

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
05. Oktober 2023 (05.10.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2023/186659 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 3/07 (2021.01) C25B 9/15 (2021.01)  
C25B 3/23 (2021.01) C25B 9/17 (2021.01)

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/057342

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. März 2023 (22.03.2023)

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
22164767.0 28. März 2022 (28.03.2022) EP

(71) Anmelder: **EVONIK OPERATIONS GMBH** [DE/DE];  
Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: **BAUMANN, Franz-Erich**; Reitacker 17, 48249  
Dülmen (DE). **WEINELT, Frank**; Temming 45 a, 48727  
Billerbeck (DE). **WALDVOGEL, Siegfried R.**; In der  
Stolzwiese 19, 55435 Gau-Algesheim (DE). **RAUEN, An-  
na-Lisa**; Am Taubertsberg 2, 55122 Mainz (DE). **NIKL,  
Joachim**; Elsterstrasse 108, 65933 Frankfurt am Main  
(DE).

(74) **Anwalt: EVONIK PATENT ASSOCIATION**; c/o Evo-  
nik Industries AG, IP Management, Bau 1042A, PB15,  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ,  
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,  
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST,  
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD,  
SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) **Title:** ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CYCLOALKANES TO FORM CYCLOALKANONE COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung:** ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION VON CYCLOALKANEN ZU CYCLOALKANON-VERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a process for preparing unsubstituted or at least monosubstituted cycloalkanones by electrochemical oxidation of unsubstituted or at least monosubstituted, saturated cycloaliphatic hydrocarbons by electrochemical oxidation in the presence of an organic nitrate salt in an electrolytic cell in a reaction medium in the presence of oxygen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch elektrochemische Oxidation in Gegenwart eines organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.



**WO 2023/186659 A1**

## Elektrochemische Oxidation von Cycloalkanen zu Cycloalkanon-Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens  
5 einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von  
unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen  
Kohlenwasserstoffen durch elektrochemische Oxidation in Gegenwart eines  
anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem  
Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

10

Cycloalkanon und Cycloalkanol-Verbindungen stellen wichtige Zwischenprodukte in  
einer Vielzahl von industriellen Herstellungsprozessen dar. Die Oxidation von  
gesättigten, nichtfunktionalisierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen (und somit  
nichtaktivierten C-H-Bindungen) zu entsprechenden Ketonen bzw. Alkoholen bedarf  
15 besonderer Reaktionsbedingungen, um diese reaktionsträgen Stoffe selektiv in  
monofunktionale Folgeprodukte unter Erhalt des Ringgerüsts zu überführen.

Es gibt eine Reihe von Verfahren, die sich auf Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen  
und Sauerstoff oder auf den Einsatz chemischer Oxidationsmittel, wie beispielsweise  
20 Peroxide stützen. Die Verwendung von teuren Übergangsmetallen, sowie die  
Anwendung chemischer Oxidationsmittel führen neben erhöhten Kosten zusätzlich zu  
Reagenzabfällen, die teilweise aufwendig entsorgt werden müssen.

Beispielhaft sei hier die Herstellung von Polyamid 12 aus Laurinlactam genannt, die  
25 heute hauptsächlich über Cyclododecanon als Zwischenprodukt verläuft. Dieses wird  
zunächst mittels Luft in das Peroxid überführt. Um eine weitgehend selektive  
Folgereaktion zu gewährleisten, wird Boroxid eingesetzt, das mit dem Peroxid zu  
Borsäureestern und Sauerstoff reagiert. Der resultierende Alkohol wird anschließend am  
CuCr-Katalysator zum Cyclododecanon oxidiert. Der Nachteil dieses Reaktionsweges  
30 besteht vor allem in der Verwendung von Boroxid, das mittlerweile als Stoff von  
besonderem Interesse diskutiert wird, da es in Verdacht steht, die Fruchtbarkeit zu  
beeinflussen und das Kind im Mutterleib zu schädigen.

In der Veröffentlichung von Yamanaka (J. Chem. Commun. 2000, 2209-2210) ist  
35 beschrieben, dass die anodische Oxidation von Alkanen in wässrigem Medium bei  
kleinen Stromdichten von  $<0,1 \text{ mA/cm}^2$  zu  $\text{CO}_2$  führt. In nicht wässrigen Medien wurde

die Oxidation von Adamantan bei Spannungen  $>2$  V und Stromdichten  $<4$  mA/cm<sup>2</sup> beobachtet, wobei die Aktivierung von Sauerstoff an der Kathode stattfand. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere durch eine Ir(acac)<sub>2</sub>/Kohlenstofffaser-Anode die Bildungsgeschwindigkeit cycloaliphatischer Ketone (Cyclohexanon) und Stromausbeute  
5 erheblich gesteigert werden konnte. Der Sauerstoff stammt dabei aus Wasser. Organische Lösungsmittel haben einen Einfluss, so fand z.B. in Acetonitril keine Umsetzung des Cyclohexans statt.

In der Veröffentlichung von Kawamata (J. Am. Chem. Soc. 2017 (139), 7448-7551)  
10 konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Oxidation von nicht aktivierten C-H-Bindungen in funktionalisierten aliphatischen und cycloaliphatischen Spezies bei erniedrigten Potentialen möglich ist, wenn ein Mediator, wie Chinuclidin (tertiäres Amin, giftig) in Kombination mit HFIP (Hexafluorisopropanol, organschädigend, fruchtschädigend) eingesetzt wird. Als Leitsalz wurde Me<sub>4</sub>N-BF<sub>4</sub> eingesetzt. Es wurde  
15 festgestellt, dass der eingeführte Sauerstoff aus der Gasphase stammt. Eine Reaktion unter Argon fand nicht statt.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein nachhaltiges und ressourcenschonendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches unsubstituierte oder wenigstens einfach  
20 substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe möglichst selektiv in die korrespondierenden Ketone als Hauptprodukte überführt.

Diese Aufgabe wurde durch den Gegenstand der Patentansprüche sowie der Beschreibung gelöst.  
25

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Verfahrensschritte  
30

- (a) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs;
- (b) Bereitstellung wenigstens eines organischen Nitratsalzes;
- (c) elektrochemische Oxidation des in Schritt (a) bereitgestellten unsubstituierten oder  
35 wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten organischen

Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere durch eine hohe  
5 Selektivität, geringe Einsatzmengen von Hilfschemikalien, den Einsatz von elektrischem Strom als oxidierendes Agens und damit verbunden, durch einen verminderten Anfall an Abfallprodukten aus.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen  
10 Verfahrens zur elektrochemischen Oxidation Luftsauerstoff zur Einführung der Sauerstofffunktion in cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet werden kann. Auf den Einsatz chemischer Oxidationsmittel, wie reaktiver Peroxide, und hochpreisiger Katalysatoren mit aufwendigen Ligandensystemen kann hierbei verzichtet werden. Gleichzeitig kann der Einsatz von giftigen und/oder potenziell kanzerogenen Reagenzien  
15 reduziert oder sogar vollständig vermieden werden. Die erarbeitete Methode stellt eine kostengünstige und umweltschonende Alternative zu bisher bestehenden Synthesen dar. Durch die einfachen und sicheren Verfahrensbedingungen können große Mengen der gewünschten Verbindungen ohne hohen Aufwand hergestellt werden. Durch die vorliegende Erfindung können auf diese Weise somit bisher kosten- und zeitintensive  
20 Prozesse wesentlich optimiert werden.

Ebenfalls überraschend wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Nutzung von elektrischem Strom zur Herstellung von Cycloalkanon-Verbindungen aus unsubstituierten Cycloalkanen unter Verwendung von Nitrat-Salzen ermöglicht, die  
25 sowohl als Leitsalz wie auch als elektrochemischer Mediator fungieren. Sofern bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Nebenprodukte anfallen, insbesondere cycloaliphatische Alkohole gleicher Ringgröße, so ist dies unproblematisch, da sie durch bereits etablierte Folgeprozesse in die entsprechenden Ketone überführt werden können.

30

Es wurde ferner überraschenderweise gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren unter Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur durchgeführt werden kann, was sich ebenfalls vorteilhaft auf die Energieeffizienz und somit auch die Umweltverträglichkeit auswirkt.

35

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen, die monocyclisch oder polycyclisch sind. Vorzugsweise kommen monocyclische oder bicyclische cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Besonders bevorzugt  
5 kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren monocyclische cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz.

Vorzugsweise können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden monocyclischen oder polycyclischen, insbesondere monocyclischen oder  
10 bicyclischen, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe 5 bis 18 C Atome im Ringsystem aufweisen. Diese cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe können jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein. Sofern sie einfach oder mehrfach substituiert sind, sind diese vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl,  
15 Phenyl oder Benzyl substituiert. Die Phenyl- bzw. Benzyl-substituenten können selbst jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, und NO<sub>2</sub>. Sofern die erfindungsgemäß eingesetzten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe oder deren Substituenten Alkylreste mit mehr als einem  
20 Kohlenstoffatom in der Seitenkette aufweisen, kommt es bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu unerwünschten Nebenreaktionen an diesen Substituenten.

Besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren als unsubstituierte  
25 oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe monocyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, zum Einsatz, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl,  
30 Phenyl oder Benzyl. Ganz besonders bevorzugt kommen in dem erfindungsgemäßen Verfahren monocyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, zum Einsatz, die unsubstituiert oder einfach oder zweifach oder dreifach substituiert sind mit einer Methylgruppe.

35 Ganz besonders bevorzugt ist der gesättigte monocyclische Kohlenwasserstoff unsubstituiert und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan,

Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, noch weiter bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, am meisten bevorzugt ist der Kohlenwasserstoff Cyclododecan.

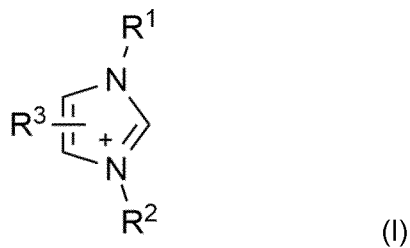
5

Gemäß Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Bereitstellung wenigstens eines organischen Nitratsalzes. Dieses Nitratsalz fungiert sowohl als Leitsalz wie auch als Mediator des erfindungsgemäßen Verfahrens der elektrochemischen Oxidation. Vorzugsweise kommen dabei ein organisches Nitrat der allgemeinen Formel



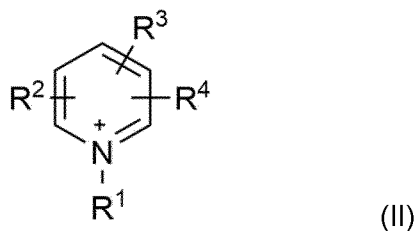
zur Anwendung, wobei das  $[Kation^+]$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur  $[R^1R^2R^3R^4N^+]$  mit  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_{1-}$  bis  $C_{16-}$  Alkyl, insbesondere  $C_{1-}$  bis  $C_8$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)

15



mit  $R^1$  und  $R^2$ , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $C_{1-}$  bis  $C_{18-}$  Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere  $C_{1-}$  bis  $C_8$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und  $R^3$  ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und  $C_{1-}$  bis  $C_{18-}$  Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und  $C_{1-}$  bis  $C_8$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt,

25 Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)



mit R<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und

Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R<sup>1a</sup>R<sup>2a</sup>R<sup>3a</sup>R<sup>4a</sup>P<sup>+</sup>] mit R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt.

10

Sofern ein organisches Nitrat auf Basis der Imidazolium-Kationen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, sind solche Kationen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R<sup>3</sup> für Wasserstoff steht. Besonders bevorzugt sind Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (I), in denen R<sup>1</sup> für Methyl und R<sup>2</sup> für Ethyl stehen oder R<sup>1</sup> für Methyl und R<sup>2</sup> für Methyl stehen und R<sup>3</sup> jeweils für Wasserstoff steht.

20

Sofern ein Nitrat auf Basis der Pyridinium-Kationen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, sind solche Kationen der allgemeinen Formel (II) bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht. Besonders bevorzugt sind Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (II) in denen R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht und die Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, wobei eine einfache Substitution in 2-, 3- oder 4-Position, eine zweifache Substitution in 2,4-, 2,5- oder 2,6-Position oder eine dreifache Substitution in 2,4,6-Position bevorzugt ist.

30

Grundsätzlich können auch zwei oder mehr der vorstehend genannten Nitrat-Salze in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen. Bevorzugt kommt ein erfindungsgemäßes Nitrat-Salz zur Anwendung, insbesondere ein organisches Ammoniumnitratsalz der Zusammensetzung [R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] oder ein organisches Phosphoniumsalz der Zusammensetzung [R<sup>1a</sup>R<sup>2a</sup>R<sup>3a</sup>R<sup>4a</sup>P<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], wobei ein organisches

35

Ammoniumnitratsalz der Zusammensetzung  $[R^1R^2R^3R^4N^+][NO_3^-]$  besonders bevorzugt ist.

5 Ganz besonders bevorzugt ist das organische Ammonium-Nitratsalz Tetra-*n*-butylammonium-nitrat oder Methyltri-*n*-octylammoniumnitrat. Das organische Phosphonium-Nitratsalz ist ganz besonders bevorzugt Tetra-*n*-butyl-phosphonium-nitrat oder Methyltri-*n*-octylphosphoniumiumnitrat. Das organische Imidazolium-Nitratsalz ist bevorzugt 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat.

10 Am meisten bevorzugt kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren als organisches Nitratsalz Tetra-*n*-butyl-ammonium-nitrat oder Methyltri-*n*-octylammoniumnitrat zur Anwendung.

15 Die Reihenfolge der Bereitstellung der Komponenten, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, kann variieren, ebenso die Reihenfolge, wie die einzelnen Komponenten miteinander oder mit dem jeweiligen Reaktionsmedium in Verbindung gebracht werden.

20 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wird der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff oder das organische Nitratsalz vorgelegt und mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt, und dann die jeweils andere dieser beiden Komponenten dazugegeben. In einer weiteren Ausführungsform des  
25 erfindungsgemäßen Verfahrens werden der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das organische Nitratsalz vorgelegt und dann mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt. Weiterhin ist es auch möglich, dass in dem erfindungsgemäßen  
30 Verfahren der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz gleichzeitig oder in zeitlicher Abfolge zueinander in das Reaktionsmedium gegeben werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt werden.

35

- Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Reaktionsmedium ist unter den Bedingungen, unter denen das Verfahren durchgeführt wird, flüssig und eignet sich zum teilweisen oder vollständigen Auflösen der eingesetzten Komponenten, d.h. insbesondere des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs und des anorganischen oder organischen Nitratsalzes. Sofern wenigstens eine dieser Komponenten in flüssiger Form zum Einsatz kommen, ist das Reaktionsmedium vorzugsweise gut mischbar mit dieser Komponente bzw. diesen Komponenten.
- 5
- 10 Vorzugsweise kommt in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur elektrochemischen Oxidation ein polares aprotisches Reaktionsmedium zum Einsatz. Dieses kann in wasserfreier Form, in getrockneter Form oder auch in Kombination mit Wasser eingesetzt werden.
- 15 Sofern ein anorganisches Nitratsalz, insbesondere Kaliumnitrat oder Natriumnitrat, in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält das Reaktionsmedium vorteilhafterweise Wasser, wobei aprotisches Reaktionsmedium in Kombination mit Wasser bevorzugt ist. Der Gehalt an Wasser im Reaktionsmedium kann variieren. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Wasser bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.
- 20

Bevorzugt ist das polare aprotische Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Nitrilen, aliphatischen Ketonen, cycloaliphatischen Ketonen, Dialkylcarbonaten, cyclischen Carbonaten, Lactonen, aliphatischen Nitroalkanen, Dimethylsulfoxid, Estern und Ethern oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

25

Besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methylethylketon, 3-Pentanon, Cyclohexanon, Nitromethan, Nitropropan, tert.-Butylmethylether, Dimethylsulfoxid, gamma-Butyrolacton und epsilon-Caprolacton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

30

Ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Dimethylcarbonat und Aceton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

- 5 Ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form.

Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril, ggf. in Kombination mit Wasser.

10

Sofern eine oder mehrere der vorstehend genannten Komponenten im Reaktionsmedium in Kombination mit Wasser eingesetzt wird, beträgt der Gehalt an Wasser vorzugsweise bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt,  
15 jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, weitere lösungsvermittelnde Komponenten dem Reaktionsmedium zuzugeben. Geeignete vorteilhafte Komponenten können durch einfache Vorversuche zum Lösungsverhalten  
20 ermittelt werden.

Als lösungsvermittelnde Komponenten kommen beispielsweise primäre Alkohole, sekundäre Alkohole, Monoketone oder Dialkylcarbonate oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten in Betracht, ggf. in Kombination mit Wasser.  
25 Bevorzugt können aliphatische C<sub>1-6</sub>-Alkohole in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, wobei besonders bevorzugte lösungsvermittelnde Komponenten ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser.

30

Besonders vorteilhaft kann der Einsatz von Dimethylcarbonat als Reaktionsmedium, ggf. in Kombination mit wenigstens einem C<sub>1-6</sub>-Alkohol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol, ggf. in Kombination mit Wasser sein.

35

Sofern eine oder mehrere dieser lösungsvermittelnden Komponenten in Kombination mit Wasser eingesetzt wird, beträgt der Gehalt an Wasser vorzugsweise bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an lösungsvermittelnder Komponente und Wasser.

Die lösungsvermittelnden Komponenten können vorzugsweise in Mengen von < 50 Vol.-%, besonders bevorzugt von < 30 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt von < 10 Vol.-% zugegeben werden, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.

