

Skript

Anodenprozesse

zum

Elektroorganischen Praktikum am Organisch-Chemischen
Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

(Stand 2000)

Prof. Dr. H.J. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstr. 40
D-48149 Münster

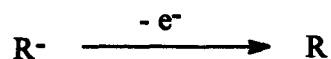
Anodenprozesse

1. EINLEITUNG	3
1.1. Substrat	3
1.2. Elektrolyt	4
1.3. Anodenmaterial	4
2. ANODISCHE KUPPLUNG	5
2.1. Kupplung anodisch erzeugter Radikale	5
2.1.1. Kolbe-Elektrolyse	5
2.1.2. Anodische Dimerisierung organischer Anionen	7
2.2. Kupplung anodisch erzeugter Radikalkationen	8
3. ANODISCHE SUBSTITUTION	9
3.1. Nicht Kolbe-Elektrolysen	10
3.2. Anodische Substitution von Aromaten	12
3.3. Mechanismus	16
3.3.1. Indirekter Weg mit radikalischer H-Abstraktion	16
3.3.2. Radikalkationen als Zwischenstufe - direkte Oxidation des Elektrophors	16
3.4. Fluorierung	17
3.5. Alkoxylierung, Acetoxylierung, Acetamidierung	18
4. ANODISCHE ADDITION	21
4.1. Oxidation des Nucleophils zum Radikal und dessen radikalische Addition	21
4.2. Oxidation des Olefins zum Radikalkation und dessen Solvolyse	24
5. ANODISCHE ELIMINIERUNG UND SPALTUNG	25
5.1. Eliminierung	25
5.2. Anodische Spaltung	26
6. SYNTHESE METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN	28
7. POLYMERISATION	29
7.1. Additionspolymerisation	29
7.2. Kondensationspolymerisation	29
7.3. Ringöffnende Polymerisation	29

8. ANODENREAKTIONEN EINZELNER ELEKTROPHORE	30
8.1 Kohlenwasserstoffe	30
8.1.1 Aromaten	30
8.1.2 Aliphaten	30
8.2 Olefine	31
8.3 Carbonsäuren	31
8.4 Amine	31

1. Einleitung

Anodenprozesse eignen sich zur Darstellung reaktiver Synthesebausteine, d.h. Radikalen R^\bullet , Radikalkationen $R^{\bullet+}$, Carbokationen R^+ gemäß:



Die anodisch erzeugten Intermediären reagieren wie chemisch erzeugte Zwischenstufen; radikalisch unter Kupplung, Addition an ungesättigte C-C-Bindungen, Disproportionierung bzw. Oxidation (in Reaktionsgleichungen indiziert mit E, Elektronenübertragung) oder kationisch unter Reaktion mit Nucleophilen (indiziert mit C_N, chemische Reaktion mit Nucleophilen), Deprotonierung (C_B), Umlagerung und Fragmentierung. Die Klassifizierung von Anodenprozessen nach diesen Folgereaktionen der anodisch erzeugten Intermediären wäre überwiegend willkürlich, da nur wenige Reaktionsabläufe detailliert aufgeklärt sind.

Die Anodenprozesse werden deshalb nachfolgend nach dem Typ der Umwandlung des Substrates eingeteilt und besprochen.

1.1. Substrat

Elektrophore mit Oxidationspotentialen bis +3.5 V (NHE) lassen sich anodisch umsetzen. Nachstehend sind ungefähre Bereiche der Oxidationspotentiale einiger Substrate aufgeführt.

Substrat	Oxidation bei
aliphatische Kohlenwasserstoffe	3.0 bis 3.4 V (Ag/Ag ⁺)
aromatische Kohlenwasserstoffe, ohne funkt. Gruppen	1.0 bis 2.6 V (Ag/Ag ⁺)
Olefine	0 bis 2.8 V (Ag/Ag ⁺)
Carbonsäuren	1.8 bis 2.5 V (NHE)
aliphatische Amine	1.0 bis 1.6 V (NHE)
aromatische Amine	0 bis 1.0 V (Ag/Ag ⁺)

Ein ausführliches Tabellarium über Oxidationspotentiale findet sich in der Literatur ¹.

