phenol bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 39 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A2).

Tabelle 10:

Wassermenge	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
6.3 g	20.35	33	20.5/24	55/60
6.3 g	20.35	32	20/23	59/66
4.5 g	20.35	39	21/23	53/59
3.2 g	20.35	36	22/25	55/60
2.0 g	20.35	43	20/22	59/66

**[0065]** Bei allen in Tabelle 10 dargestellten Versuchen konnten sehr gute Produktausbeuten erzielt werden.

## 2.2 Ladungsmenge

**[0066]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit bipolarer Elektrodenanordnung bestehend aus 11 Glaskohlenstoffelektroden (10 Halbzellen, Abstand zwischen den Elektroden: 2 mm) werden 2,4-Dimethylphenol (90.0 g, 0.74 mol), 9 g Methansulfonsäure, 6,3 g Wasser und 90 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 60 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden unterschiedliche Ladungsmengen bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 35 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A2).

Tabelle 11:

Ladungsmenge	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
1.8 F/mol Phenol	20.35	35	20/23	57/63
2.0 F/mol Phenol	20.35	30	21.8/23	53.5/59
2.3 F/mol Phenol	20.35	30	23/26	46/51

**[0067]** Auch bei allen in Tabelle 11 dargestellten Versuchen konnten sehr gute Produktausbeuten erzielt werden.

### 2.3 Elektrodenanordnung / Elektrodenoberfläche

**[0068]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit unterschiedlichen bipolaren Elektrodenanordnungen bestehend aus 11 Glaskohlenstoffelektroden (10 Halbzellen, Abstand zwischen den Elektroden: 2 mm) bzw. bestehend aus 7 Glaskohlenstoffelektroden (6 Halbzellen, Abstand zwischen den Elektroden: 4 mm) wurden 2,4-Dimethylphenol (90.0 g, 0.74 mol), 9 g Methansulfonsäure, 6.3 g Wasser und 90 g Essigsäure vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 60 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird eine Ladungsmenge von 1.5 F/mol Phenol bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 33 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A2).

Tabelle 12:

Elektrodenanordnung	Elektrodenoberfläche (cm <sup>2</sup> )	Klemmspannung (V)	Produkt (g)/(%)	Edukt (g)/(%)
10 Halbzellen	20.35	33	20.5/23	55/60
6 Halbzellen	11.2	30	16/18	64/71

**[0069]** Durch die Verwendung von mehreren Halbzellen und die dadurch resultierende größere Elektrodenoberfläche konnte die Produktausbeute gesteigert werden.

### 3. Anodenmaterial

**[0070]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung jeweils bestehend aus Glaskohlenstoffelektroden, Platin-, Graphit- und BDD-Elektroden wurden 46 Gew-% 2,4-Dimethylphenol, 46 Gew-% Essigsäure, 4,6 Gew-% Methansulfonsäure, 3,4 Gew-% Wasser vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 60 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei wird eine Ladungsmenge von 1.5 F/mol 2,4-Dimethylphenol bei einer maximalen Klemmspannung von ca. 55 V aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben (A2).

Tabelle 13:

Anodenmaterial	Elektrodenabstand(cm)/ Elektrodenfläche(cm <sup>2</sup> )	Eingesetztes Edukt (g)	Klemmspannung (V)	Produkt (%)	Edukt (%)
Glaskohlenstoff	0.8/7.03	10	10	29	37
Graphit	0.8/7.2	10	11	5	34
Graphit	0.8/6.7	10	10	5	29
BDD	5.5/12.5	37	55	12	41
Pt	1.0/13.5	35	11	10	34

**[0071]** Wie aus den in Tabelle 13 angeführten Ergebnissen klar hervorgeht, konnte mit einer Glaskohlenstoffanode die mit Abstand größte Produktausbeute (29 %) erzielt werden. Der Einsatz einer solchen Glaskohlenstoffanode stellt eine deutliche Verfahrensverbesserung gegenüber den bisher beschriebenen Anodenmaterialien dar. Die Produktausbeute konnte gegenüber der zweithöchsten Ausbeute (BDD 12 %) mehr als verdoppelt werden.

### 4. Weitere Phenole

**[0072]** Im Folgenden werden weitere Beispiele für die ortho,ortho-Kupplung von Phenolen unter Verwendung von Trifluoressigsäure (TFA) als Additiv beschreiben.