10

Vorzugsweise wird das organische Nitratsalz in dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Äquivalenten, jeweils bezogen auf die Menge an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff eingesetzt.

15

Erfindungsgemäß erfolgt die elektrochemische Oxidation des unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff.

20

Hierzu wird vorteilhafterweise in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt.

Der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre kann variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-% besonders bevorzugt 15 bis 30 Vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 18 bis 22 Vol.-%.

25

In einer Ausführungsform kann der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-% besonders bevorzugt 15 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt 20 bis 100 Vol.-% betragen.

30

Ganz besonders bevorzugt ist die Gasatmosphäre Luft.

35

Vorteilhafterweise wird zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen, vorzugsweise durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium oder durch Rühren der flüssigen Phase in Gegenwart der Gasatmosphäre.

5

Der Gasaustausch zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium, insbesondere das Rühren, beispielsweise über die Geometrie des Rührers oder die Rührgeschwindigkeit kann zur Steuerung der elektrochemischen Oxidation verwendet werden.

10

Vorzugsweise beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L Reaktionsmedium beträgt, besonders bevorzugt mindestens 5 mmol/L Reaktionsmedium.

15

Ebenfalls bevorzugt beträgt die im Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 10 mmol/L Reaktionsmedium.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch elektrochemische Oxidation in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Nitratsalzes in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff lässt sich sowohl in einer geteilten als auch in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführen, wobei die Durchführung in ungeteilter Elektrolysezelle bevorzugt ist.

25

Mitunter ist es vorteilhaft, zur Vermeidung unerwünschter chemischer Reaktionen Kathodenraum und Anodenraum voneinander zu trennen und den Ladungsaustausch zwischen Anoden- und Kathodenraum nur durch ein poröses Diaphragma – häufig ein Ionenaustauscherharz – stattfinden zu lassen.

30

Die erfindungsgemäß bevorzugt zum Einsatz kommende ungeteilte Elektrolysezelle weist wenigstens zwei Elektroden auf. Hierbei können Anoden und Kathoden üblicher Materialien verwendet werden, beispielsweise aus Glaskohlenstoff, Bor-dotiertem Diamant (BDD) oder Graphit. Die Verwendung von Glaskohlenstoff-Elektroden ist bevorzugt.

35

Vorzugsweise weist die ungeteilte Elektrolysezelle wenigstens eine Glaskohlenstoff-Anode oder wenigstens eine Glaskohlenstoff-Kathode auf. Vorzugweise sind sowohl die Anode als auch die Kathode Glaskohlenstoff-Elektroden.

- 5 Der Abstand der Elektroden kann über einen gewissen Bereich variieren. Vorzugsweise beträgt der Abstand 0,1 mm bis 2,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 1,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 cm.

10 Des Weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren Batch-weise oder kontinuierlich durchgeführt, vorzugsweise in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Ladungsmenge von 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), besonders bevorzugt 320 C bis 820 C, ganz besonders bevorzugt 350 C bis 800 C, noch weiter bevorzugt 380 C bis 775 C, am meisten  
15 bevorzugt 380 C bis 450 C, jeweils bezogen auf 1 mmol an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs durchgeführt.

Vorzugsweise erfolgt die elektrochemische Oxidation in dem erfindungsgemäßen  
20 Verfahren bei konstanter Stromstärke.

Die Stromdichte, bei der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise wenigstens 5 mA/cm<sup>2</sup> oder wenigstens 10 mA/cm<sup>2</sup> oder wenigstens 15 mA/cm<sup>2</sup> oder wenigstens 20 mA/cm<sup>2</sup> oder 20 mA/cm<sup>2</sup> bis 50 mA/cm<sup>2</sup>, wobei sich die  
25 Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

Ein bedeutender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass als Oxidationsmittel elektrischer Strom zum Einsatz kommt, der ein besonders umweltfreundliches Agens darstellt, wenn er aus regenerativen Quellen stammt, also  
30 insbesondere aus Biomasse, Solarthermie, Geothermie, Wasserkraft, Windkraft oder Photovoltaik.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann über einen breiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis  
35 60°C, vorzugsweise von 5 bis 50°C, besonders bevorzugt 10 bis 40°C, ganz besonders bevorzugt bei 15 bis 30°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Sofern das erfindungsgemäße Verfahren bei erhöhtem Druck durchgeführt wird, ist ein Druck bis zu 16 bar bevorzugt, besonders bevorzugt bis zu 6 bar.

5

Ebenfalls bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren unter Atmosphärendruck durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte können durch  
10 übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren isoliert bzw. gereinigt werden, insbesondere durch Extraktion, Kristallisation, Zentrifugation, Fällung, Destillation, Verdampfung oder Chromatographie.

15

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, sind aber nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung auszulegen.

### **Allgemeine Informationen und Methoden**

20

Chemikalien von analytischer Qualität wurden von gängigen Anbietern (wie TCI, Aldrich und Acros) bezogen und verwendet. Der Sauerstoff wurde in 2.5 Qualität von der Firma NIPPON GASES Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland bezogen und direkt verwendet.

25

Als Elektrodenmaterial wurde Glaskohlenstoff (SIGRADUR® G, von HTW Hochtemperatur Werkstoffe GmbH, Thierhaupten, Deutschland) verwendet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie erfolgte an einem Shimadzu HPLC-MS mit  
30 einem SIL 20A HT Autosampler, einem CTO-20AC Säulenofen, zwei LC-20AD Pumpmodulen zur Gradienten-Einstellung des Eluenten, einem Diodenarray-Detektor SPD-M20A, einem CBM-20A Systemcontroller, und einer Eurospher II 100-5 C18 Säule (150 x 4 mm, Knauer, Berlin). Eluent: Acetonitril/Wasser/Ameisensäure (1 vol.%) (von 10% ACN auf 90% ACN in 10 min + 10 min 100% ACN). Massenspektrometrische  
35 Messungen erfolgten an einer LCMS-2020 Shimadzu, Japan.

NMR-Spektrometrie von  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Bruker Avance II 400 (400 MHz, 5 mm BBFO-Kopf mit z-Gradient und ATM, SampleXPress 60 Probenwechsler, Analytische Messtechnik, Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen.

5

Die für die Elektrolyse verwendeten ungeteilten Teflonzellen sind in der Literatur beschrieben (a) C. Gütz, B. Klöckner, S. R. Waldvogel, Org. Process Res. Dev. 2016, 20, 26–32; b) A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 971-975; Angew. Chem. 2010, 122, 983-987. (siehe 10 SI.) Das komplette Sortiment dieser Zellen mit Edelstahlblock ist auch als IKA Screening System (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) kommerziell erhältlich. Die Dimensionen der Elektroden betragen  $3\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0,3\text{ cm}$ .

Die Gaseinleitung erfolgte kontrolliert über zwei Massendurchflussregler (engl. Mass 15 Flow Controller, MFC) vom Modell 5850S der Firma Brooks Instrument B.V., Veenendaal, Niederlande. Hierbei wurde jeweils ein Regler für die Sauerstoff- und die Stickstoffleitung eingesetzt. Gesteuert wurden die Regler mittels der Software Smart DDE und Matlab R2017b. Die Volumenstromkontrolle erfolgte zusätzlich über ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät DK800 der Firma KROHNE Messtechnik GmbH, 20 Duisburg. Für alle durchgeführten Versuche betrug der Gesamtvolumenstrom konstant  $20\text{ mL/min}$ , was limitiert durch die verwendeten MFC's zugleich das Maximum des erreichbaren Volumenstroms darstellt. Die prozentualen Volumenströme der beiden Gase wurden anhand der MFC's und deren Software eingestellt. Die Gasflaschen wurden von folgenden Anbietern verwendet: Sauerstoff 2.5 der Firma NIPPON GASES 25 Deutschland GmbH, Düsseldorf, und Stickstoff 4.8 der Firma Westfalen AG, Münster bzw. Stickstoff 5.0 der Firma NIPPON GASES Deutschland GmbH, Düsseldorf. Die Apparatur wurde hierzu mit einem Gasverteiler inklusive -adapter sowie einem Teflondeckel für die Elektrolysezellen ausgerüstet.

### 30 **Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1**

In einer ungeteilten Elektrolysezelle (100 mL-Dreihalsrundkolben, NS29 Teflonstopfen mit Elektrodenhaltern, Magnetrührstäbchen) wurden das Cycloalkan ( $5,0\text{ mmol}$ ) und Tetrabutylammoniumnitrat ( $0,5\text{ Äq.}$ ) vorgelegt und in Acetonitril ( $25\text{ mL}$ ) gelöst. Die Zelle war mit Glaskohlenstoff-Elektroden ( $3\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0,3\text{ cm}$ ), in einem Abstand von  $0,5$  35  $\text{cm}$ , ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden betrug  $1,3\text{ cm}^2$ . Über eine NS14,5 Kernolive wurde ggf. Sauerstoff in den Gasraum des Reaktionsgefäßes eingeleitet. Es

wurde eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> bei 20 bis 30 °C durchgeführt.