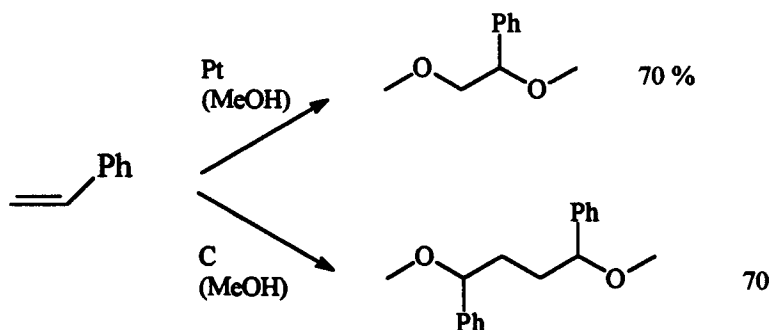
1.2. Elektrolyt

Der Elektrolyt setzt sich zusammen aus Lösungsmittel und Leitsalz. Er soll das Substrat gut lösen, den Strom ausreichend leiten und oxidationsstabil (hohes Fußpotential, s. Abschnitt: Ausrüstung und Arbeitsmethoden, Tabelle 2) sein. Das Produktspektrum läßt sich z.T. entscheidend durch die Nukleophilie des Elektrolyten beeinflussen.

1.3. Anodenmaterial

Für anodische Oxidationen werden Anoden aus Platin, Gold, Graphit, glasartigem Kohlenstoff oder Bleidioxid eingesetzt; für Oxidationen bei Potentialen <1.0 V sind eingeschränkt Nickel- und Silberanoden verwendbar. Die Wahl des Anodenmaterials beeinflusst z.T. das Produktspektrum. Beispielsweise liefert die Elektrolyse von Carbonsäuren RCO₂H an Platinelektroden bevorzugt Dimere R-R, an Graphitelektroden Substitutionsprodukte ROME (in Methanol). Die Oxidation einiger Olefine C=C-Y führt an Platin überwiegend zu disubstituierten Monomeren MeO-C-C(Y)-OMe (in Methanol), an Graphit dagegen überwiegend zu Dimeren MeO-C(Y)-C-C-C(Y)-OMe.

z.B. Styrol - Oxidation



Ursache der unterschiedlichen Produktbildung ist die unterschiedliche Stromdichte. An glattem Platin wird die Grenzstromdichte erreicht, die zu einer völligen Verarmung an Edukt führt, so daß das intermediäre Radikalkation nur Methanol als Nukleophil vorfindet. Am poröseren Graphit wird die Grenzstromdichte nicht erreicht, dadurch ist noch Edukt an der Elektrode vorhanden, mit dem das Radikalkation zum Dimeren reagieren kann.

¹N. Weinberg, Chem. Rev. 68, dort S. 452.

Ch. K. Mann, K.K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaquous Systems, M. Dekker 1970.

N.L. Weinberg, Techniques of Electroorganic Synthesis, part II, S. 667, Techniques of Chemistry, Vol. V, John Wiley & Sons, New York 1975

2. Anodische Kupplung

2.1. Kupplung anodisch erzeugter Radikale

2.1.1. Kolbe-Elektrolyse

Die Kolbe-Elektrolyse ist eine wichtige Methode zur Erzeugung von Radikalen für synthetische Anwendungen. Die Radikale können zu symmetrischen Dimeren und zu unsymmetrischen Kupplungsprodukten kombinieren, oder sie können an Doppelbindungen addieren. Die Reaktion wird im Labormaßstab und in technischem Maßstab durchgeführt. Je nach Reaktionsbedingungen (Elektrodenmaterial, pH-Wert des Elektrolyten, Stromdichte, Additive) und der Struktur des Carboxylats kann das intermediäre Radikal zum Carbokation weiteroxidiert werden. Das Kation kann zu verschiedenen Produkten umlagern, fragmentieren, solvolysieren oder eliminieren. Dieser Reaktionsweg wird Nicht-Kolbe-Elektrolyse genannt.