**[0073]** Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden zwei weitere Biphenole unter Verwendung der Elektrolytzusammensetzung Trifluoressigsäure (TFA) und Methyltriethylammoniummethylsulfates (MTES) hergestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

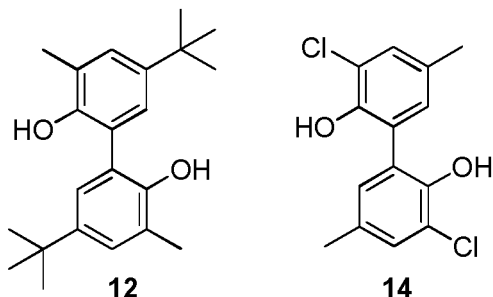
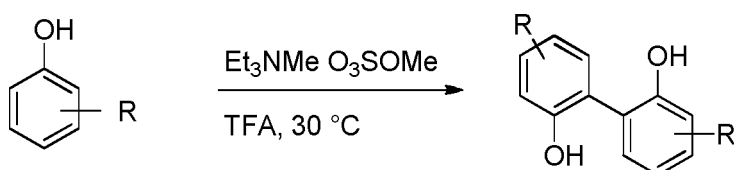
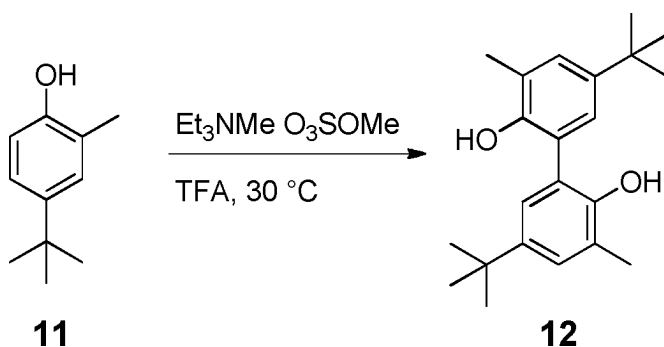


Tabelle 14: Elektrochemische Darstellung zwei weiterer Biphenole.

Eintrag	Phenol	Klemmspannung (V)	Ausbeute (%)	Reisoliertes Phenol(%)
1	4-tert-Butyl-2-methylphenol (11)	16–21	16(12)	21
2	2-Chlor-4-methylphenol (13)	13–14	40(14)	16

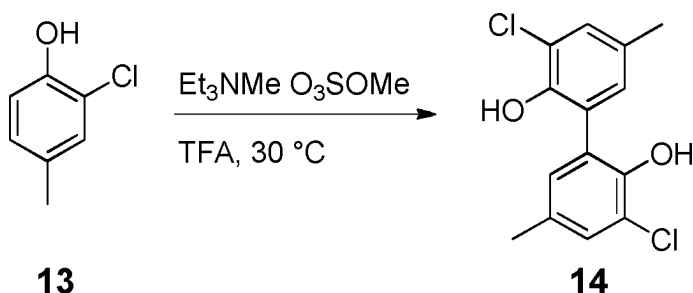
**[0074]** Elektrolyseparameter: 15 mA/cm<sup>2</sup>, 30 °C, 1 F/mol Phenol;  
 Elektrolysezelle: Eintopfzelle mit Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle – monopolare Elektrodenanordnung, Elektrodenabstand 7–10 mm).

5,5'-Di-tert-butyl-3,3'-dimethyl-2,2'-biphenol (12)



**[0075]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung aus 2 Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzelle, Abstand zwischen den Elektroden: 10 mm) wird der Elektrolyt, bestehend aus 4-tert-Butyl-2-methylphenol (11) (8.0 g, 48.8 mmol), Trifluoressigsäure (4.30 mL) und Methyltriethylammoniummethylsulfat (0.8 g, 3.40 mmol), vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 30 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden 4706 A·s (1.0 F/mol Phenol 11) bei einer Klemmspannung von 16–21 V aufgebracht. Nach Beenden der Reaktion wird der Restelektrolyt destillativ aufgearbeitet. Trifluoressigsäure wird zunächst mittels Kurzwegdestillation (Kp. 72 °C, Atmosphärendruck) entfernt. Anschließend wird überschüssiges Phenol 11 mittels Kurzwegdestillation (Kp. 105 °C,  $6.0 \times 10^{-3}$  mbar) zurückgewonnen. Der braune, ölige Destillationssumpf wird in Wasser (25 mL) und Ethylacetat (5 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser ( $2 \times 10$  mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohmaterial wird säulenchromatographisch gereinigt [flash: Kieselgel (600 g), befüllte Säule Ø =

9.5 cm, Eluent = Cyclohexan:Ethylacetat 98:2)]. Nach Chromatographie wird Verbindung 12 (1.25 g, 3.9 mmol, 16%) als leicht bräunlicher Feststoff erhalten. 3,3'-Dichlor-5,5'-dimethyl-2,2'-biphenol (14)