Nach der Anwendung einer Ladungsmenge von 4 bis 5 F (1930 C bis 2412 C) bezüglich  
5 des Cycloalkans wurde das Lösungsmittel zusammen mit dem nicht umgesetzten Anteil  
Cycloalkan unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit  
Cyclohexan und Wasser (je 20 mL) aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde  
aus der wässrigen Phase mit Cyclohexan (20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen  
wurden vereinigt, über Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat getrocknet und das  
10 Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Produkt verblieb als  
Rückstand dieser Destillation.

### Beispiel 1:

Herstellung von Cyclohexanon:

15 Gemäß AAV1 wurde Cyclohexan (0,421 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL)  
gelöst und bei 25 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 5  
F elektrolysiert. Nach der Aufarbeitung gemäß AAV1 wurde das Produkt als farblose  
Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 6%, 30 mg, 0,31 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ  
[ppm] = 2,36–2,32 (m, 4H), 1,90–1,84 (m, 4H), 1,75–1,70 (m, 2H). Die analytischen  
20 Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. Für die Ausbeutermittlung wurden  
vorhandene Lösungsmittelsignale über Integralverhältnisse rausgerechnet.

### Beispiel 2:

Herstellung von Cycloheptanon:

25 Gemäß AAV1 wurde Cycloheptan (0,491 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL)  
gelöst und bei 21 °C unter Umgebungsluft-Atmosphäre galvanostatisch bei Applikation  
von 4 F elektrolysiert. Elektrodeneintauchfläche: 1,5 cm<sup>2</sup>. Anschließend wurde das  
Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand  
säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 10:0 bis 7:3)  
30 aufgereinigt. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als  
farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 20%, 0,112 g, 1,00 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  
CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 2,49–2,47 (m, 4H), 1,69–1,64 (m, 8H). Die analytischen Daten stimmen  
mit den Literaturwerten überein.

### 35 Beispiel 3:

Herstellung von Cyclooctanon:

Gemäß AAV1 wurde Cyclooctan (0,561 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst und bei 30 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 4 F elektrolysiert. Nach der Aufarbeitung gemäß AAV1 wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 42%, 0,261 g, 2,07 mmol). Rf (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 7:3): 0,66; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 2,39–2,36 (m, 4H), 1,87–1,81 (m, 4H), 1,54–1,48 (m, 4H), 1,36–1,32 (m, 2H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

**Beispiel 4:**

10 Herstellung von Cyclodecanon:

Gemäß AAV1 wurde Cyclodecan (0,701 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst und bei 30 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 5 F elektrolysiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (CH/EE = 10:0 bis 9:1) aufgereinigt. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 12%, 90 mg, 0,59 mmol). Rf (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 95:5): 0,28; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 2,49–2,45 (m, 4H), 1,85–1,76 (m, 4H), 1,47–1,43 (m, 4H), 1,32–1,29 (m, 6H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. Für die Ausbeuteermittlung wurden vorhandene Lösungsmittelsignale über Integralverhältnisse rausgerechnet.

**Beispiel 5:**

Herstellung von Cyclododecanon

Gemäß AAV1 wurde Cyclododecan (0,842 g, 5,0 mmol, 1,0 Äq.) in Isobutyronitril (25 mL) gelöst und bei 27 °C unter Sauerstoffatmosphäre galvanostatisch bei Applikation von 4 F elektrolysiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 10:0 bis 9:1) aufgereinigt. Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 21%, 0,194 g, 1,06 mmol). Rf (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 9:1): 0,48; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 2,47–2,44 (m, 4H), 1,72–1,69 (m, 4H), 1,31–1,26 (m, 14H). Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

**Beispiel 6:**

Im Folgenden wurden diverse Parameter der elektrochemischen Oxidation variiert, um deren Einfluss zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden jeweils für die elektrochemische Oxidation von Cyclooctan zu Cyclooctanon durchgeführt.

5

**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2a:**

Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten 5 mL-PTFE-Zelle durchgeführt. Hierzu wurde das Leitsalz (0,2 bis 1,0 Äq.) und das Substrat (Cyclooctan, 0,5–2,5 mmol) in der Zelle vorgelegt und im Lösungsmittel (5 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit einer  
10 Glaskohlenstoffanode und -kathode bestückt, die einen Abstand von 0,5 cm aufwiesen (Elektrorendimension: 7 cm x 1 cm x 0,3 cm, Eintauchfläche 1,8 cm<sup>2</sup>). Die Zellen wurden in einem beheizbaren/kühlbaren Edelstahlblock fixiert und über einen Adapter mit dem zu untersuchenden Gasgemisch (100 Vol.% O<sub>2</sub> bis 0 Vol.% O<sub>2</sub>) versorgt. Die Elektrolyse erfolgte mit konstanter Stromstärke, wobei die Stromdichten (5–60 mA/cm<sup>2</sup>),  
15 Temperaturen (5–50 °C), Rührgeschwindigkeiten (100–600 rpm) und Ladungsmengen (4–8 F) variiert wurden. Nach Anwendung der Ladungsmenge, wurden 2 Tropfen der Reaktionslösung für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Anschließend wird 1,3,5-Trimethoxybenzol als NMR-Standard (1 Äq.) zur Lösung zugegeben und das Lösungsmittel destillativ entfernt (45 °C, 200 mbar). Die Ausbeuteermittlung des  
20 Cycloalkanonproduktes erfolgte über <sup>1</sup>H-NMR-Analytik.

Für die GC-Analyse: 2 Tropfen der Reaktionslösung wurden mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Es wurden ca. 1,5 mL des Filtrates in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID und GC-MS auf Oxidationsprodukte untersucht wurde.

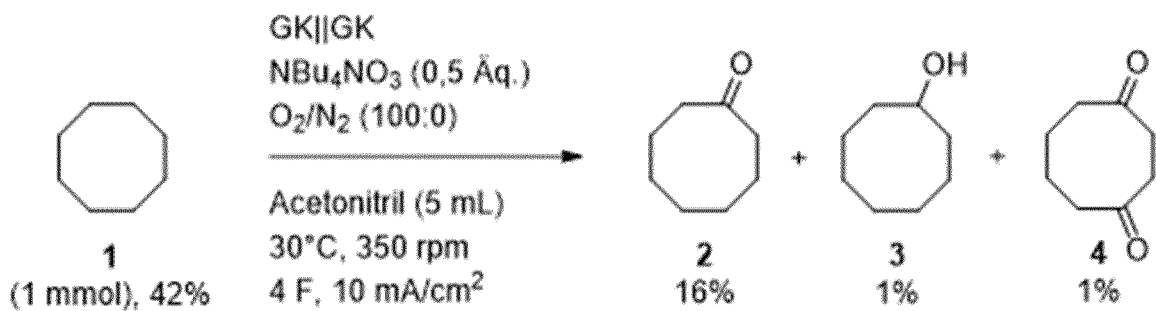
25

**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2b:**

Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten 5 mL-PTFE-Zelle durchgeführt. Hierzu wurde das Leitsalz (0,2–1,0 Äq.) und das Substrat (Cyclooctan, 0,5–2,5 mmol) in der Zelle vorgelegt und im Lösungsmittel (5 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit einer  
30 Glaskohlenstoffanode und -kathode bestückt, die einen Abstand von 0,5 cm aufwiesen (Elektrorendimension: 7 cm x 1 cm x 0,3 cm, Eintauchfläche 1,8 cm<sup>2</sup>). Die Zellen wurden in einem beheizbaren/kühlbaren Edelstahlblock fixiert und über einen Adapter mit dem zu untersuchenden Gasgemisch (100 Vol.% O<sub>2</sub> bis 0 Vol.% O<sub>2</sub>) versorgt. Die Elektrolyse erfolgte mit konstanter Stromstärke, wobei die Stromdichten (5–60 mA/cm<sup>2</sup>),  
35 Temperaturen (5–50 °C), Rührgeschwindigkeiten (100–600 rpm) und Ladungsmengen

(4–8 F) variierten. Nach Anwendung der Ladungsmenge, wurden 10 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard zur Reaktionslösung zugegeben. Es wurden 3 Tropfen der Reaktionslösung für eine gaschromatographische Analyse und Quantifizierung des Produktes entnommen. Diese wurden mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Es wurden ca. 1,5 mL des Filtrates in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID und GC-MS auf Oxidationsprodukte untersucht wurde. Die Quantifizierung erfolgte über eine vorangehende Kalibrierung des Gaschromatographen.