Der radikalische Weg a wird begünstigt durch folgende Elektrolyseparameter:

Anodenpotential > +2.1 V, hohe Stromdichte (0.25 A/cm²), Verwendung von Platin als Anodenmaterial (teilweise auch von glasartigem Kohlenstoff); z.B. Dimerisierung von CH₃O₂C-(CH₂)₄-CO₂⁻ zu CH₃O₂C-(CH₂)₈-CO₂CH₃:

Anode	Stromausbeute an Dimer (%)
Pt	61
Ti platinisiert	64
Au	58
Graphit (Glaskohlenstoff)	60
PbO ₂	<1

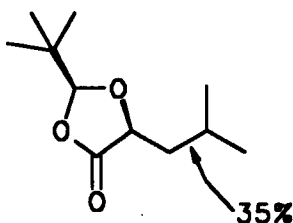
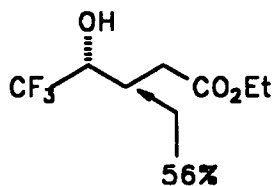
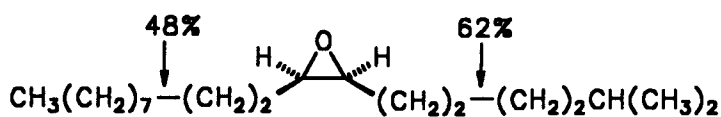
Schwach saurer Elektrolyt (Säure nur partiell neutralisiert), Verwendung nicht wäßriger Solventien: MeOH, CH₃CN, DMF, Vermeidung von Fremdionen, insbesondere ClO₄⁻, SO₄²⁻, Fe(CN)₆³⁻.

Die Dimerisierung gelingt nicht oder nur eingeschränkt, wenn die Carbonsäure in der α-Stellung mit Vinyl, Phenyl, OH, Hal, NHCOCH₃ substituiert ist, Substituenten in γ- bis ω-Stellung beeinflussen die Dimerisierung nicht. Elektronenziehende Gruppen in α-Stellung: CONH₂, CO₂Me, CN begünstigen die Dimerisierung. Optische Aktivität in α-Stellung geht völlig verloren, bleibt aber in β - ω - Stellung völlig erhalten.

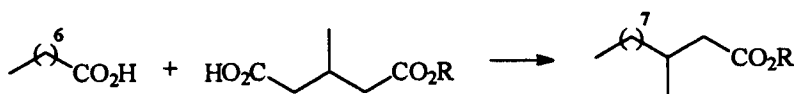
Beispiele:

Carbonsäure	Dimeres	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ n = 0-14	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{2n}-\text{CH}_3$	40-90 %
$\text{RO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ n = 1-6	$\text{RO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{2n}\text{CO}_2\text{R}$	40-90 %
$\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ X = F, Cl; n = 4-10	$\text{X}-(\text{CH}_2)_{2n}-\text{X}$	40-80 %
Acyl-NH-(CH ₂) ₅ -CO ₂ H	Acyl-NH-(CH ₂) ₁₀ -NH-Acyl	25-40 %
3-Acetoxybuttersäure	2,5-Hexandiol-diacetat	59-89 %
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2^-$	3,12-Tetradecandion	75 %

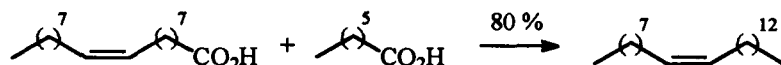
Auch bei der Synthese empfindlicher Naturstoffe wird die Kolbe-Dimerisierung erfolgreich eingesetzt, z.B.



Bei der gemischten Kupplung entstehen Gemische aus symmetrischen und den erwünschten unsymmetrischen Produkten; gewöhnlich elektrolysiert man einen Unterschub der wertvollen Komponente in einem Überschub der billigeren Carbonsäure; z.B. Darstellung seltener Fettsäuren



Darstellung des Sexuallockstoffes der Hausfliege (Muscalure)



Zur Kolbe-Elektrolyse gibt es keine äquivalente chemische Alternative. Sie ist methodisch besonders einfach: Becherglas, Platinelektrode, Gleichstrom, Methanol, partiell neutralisierte Carbonsäure, so daß sie eine wertvolle Standardsynthesemethode vorstellt.