**[0076]** In einer ungeteilten Elektrolysezelle mit monopolarer Elektrodenanordnung aus Glaskohlenstoffelektroden (1 Halbzellen, Abstand zwischen den Elektroden: 7 mm) wird der Elektrolyt, bestehend aus 2-Chlor-4-methylphenol (13) (7.0 g, 49.3 mmol), Trifluoressigsäure (4.00 mL) und Methyltriethylammoniummethylsulfat (0.3 g, 1.28 mmol) vorgelegt. Unter galvanostatischen Bedingungen wird bei 30 °C und einer Stromdichte  $j$  von 15 mA/cm<sup>2</sup> die Elektrolyse durchgeführt. Dabei werden 4756 A·s an die Zelle (1.0 F/mol Phenol 13) bei einer Klemmspannung von 13–14 V aufgebracht. Nach Beenden der Reaktion wird der braune Elektrolyt über Nacht zur Kristallisation bei 9 °C stengelassen. Der ausgefallene braunrote Feststoff wird abfiltriert (Auspressen mit einem Pistill). Der braunrote Feststoff wird nun getrennt vom Restelektrolyten aufgearbeitet. Der abfiltrierten Feststoff wird in 11 mL n-Heptan und 33 mL dest. Wasser aufgenommen und zum Rückfluß (zwei Stunden) erhitzt. Die zweiphasige Lösung wird auf Raumtemperatur (22 °C) abgekühlt, der Feststoff wird abfiltriert und in vacuo getrocknet. Insgesamt können 2.47 g des Rohproduktes 14 isoliert werden. Dieses wird zweimal aus n-Heptan (6 mL) umkristallisiert (Zunächst 30 Minuten Rückfluss erhitzen, anschließend auf Raumtemperatur 22 °C abkühlen lassen und über Nacht ca. 18 Stunden in den Kühlschrank stellen). Der ausgefallene Feststoff wird mit 15 mL kaltem n-Heptan gewaschen und in vacuo getrocknet. Insgesamt können 1.78 g des Produktes 14 analytisch rein isoliert werden. Restelektrolyt und einrotierte Mutterlaugen werden vereinigt und säulenchromatographisch aufgereinigt [Kieselgel (300 g), befüllte Säule Ø = 5 cm, Eluent = Cyclohexan:Ethylacetat 98:2)]. Nach Chromatographie wird Verbindung 14 (0.97 g) als farblose Feststoffe erhalten. Insgesamt werden 2.75 g (9.75 mmol, 40%) Biphenol 14 isoliert und 1.2 g Phenol (13) zurückgewonnen.

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- WO 2005/042547 [0002]
- WO 2005/075709 A2 [0003, 0003]
- WO 2006/077204 A2 [0003]
- WO 2010/139687 [0003]
- WO 2010/023258 A1 [0003]

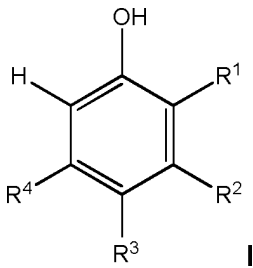
**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Y. Chen, S. Yekta, A. K. Yudin, Chem. Rev. 2003, 103, 3155–3211 [0002]
- J. M. Brunel Chem. Rev. 2005, 105, 857–898 [0002]
- S. Kobayashi, Y. Mori, J. S. Fossey, Chem. Rev. 2011, 11, 2626–2704 [0002]
- A. Nilsson, A. Ronlan, V. D. Parker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 2337–2345 [0003]
- J. Grimshaw, Oxidation of Aromatic Rings In: Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 2000 [0003]
- N. E. Sorokina, I. V. Nikol'skaya, S. G. Ionov, V. V. Avdeev, Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2005, 54, 1749–1767 [0009]
- H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour, A. B. Bachir, Electrochim. Acta 1986, 31, 2580–2587 [0009]
- P. Krawczyk, J. M. Skowronski, Electrochim. Acta 2012, 79, 202–209 [0009]
- T. Durkic, A. Peric, M. Lausevic, A. Dekanski, O. Neskovic, M. Veljkovic, Z. Lausevic, Carbon 1997, 35, 1567–1572 [0029]
- G. M. Jenkins, K. Kawamura, Nature 1971, 231, 175–176 [0029]
- E. Fitzer, Angew. Chem. 1980, 92, 375–386 [0029]
- B. O'Malley, I. Snook, Phys. Rev. B 1998, 57, 148–157 [0029]

### Patentansprüche

1. Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Biphenolen umfassend die Verfahrensschritte:

a) Zugabe eines Phenols der allgemeinen Formel I in ein Reaktionsgefäß:

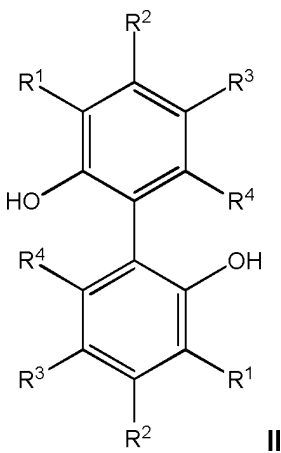


wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -Cl,

b) Zugabe eines Elektrolyten in das Reaktionsgefäß,

c) Einbringen einer Glaskohlenstoffanode und einer Kathode in die Reaktionslösung im Reaktionsgefäß,

d) Anlegen von Spannung an die beiden Elektroden, so dass zwei Moleküle I elektrochemisch zu einem Biphenol der allgemeinen Formel II gekuppelt werden:



wobei die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> der Definition aus dem Verfahrensschritt a) entsprechen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei R<sup>1</sup> für -CH<sub>3</sub> steht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R<sup>3</sup> für -CH<sub>3</sub> steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R<sup>2</sup> für -H steht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei R<sup>4</sup> für -H steht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei der Kathode um eine Glaskohlenstoffkathode handelt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Reaktionslösung frei von fluorhaltigen Verbindungen ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Reaktionslösung frei von Leitsalzen ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Reaktionslösung frei von Ammoniumsalzen ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Elektrolyt Methansulfonsäure umfasst.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Elektrolyt Essigsäure umfasst.

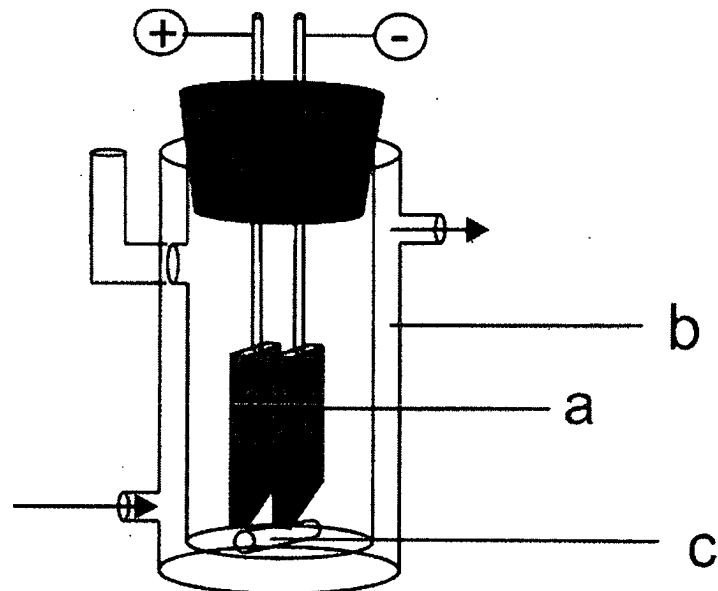
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
welches den zusätzlichen Verfahrensschritt umfasst:  
b') Zugabe von Wasser in das Reaktionsgefäß.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
welches den zusätzlichen Verfahrensschritt umfasst:  
b'') Zugabe von Methanol in das Reaktionsgefäß.

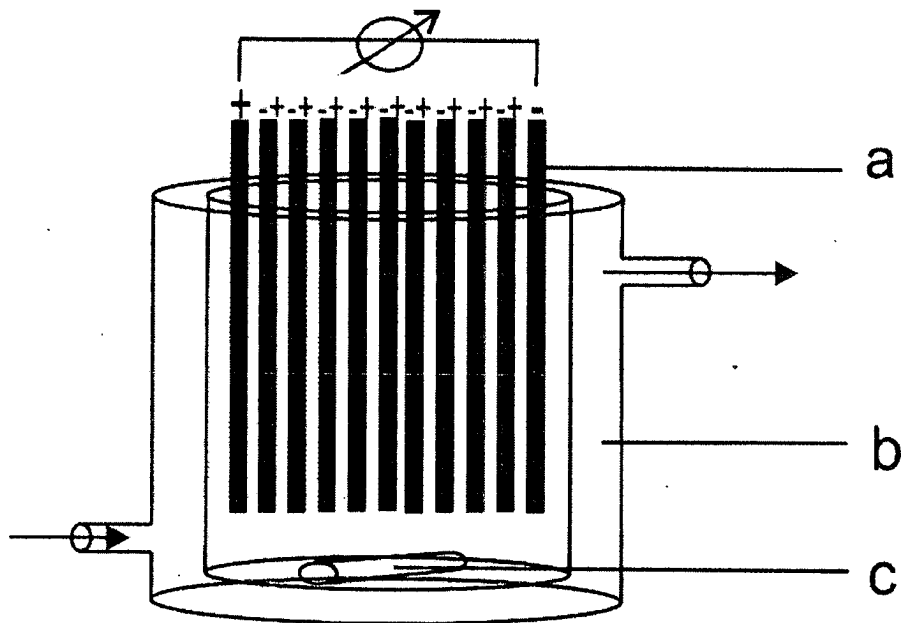
Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2



Figur 3