Die in nachstehendem Schema 1 gezeigten Ergebnisse wurden unter Anwendung der vorstehend beschriebenen AAV2a erhalten:



### Schema 1.

15

Nachfolgend sind weitere beispielhafte Untersuchungen wiedergegeben, gruppiert nach den jeweils veränderten Parametern:

- Ladungsmenge (F bezüglich Cyclooctan 1)
  - Stromdichte (mA/cm<sup>2</sup>)
  - O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis
  - Äquivalente (bezüglich Cyclooctan 1/Nitratsalz)
  - Rührgeschwindigkeit (rpm)
  - Temperatur (°C)
  - Nitratsalz als Mediator/Leitsalz
  - Reaktionsmedium
  - Elektrodenmaterial
  - Kationenvariation der Nitratsalze
- 20
- 25

Die Versuche wurden dabei, wenn nicht anders angegeben, mindestens zweimal durchgeführt und ein Mittelwert mit Standardabweichung bestimmt. Die Kennzeichnungen der Verbindungen 1, 2, 3 und 4 entsprechen den Kennzeichnungen in Schema 1.

5

#### Beispiel 6a - Ladungsmenge

Die Ladungsmenge wurde in einem Bereich von 4 F bis 8 F (entspricht 386 C bis 772 C für 1 mmol Substrat Cyclooctan 1) untersucht.

10 **Tabelle 1:** Untersuchung verschiedener Ladungsmengen.

Beispiel-Nr.	Ladungsmenge / F	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-02	8	32 ± 7	15 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-03	6	32 ± 6	16 ± 2	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-01	4	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 100% O <sub>2</sub> - Atm., 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

Im untersuchten Ladungsmengenbereich zeigte sich keine Änderung in Bezug auf Produkt- und Nebenproduktbildung. Wegen der kürzeren Elektrolysedauer wurde daher mit 4 F fortgefahren.

15

#### Beispiel 6b - Stromdichte:

Die Stromdichte wurde im Bereich 5 mA/cm<sup>2</sup> bis 60 mA/cm<sup>2</sup> variiert.

Die Elektrodenfläche in der Elektrolytlösung betrug 1,8 cm<sup>2</sup>.

**Tabelle 2:** Untersuchung verschiedener Stromdichten.

Beispiel-Nr.	Stromdichte / mA/cm <sup>2</sup>	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-04	60	54 ± 12	9 ± 0	8 ± 2	0 ± 0
6-AAV2a-05	30	34 ± 11	18 ± 2	2 ± 1	1 ± 0
6-AAV2a-06	20	48 ± 0	19 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-01	10	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-07	5	35 ± 13	7 ± 0	1 ± 0	0 ± 0
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 100% O <sub>2</sub> - Atm., 4 F.					

Unter Anwendung von 60 mA/cm<sup>2</sup> erkennt man eine deutliche Ausbeuteverringernung an 2. In einem vergleichbaren Ausmaß bildet sich dagegen Cyclooctanol 3.

5

Es wurde mit 20 mA/cm<sup>2</sup> fortgefahren und verschiedene atmosphärische O<sub>2</sub>-Gehalte untersucht.

**Beispiel 6c** - O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis bei 20 mA/cm<sup>2</sup>

10

Zunächst wurden grobe O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnisse bei 20 mA/cm<sup>2</sup> betrachtet (100:0, 20:80, 0:100). Das Verhältnis 20:80 wurde auf Grund der Vergleichbarkeit zur Luftzusammensetzung gewählt.

15 **Tabelle 3:** Untersuchung verschiedener O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis bei 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Beispiel-Nr.	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> - Verhältnis	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-06	100:0	48 ± 0	19 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-08	20:80	22 ± 2	5 ± 1	5 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-09	0:100	-	0 ± 0	Spuren	-
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 4 F, 20 mA/cm <sup>2</sup> .					

Unter reiner Stickstoffatmosphäre (Verhältnis 0:100) wurde keine Produktbildung beobachtet. Daher sind auch keine quantitativen Aussagen zum nicht umgesetzten Substratanteil oder zu den Nebenprodukten möglich. Im Gaschromatogramm wurden

jedoch Spuren an Cyclooctanol **3** nachgewiesen. Um einen Vergleich der O<sub>2</sub>-Gehalte mit der anfänglichen Standardstromdichte 10 mA/cm<sup>2</sup> ziehen zu können, wurden diese unter kleineren Abstufungen bei der genannten Stromdichte wiederholt.

5 **Beispiel 6d** - O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis bei 10 mA/cm<sup>2</sup>

Neben den in der Tabelle gezeigten Abstufungen, wurden auch Versuche ohne Gaszufuhr unter Umgebungsbedingungen durchgeführt (gekennzeichnet als „Luft“).

10 **Tabelle 3:** Untersuchung verschiedener O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnisse bei 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Beispiel-Nr.	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> - Verhältnis	<b>1</b> / % (GC-Int. <b>1:2</b> )	<b>2</b> / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	<b>3</b> / % (GC-Int. <b>3:2</b> )	<b>4</b> / % (GC-Int. <b>4:2</b> )
6-AAV2a-01	100:0	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-10	50:50	35 ± 4	15 ± 3	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-11	35:65	55 ± 3	9 ± 1	2 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-12	Luft (ca. 21:78)	27 ± 14	23 ± 5	2 ± 0	3 ± 1
6-AAV2a-13	20:80	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-14	10:90	29 ± 4	7 ± 0	3 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-15	5:95	40 ± 8	6 ± 0	3 ± 0	0 ± 0
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), <b>1</b> (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

In den vorstehenden Untersuchungen war der Umsatz an Edukt **1**, sowie die Bildung des Produktes **2** bei einem Sauerstoffanteil von 20 Vol.% und einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> am höchsten. Des Weiteren war die Bildung an Cyclooctanol **3** bei geringem O<sub>2</sub>-  
15 Anteil leicht erhöht.

Auf Grund der höheren Ausbeute an Cyclooctanon **2** und des verbesserten Sicherheitsaspektes durch den höheren Stickstoffanteil, wurden diese Bedingungen in den nachstehenden Umsetzungen als Vergleichsbedingungen gewählt (Schema 2), und  
20 die weiteren Parameter ausgehend von diesen Bedingungen verändert.

**Beispiel 6e** - Stoffmenge und Mediatoräquivalente

Zur Untersuchung verschiedener Substrat- und Mediatorkonzentrationen im Lösungsmittel (Acetonitril, 5 mL) wurden die Substratstoffmenge sowie die Äquivalente an Leitsalz / Mediator variiert.

5 **Tabelle 5:** Untersuchung verschiedener Stoffmengen und Nitrat-Äquivalente.

Beispiel-Nr.	Stoffmenge (1) / mmol	Äquivalente (1:NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (1H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-16	0,5	1:0,5	21 ± 2	30 ± 1	2 ± 0	4 ± 0
6-AAV2a-17	0,5	1:1,0	18 ± 2	30 ± 1	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-18	1,0	1:0,2	20 ± 2	26 ± 2	2 ± 0	4 ± 1
6-AAV2a-13	1,0	1:0,5	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-19	1,0	1:1,0	10 ± 1	27 ± 1	1 ± 0	4 ± 1
6-AAV2a-20	2,5	1:0,2	11 ± 3	23 ± 0	1 ± 0	4 ± 0
6-AAV2a-21	2,5	1:0,5	11 ± 2	22 ± 0	1 ± 0	4 ± 0
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 20% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .						

Grundsätzlich war der Umsatz des Eduktes **1** zum Produkt **2** bei geringeren Substratstoffmengen ( $\leq 1$  mmol, entspricht hier 0,2 mol/L) etwas besser als bei höheren Stoffmengen. Bei der Variation der Mediatorkonzentration, im Verhältnis zum Substrat, ober- und unterhalb von 0,5 Äquivalenten, weichen die Ausbeuten an **2** nur unwesentlich voneinander ab, sodass hieraus angenommen werden kann, dass die Sauerstoffquelle für die Oxo-Funktionalisierung beim molekularen, gelösten Sauerstoff liegt.

10 **Beispiel 6f - Rührgeschwindigkeit**

15

Da die Sauerstoffquelle für die Keton-Synthese aus der Atmosphäre stammt, wird ein erheblicher Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf erwartet.

**Tabelle 4:** Untersuchung verschiedener Rührgeschwindigkeiten

Beispiel-Nr.	Rührgeschwindigkeit / rpm	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-22	600	30 ± 1	7 ± 1	1 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-23	500	26 ± 4	8 ± 0	2 ± 0	0 ± 0
6-AAV2a-13	350	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-24	200	28 ± 3	17 ± 1	2 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-25	100	29 ± 4	8 ± 0	4 ± 0	0 ± 0
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 20% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

Die Ergebnisse in Tabelle 6 verdeutlichen ein Maximum im Bereich um 350 rpm. Jedoch ist der Einfluss der Drehzahl abhängig von der Rührer- und Zellgeometrie und sollte daher nicht als feststehender Wert betrachtet werden.