Literatur zur Kolbe-Elektrolyse: H.J. Schäfer, *Top. Curr. Chem.* 1990, 152, 91.

2.1.2. Anodische Dimerisierung organischer Anionen

Anodisch lassen sich dimerisieren a) anionisierte 1,3-Dicarbonylverbindungen zu 1,4-Dicarbonylverbindungen, b) Nitroaliphaten zu *vic*-Dinitroverbindungen (wertvoll wegen



$\text{NO}_2\text{-C-C-NO}_2$ $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$ $\text{C}=\text{C}$), c) Oximate zu *vic*-Dinitrosoverbindungen, d) Phenolate zu Diphenolen, e) Thiolate zu Disulfiden, f) Grignardverbindungen zu Dialkylen, Diphenylen. Reagentien zur chemischen Dimerisierung sind für a), b), e) I_2 bzw. Br_2 , für d) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Fe^{3+} , IO_4^- , für f) CuCl_2 , CoCl_2 . 1,3-Dicarbonylverbindungen lassen sich oft günstiger chemisch dimerisieren, da anodisch während der langen Elektrolysezeit Nebenreaktionen (Entacylierung, Kondensation) eintreten. Für die Oxidation der Phenolate empfehlen sich aprotische Solventien (CH_3CN , Et_4NOH), um Hydroxylierung zu vermeiden.

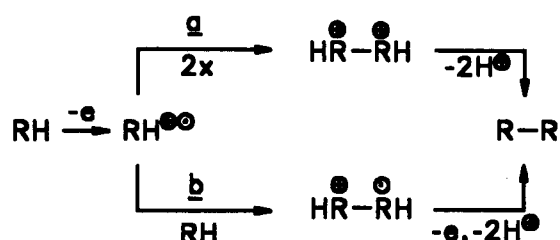
Beispiele:

	Substrat	Dimeres	Ausbeute a)
1,3-Dicarbonylverbindungen	Acetylaceton	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH-CH}(\text{COCH}_3)_2$	5 - 34 % (I_2 : 53 %)
	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_3\text{CH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_3\text{C-C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	47 % (I_2 , Br_2 : 0 %)
	$(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{CH-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	6 - 28 % (I_2 : 80 %)
Phenolate			7 %
			52 %
Grignardverbindungen	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	2,5-Dimethylhexan	94 %
	PhMgBr	Biphenyl	55 %

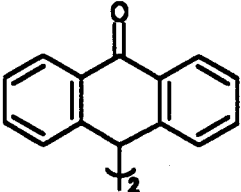
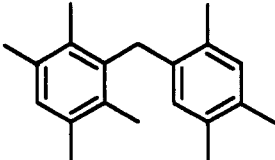
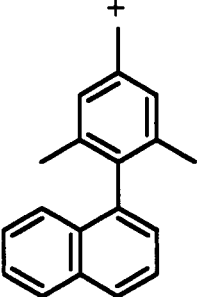
a) anodische Dimerisierung (in Klammern chemische Oxidation)

2.2. Kupplung anodisch erzeugter Radikalkationen

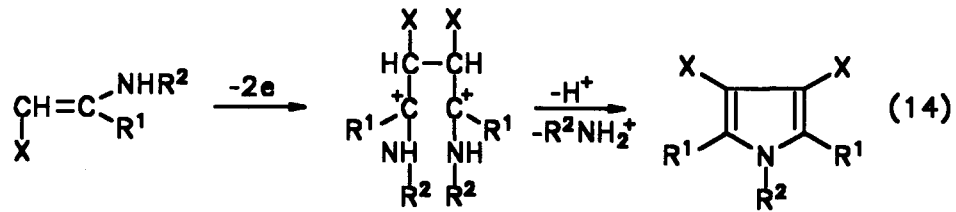
Anodische Kupplungsreaktionen neutraler Verbindungen verlaufen über Radikalkationen. Diese koppeln, entweder über eine radikalische Dimerisierung (a) oder über eine elektrophile Addition an die nukleophile Ausgangsverbindung (b).