**Beispiel 6g - Temperatur**

Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf Heizblock- bzw. Kryostattemperaturen. Die Elektrolytlösungen wurden für ca. eine halbe Stunde vor Beginn der Elektrolyse bei 5 °C und 50 °C gerührt.

**Tabelle 5:** Untersuchung verschiedener Temperaturen.

Beispiel-Nr.	Temperatur / °C	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-26	50	9 ± 1	27 ± 2	1 ± 0	7 ± 1
6-AAV2a-13	30	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-27	5	17 ± 1	27 ± 2	1 ± 0	4 ± 1
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 350 rpm, 20% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

In Bezug auf die Produktbildung lässt sich, bei höheren und geringeren Temperaturen als 30 °C, ein Rückgang der Ausbeute in geringem Maße erkennen. Die Reaktion scheint demnach nur geringfügig temperaturabhängig zu sein. Bei höheren Temperaturen lässt sich zudem ein geringerer Anteil an unumgesetzten Substrat nachweisen, was

vermutlich auf dessen Flüchtigkeit und das offene System der Elektrolysezellen zurückzuführen ist.

### Beispiel 6h – Leitsalz/Mediator

5

Um zu untersuchen, ob Nitrat als Anion des Leitsalzes auch eine Mediatorwirkung auf die Reaktion hat, wurde das standardmäßige Tetrabutylammoniumnitrat mit anderen gängigen Leitsalzen verglichen. Die kationische Komponente wurde hierbei gleich belassen. Die vom Standard abweichenden Leitsalze wurden jeweils nur einmal in einer

10 Elektrolyse getestet, weswegen hier kein Mittelwert erhoben wurde.

**Tabelle 6:** Untersuchung verschiedener Leitsalze.

Beispiel-Nr.	Leitsalz	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-13	NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-28	NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	57	3	2	1
6-AAV2a-29	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	50	3	2	1
6-AAV2a-30	NBu <sub>4</sub> CIO <sub>4</sub>	28	4	3	1
Konst.: GK  GK, Leitsalz (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 20% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

15 Anhand der Ergebnisse in Tabelle 8 verdeutlicht sich die Abhängigkeit der Reaktion vom Nitrat-Anion. Das Produkt **2** bildet sich bei anderen Leitsalz-Anionen in nur sehr geringem Maße.

Die Beispiele 6-AAV2a-09, 6-AAV2a-28, 6-AAV2a-29, 6-AAV2a-30 sind

20 Vergleichsbeispiele

### Beispiel 6i - Lösungsmittel

**Tabelle 7:** Untersuchung verschiedener Lösungsmittel.

Beispiel-Nr.	Lösungs- mittel (5 mL)	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-13	Acetonitril	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-31	Isobutyronitril	23 ± 1	24 ± 1	1 ± 0	3 ± 0
6-AAV2a-32	Aceton	41 ± 4	29 ± 1	2 ± 0	4 ± 1
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), 30 °C, 350 rpm, 20% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

Die Reaktion lief in den angegebenen Lösungsmitteln vergleichbar gut ab. In Aceton ist zudem ein höherer Anteil an nicht umgesetzten Substrat verblieben.

5

Die Reaktion wurde auch in 3-Pentanon durchgeführt, jedoch konnte durch die Überlagerung der Lösungsmittelsignale mit den Produktsignalen keine <sup>1</sup>H-NMR-Ausbeute bestimmt werden. Die gaschromatographische Analyse allerdings bestätigt auch hierbei eine selektive Bildung des Produktes 2.

10

Da im Vorfeld eine bessere O<sub>2</sub>-Löslichkeit in Isobutyronitril, im Vergleich zu Acetonitril, vermutet wurde, wurde ebenfalls ein Vergleich unter 100%iger O<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgestellt (Tabelle 10).

15 **Tabelle 8:** Untersuchung verschiedener Lösungsmittel bei 100 vol.% O<sub>2</sub>.

Beispiel-Nr.	Lösungsmittel (5 mL)	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H- NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-01	Acetonitril	42 ± 8	16 ± 1	1 ± 0	1 ± 0
6-AAV2a-33	Isobutyronitril	58 ± 3	19 ± 2	1 ± 0	2 ± 0
6-AAV2b-36	Nitropropan	30	17	2	2
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), 30 °C, 350 rpm, 100% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

Die Ergebnisse bei Verwendung von Acetonitril und Isobutyronitril sind vergleichbar. Eine deutliche Steigerung der Ausbeute von 2 mittels Isobutyronitril, konnte zwar nicht erreicht werden. Dafür ist der Anteil nicht umgesetztes 1 signifikant höher, was als Vorteil

bewertet wird. Die Reaktion in Nitropropan wurde nachträglich bei 100% O<sub>2</sub>-Atm. durchgeführt und belegt, dass auch nitrierte Alkane als Lösungsmittel dienen können.

### Beispiel 6j - Elektrodenmaterial

5

Es wurden Elektrolysen an verschiedenen Kohlenstoff-basierten Elektrodenmaterialien durchgeführt. Die vom Standard GK-abweichenden Elektrodenmaterialien wurden jeweils nur einmal in einer Elektrolyse getestet, weswegen hier kein Mittelwert erhoben wurde.

10

**Tabelle 9:** Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien.

Beispiel-Nr.	Anode    Kathode	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % ( <sup>1</sup> H-NMR)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2a-13	GK    GK	12 ± 4	31 ± 2	1 ± 0	6 ± 1
6-AAV2a-34	BDD    BDD	18	20	2	3
6-AAV2a-35	Graphit    Graphit	23	15	1	2
Konst.: NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), Acetonitril, <b>1</b> (1 mmol), 30 °C, 350 rpm, 20% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

An allen angewendeten Elektrodenmaterialien findet die Reaktion statt und es kommt zur Bildung des Produktes **2**. An Graphitelektroden wird eine geringe Ablösung des Elektrodenmaterials in Form von schwarzen Partikeln nach der Elektrolyse beobachtet, was auf deren geringere Stabilität zurückzuführen ist.

15

### Beispiel 6k - Kationenvariation des Leitsalzes/Mediators

20

Es wurden verschiedene Kationen untersucht, welche vom standardmäßigen Tetrabutylammonium abweichen. Es wurden verwendet:

25

- Hexadecyltrimethylammoniumnitrat ([C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>N][NO<sub>3</sub>])
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat ([C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>][NO<sub>3</sub>])
- Methyltrioctylammoniumnitrat ([C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>N][NO<sub>3</sub>])
- Tetrabutylphosphoniumnitrat (PBU<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)

Die anionische Nitrat-Komponente wurde hierbei gleich belassen. Die vom Standard abweichenden Leitsalze wurden jeweils nur einmal in einer Elektrolyse getestet, weswegen hier kein Mittelwert erhoben wurde.

5 **Tabelle 12:** Untersuchung verschiedener Kationen.

Beispiel-Nr.	Leitsalz	1 / % (GC-Int. 1:2)	2 / % (GC- Ausbeute)	3 / % (GC-Int. 3:2)	4 / % (GC-Int. 4:2)
6-AAV2b-37	[C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N][NO <sub>3</sub> ]	14	21	1	3
6-AAV2b-38	[C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	0	17	0	8
6-AAV2b-39	[C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> N][NO <sub>3</sub> ]	7	28	0	4
6-AAV2b-40	PBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0	20	0	7
Konst.: GK  GK, Leitsalz (0,5 Äq.), 1 (1 mmol), Acetonitril, 30 °C, 350 rpm, 100% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> .					

Es ist zu erkennen, dass die Oxidation des Cycloalkans zum Keton v. a. durch das Nitrat als Anionen-Komponente funktioniert (vergleiche Beispiel 6h). Langkettige Alkylreste an den Ammoniumkationen führen zu etwas höheren Ausbeuten im Vergleich zum Tetrabutylammonium-Kation unter denselben Bedingungen. Die Reaktion funktioniert auch mit *N*-alkylierten Stickstoffheteroaromaten als Kationen, wie auch mit Tetraalkylphosphonium-Kationen.

**Beispiel 6l:**

15 Sauerstofflöslichkeit in Acetonitril / NBu<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bei 25°C und Normaldruck:

**Tabelle 13:** Gelöst-Sauerstoffkonzentration in MeCN/NBu<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom atmosphärischen Sauerstoffgehalt.

Atm. (vol.% O <sub>2</sub> )	c(O <sub>2</sub> ) / (mmol/L)
Luft	2,4 ± 0,1
0	0,171 ± 0,004
5	1,16 ± 0,05
10	1,57 ± 0,07
20	2,5 ± 0,1
35	3,9 ± 0,2
50	5,1 ± 0,3
100	9,5 ± 0,4

**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3:**

- 5 In einer ungeteilten 25 mL-Becherglaszelle mit Gaseinleitungsaufsatz wurden das Cycloalkan (5,0 mmol) und Tetrabutylammoniumnitrat (0,5 Äq.) in Acetonitril (25 mL) gelöst. Die Zelle wurde mit Glaskohlenstoff-Elektroden (7 cm x 1 cm x 0,3 cm), in einem Abstand von 0,5 bis 1,0 cm, ausgestattet. Die Eintauchfläche der Elektroden betrug 1,3 cm<sup>2</sup>. Es wurde eine galvanostatische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup>
- 10 bei 20–30 °C durchgeführt. Nach der Anwendung einer Ladungsmenge von 4 F bezüglich des Cycloalkans wurde das Lösungsmittel zusammen mit dem nicht umgesetzten Anteil Cycloalkan unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit Cyclohexan und Wasser (je 20 mL) aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde aus der wässrigen Phase mit Cyclohexan (20 mL) extrahiert. Die
- 15 organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Produkt verblieb als Rückstand dieser Destillation.

Alternative Quantifizierung: Nach Anwendung der Ladungsmenge, wurden ca. 50 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard zur Reaktionslösung zugegeben. Es

20 wurden 3 Tropfen der Reaktionslösung für eine gaschromatographische Analyse und Quantifizierung des Produktes entnommen. Diese wurden mittels Essigsäureethylester über ca. 330 mg Kieselgel 60 M eluiert. Es wurden ca. 1,5 mL des Filtrates in einem GC-Vial aufgefangen, welches mittels GC-FID und GC-MS auf Oxidationsprodukte untersucht wurde. Die Quantifizierung erfolgte über eine vorangehende Kalibrierung des

25 Gaschromatographen.

**Beispiel 7:**

Im Nachfolgenden wurde der Einfluss des Elektrodenabstandes untersucht.

**Tabelle 14:** Untersuchung verschiedener Elektrodenabstände.

Beispiel-Nr.	Elektrodenabstand [cm]	1 / %; (GC-Int. 1:2)	2 / %
7-AAV3-01	0,5	k.A.	31 <sup>[a]</sup>
7-AAV3-02	1,0	49	16 <sup>[b]</sup>
Konst.: GK  GK, NBu <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (0,5 Äq.), 1 (5 mmol), Acetonitril (25 mL), 20–30 °C, 400 rpm, 100% O <sub>2</sub> -Atm., 4 F, 10 mA/cm <sup>2</sup> . [a] Isolierte Ausbeute. [b] GC-Ausbeute.			

5

Anhand der Beispiele in Tabelle 14 erkennt man, dass der Umsatz des Startmaterials zum Produkt 2 mit geringerem Elektrodenabstand besser verläuft.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten Cycloalkanonen durch elektrochemische Oxidation von  
5 unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen umfassend die Verfahrensschritte
- (a) Bereitstellung wenigstens eines unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs;
- (b) Bereitstellung wenigstens eines organischen Nitratsalzes;
- 10 (c) elektrochemische Oxidation des in Schritt (a) bereitgestellten unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs in Gegenwart des in Schritt (b) bereit gestellten organischen Nitratsalzes in einer Elektrolysezelle in einem Reaktionsmedium in Gegenwart von Sauerstoff,
- 15 wobei die Substituenten der gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl, wobei Phenyl oder Benzyl jeweils unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, mit 1, 2 oder 3 Substituenten, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F,  
20 Cl, Br, und NO<sub>2</sub>.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff monocyclisch oder bicyclisch ist, bevorzugt monocyclisch ist.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der monocyclische oder bicyclische, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff 5 bis 18 C Atome im Ringsystem aufweist und unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten.
- 30
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff ein monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff mit 6-12 Kohlenstoffatomen im Ring, vorzugsweise mit 8-12 Kohlenstoffatomen im Ring, ist, wobei dieser cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder einfach oder  
35 mehrfach substituiert ist mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, unabhängig

voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt ein monocyclischer gesättigter Kohlenwasserstoff mit 8-12 Kohlenstoffatomen im Ring, wobei dieser cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder einfach oder zweifach oder dreifach substituiert sind mit Methyl.

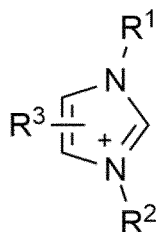
5

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff unsubstituiert und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan, Cycloundecan und Cyclododecan, besonders bevorzugt Cyclododecan ist.

10

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als organisches Nitratsalz ein Nitrat der allgemeinen Formel  $[\text{Kation}^+][\text{NO}_3^-]$  vorliegt, mit  $[\text{Kation}^+]$  ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumionen mit der allgemeinen Struktur  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+]$  mit  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{16}$ -Alkyl, insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, Imidazolium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (I)

20



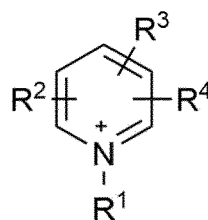
(I)

mit  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und  $\text{R}^3$  ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl, geradkettig oder verzweigt,

25

Pyridinium-Kationen mit der allgemeinen Struktur (II)

30



(II)

- mit R<sup>1</sup> ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus H und C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, und Phosphoniumionen mit der allgemeinen Struktur [R<sup>1a</sup>R<sup>2a</sup>R<sup>3a</sup>R<sup>4a</sup>P<sup>+</sup>] mit R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei in den Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (I) die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt und R<sub>3</sub> für Wasserstoff steht, vorzugsweise R<sub>1</sub> für Methyl und R<sub>2</sub> für Ethyl stehen oder R<sub>1</sub> für Methyl und R<sub>2</sub> für Methyl stehen und R<sub>1</sub> für Methyl und R<sub>2</sub> für Butyl stehen, sowie R<sub>3</sub> jeweils für Wasserstoff steht.
- 15
8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei in den Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (II) der Rest R<sub>1</sub> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, insbesondere für C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt steht und die Reste R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, unabhängig voneinander, jeweils ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, geradkettig oder verzweigt, wobei eine einfache Substitution in 2-, 3- oder 4-Position, eine zweifache Substitution in 2,4-, 2,5- oder 2,6-Position oder eine dreifache Substitution in 2,4,6-Position bevorzugt ist.
- 20
9. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das organische Nitratsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetra-n-butyl-ammonium-nitrat, Methyl-tri-n-octyl-ammonium-nitrat, Tetra-n-butyl-phosphonium-nitrat, Methyl-tri-n-octyl-phosphonium-nitrat und 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat.
- 25
- 30

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff oder das anorganische oder organische Nitratsalz vorgelegt und mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht wird, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt wird, und dann die jeweils andere dieser beiden Komponenten dazugegeben wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz vorgelegt und dann mit dem Reaktionsmedium zusammengebracht werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der unsubstituierte oder wenigstens einfach substituierte, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoff und das anorganische oder organische Nitratsalz gleichzeitig oder in zeitlicher Abfolge zueinander in das Reaktionsmedium gegeben werden, vorzugsweise in dem Reaktionsmedium zumindest teilweise oder vollständig gelöst oder damit gemischt werden.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium ist, welches wasserfrei, getrocknet oder ggf. in Kombination mit Wasser vorliegt, wobei ein polares aprotisches Reaktionsmedium ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Nitrilen, aliphatischen Ketonen, cycloaliphatischen Ketonen, Dialkylcarbonaten, cyclischen Carbonaten, Lactonen, aliphatischen Nitroalkanen, Dimethylsulfoxid, Estern und Ethern oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, wobei bei der Kombination mit Wasser der Gehalt an Wasser vorzugsweise bis zu 20 Vol.-%, besonders bevorzugt bis zu 15 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 10 Vol.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 5 Vol.-%, beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei als Reaktionsmedium ein polares aprotisches Reaktionsmedium vorliegt, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Aceton, Dimethylcarbonat, Methyläthylketon,

3-Pentanon, Cyclohexanon, Nitromethan, Nitropropan, tert.-Butylmethylether, Dimethylsulfoxid, gamma-Butyrolacton und epsilon-Caprolacton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, jeweils ggf. in Kombination mit Wasser.

5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei ein Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Isobutyronitril, Adiponitril, Dimethylcarbonat und Aceton oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser, vorliegt.

10

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das Reaktionsmedium Acetonitril, Isobutyronitril oder Adiponitril in getrockneter oder wasserfreier Form ist.

15

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reaktionsmedium eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten aufweist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei als lösungsvermittelnde Komponenten primäre Alkohole, sekundäre Alkohole, Monoketone oder Dialkylcarbonate oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten vorliegen, ggf. in Kombination mit Wasser.

20

19. Verfahren einem der Ansprüche 16 oder 17, wobei aliphatische C<sub>1-6</sub>-Alkohole als eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten vorliegen, vorzugsweise einer oder mehrere Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol und Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten, ggf. in Kombination mit Wasser.

25

20. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Reaktionsmedium Dimethylcarbonat, ggf. in Kombination mit wenigstens einem C<sub>1-6</sub>-Alkohol, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, 2-Methyl-2-Butanol vorliegt.

30

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das Reaktionsmedium Wasser aufweist.

35

22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 23, wobei eine oder mehrere lösungsvermittelnde Komponenten in einer Menge von < 50 Vol.-%, besonders bevorzugt von < 30 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt von < 10 Vol.-% zugegeben werden, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsmedium vorliegen.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das organische Nitratsalz in einer Menge von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Äquivalenten, jeweils bezogen auf die Menge an eingesetztem unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten, gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in räumlicher Verbindung mit dem Reaktionsmedium eine Gasatmosphäre enthaltend Sauerstoff bereitgestellt wird, wobei vorzugsweise der Anteil von Sauerstoff an der Gasatmosphäre 10 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Vol.-%, am meisten bevorzugt 18 bis 22 Vol.-%, beträgt.
25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen wird, vorzugsweise durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium oder durch Rühren des Reaktionsmediums in Gegenwart der Gasatmosphäre.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gasatmosphäre Luft ist.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwischen der Gasatmosphäre und dem Reaktionsmedium ein Gasaustausch erzwungen wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei der Gasaustausch durch das Einleiten von Gasatmosphäre in das Reaktionsmedium erfolgt.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 oder 28, wobei der Gasaustausch durch Rühren der flüssigen Phase in Gegenwart der Gasatmosphäre erfolgt.

30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei das Rühren zur Steuerung der elektrochemischen Oxidation verwendet wird.
31. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die im  
5 Reaktionsmedium gelöste Menge an Sauerstoff mindestens 1 mmol/L, bevorzugt 5 mmol/L, mehr bevorzugt 10 mmol/L Reaktionsmedium beträgt.
32. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Elektrolysezelle eine ungeteilte Elektrolysezelle ist.
- 10 33. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die ungeteilte Elektrolysezelle eine Glaskohlenstoff-Anode, eine Graphit Anode oder eine BDD-Anode, vorzugsweise eine Glaskohlenstoff-Anode aufweist.
- 15 34. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die ungeteilte Elektrolysezelle eine Glaskohlenstoff-Kathode, eine Graphit-Kathode oder eine BDD-Kathode, vorzugsweise eine Glaskohlenstoff-Kathode aufweist.
- 20 35. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Abstand der Elektroden in der Elektrolysezelle 0,1 mm bis 2,0 cm, vorzugsweise 0,1 mm bis 1,0 cm, besonders bevorzugt 0,1 mm bis 0,5 cm beträgt.
- 25 36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ladungsmenge mindestens 190 C (2 F) bis 970 C (10 F), vorzugsweise 320 C bis 820 C, besonders bevorzugt 350 C bis 800 C, ganz besonders bevorzugt 380 C bis 775 C, am meisten bevorzugt 380 C bis 450 C, jeweils für 1 mmol an unsubstituierten oder wenigstens einfach substituierten gesättigten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs.
- 30 37. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Stromdichte wenigstens 5 mA/cm<sup>2</sup>, bevorzugt 10 mA/cm<sup>2</sup>, mehr bevorzugt 15 mA/cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 20 mA/cm<sup>2</sup>, beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.
- 35 38. Verfahren nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte wenigstens 20 mA/cm<sup>2</sup> bis 50 mA/cm<sup>2</sup>

beträgt, wobei sich die Flächenangabe auf die geometrische Fläche der Elektroden bezieht.

39. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es in ungeteilter  
5 Zelle durchgeführt wird.
40. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zur  
elektrochemischen Oxidation eingesetzte Strom aus regenerativen Quellen  
10 stammt, insbesondere aus Biomasse, Solarthermie, Geothermie, Wasserkraft,  
Windkraft oder Photovoltaik.
41. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die  
elektrochemische Oxidation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 60 °C,  
vorzugsweise von 5 bis 50 °C, besonders bevorzugt von 10 bis 40°C, ganz  
15 besonders bevorzugt von 15-30°C erfolgt.
42. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es unter  
Atmosphärendruck durchgeführt wird.
- 20 43. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es unter Unterdruck  
durchgeführt wird.
44. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es unter Überdruck,  
vorzugsweise bis zu 16 bar, besonders bevorzugt bis zu 6 bar durchgeführt wird.  
25
45. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es Batch-weise  
durchgeführt wird
- 30 46. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es kontinuierlich,  
vorzugsweise kontinuierlich in einer ungeteilten Durchfluss-Elektrolysezelle,  
durchgeführt wird.
- 35 47. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es ohne den Zusatz  
von Katalysatoren, insbesondere ohne den Zusatz von  
Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt wird.

48. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei neben Sauerstoff oder Luftsauerstoff keine weiteren Oxidationsmittel zugesetzt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2023/057342**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C25B 3/07</i> (2021.01)i; <i>C25B 3/23</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/15</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/17</i> (2021.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021260679 A1 (YEDA RES & DEV [IL]) 30 December 2021 (2021-12-30) the whole document	1-48
A	JP 2019099861 A (AIST) 24 June 2019 (2019-06-24) the whole document	1-48
A	CN 104032327 B (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC) 15 June 2016 (2016-06-15) the whole document	1-48
A	EP 0548141 A1 (HOECHST AG [DE]) 30 June 1993 (1993-06-30) the whole document	1-48
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>04 July 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 July 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Ritter, Thomas</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2023/057342**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021260679	A1	30 December 2021	AR	122696	A1	28 September 2022
				AU	2021298271	A1	02 February 2023
				CA	3187820	A1	30 December 2021
				CN	116171268	A	26 May 2023
				EP	4168609	A1	26 April 2023
				WO	2021260679	A1	30 December 2021
JP	2019099861	A	24 June 2019	JP	6942346	B2	29 September 2021
				JP	2019099861	A	24 June 2019
CN	104032327	B	15 June 2016	NONE			
EP	0548141	A1	30 June 1993	CA	2092693	A1	14 March 1992
				DE	4029068	A1	19 March 1992
				EP	0548141	A1	30 June 1993
				JP	H05506273	A	16 September 1993
				KR	930702555	A	09 September 1993
				WO	9205299	A1	02 April 1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
**PCT/EP2023/057342**

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> <b>INV.</b> <b>C25B3/07</b> <b>C25B3/23</b> <b>C25B9/15</b> <b>C25B9/17</b> <b>ADD.</b>				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) <b>C25B</b>				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
<b>A</b>	<b>WO 2021/260679 A1 (YEDA RES &amp; DEV [IL])</b> <b>30. Dezember 2021 (2021-12-30)</b> <b>das ganze Dokument</b> -----	<b>1-48</b>		
<b>A</b>	<b>JP 2019 099861 A (AIST)</b> <b>24. Juni 2019 (2019-06-24)</b> <b>das ganze Dokument</b> -----	<b>1-48</b>		
<b>A</b>	<b>CN 104 032 327 B (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC)</b> <b>15. Juni 2016 (2016-06-15)</b> <b>das ganze Dokument</b> -----	<b>1-48</b>		
<b>A</b>	<b>EP 0 548 141 A1 (HOECHST AG [DE])</b> <b>30. Juni 1993 (1993-06-30)</b> <b>das ganze Dokument</b> -----	<b>1-48</b>		
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">           * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :            "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist            "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist            "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)            "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht            "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist         </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">           "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist            "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden            "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist            "&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist         </td> </tr> </table>			* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts			
<b>4. Juli 2023</b>	<b>17/07/2023</b>			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Ritter, Thomas</b>			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2023/057342**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<b>WO 2021260679 A1</b>	<b>30-12-2021</b>	<b>AR 122696 A1</b>	<b>28-09-2022</b>
		<b>AU 2021298271 A1</b>	<b>02-02-2023</b>
		<b>CA 3187820 A1</b>	<b>30-12-2021</b>
		<b>CN 116171268 A</b>	<b>26-05-2023</b>
		<b>EP 4168609 A1</b>	<b>26-04-2023</b>
		<b>WO 2021260679 A1</b>	<b>30-12-2021</b>
-----			
<b>JP 2019099861 A</b>	<b>24-06-2019</b>	<b>JP 6942346 B2</b>	<b>29-09-2021</b>
		<b>JP 2019099861 A</b>	<b>24-06-2019</b>
-----			
<b>CN 104032327 B</b>	<b>15-06-2016</b>	<b>KEINE</b>	
-----			
<b>EP 0548141 A1</b>	<b>30-06-1993</b>	<b>CA 2092693 A1</b>	<b>14-03-1992</b>
		<b>DE 4029068 A1</b>	<b>19-03-1992</b>
		<b>EP 0548141 A1</b>	<b>30-06-1993</b>
		<b>JP H05506273 A</b>	<b>16-09-1993</b>
		<b>KR 930702555 A</b>	<b>09-09-1993</b>
		<b>WO 9205299 A1</b>	<b>02-04-1992</b>
-----			