Beispiele anodischer Kupplung über Radikalkationen

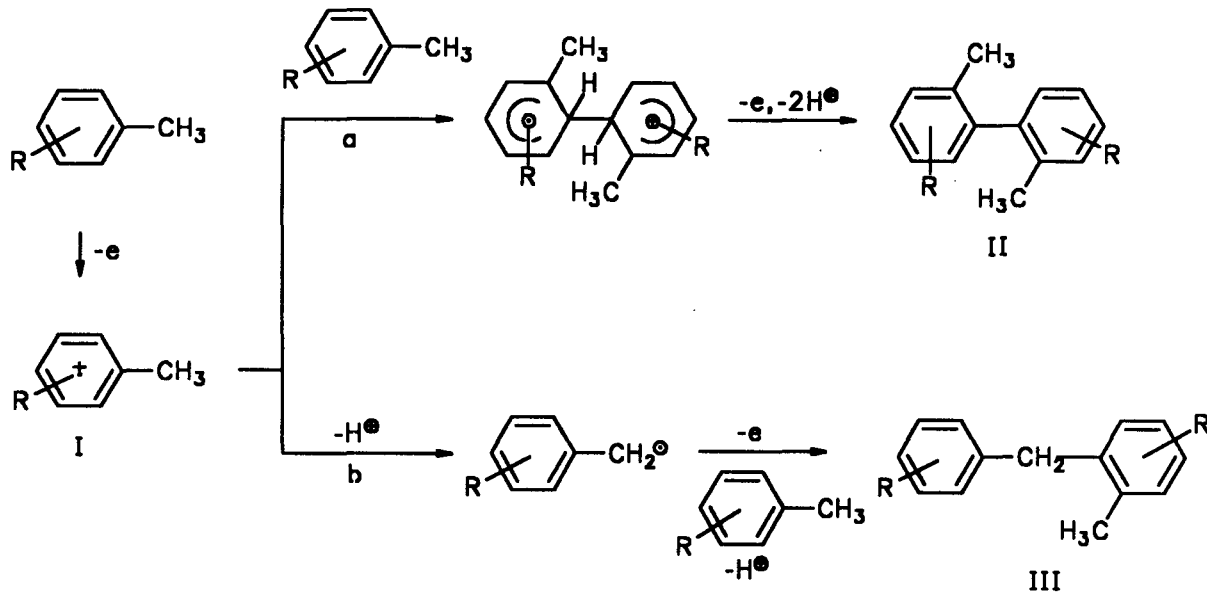
Substrat	Bedingungen	Produkt	Ausbeute
Anthracen	MeCN, EtOH, LiClO ₄		91 %
1,2,4,5-Tetra- methylbenzol	C, CH ₂ Cl ₂ TBABF ₄		85 %
Naphthalin, Mesitylen	Pt, Bu ₄ NBF ₄ MeCN, AcOH	1,1'-Binaphthyl + 	22 % 19 %

Enaminoketone bzw. -ester koppeln zu symmetrisch substituierten Pyrrolen:



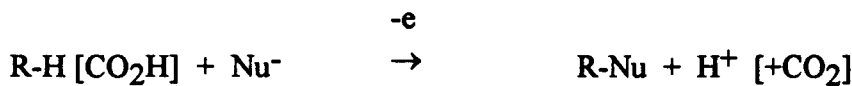
$\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{COMe}, \text{CN}$
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{H}, 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{Ph}$
9-54%

Diphenylderivate entstehen auf einem $\text{EC}_\text{N}\text{EC}_\text{B}$ -Weg (Weg a), Diphenylmethane auf einem $\text{EC}_\text{B}\text{EC}_\text{N}$ -Weg (Weg b).



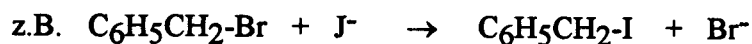
Literatur zur anodischen Kupplung: H.J. Schäfer, in M.M. Baizer Organic Electrosynthesis, 3. Auflage, 1991.

3. Anodische Substitution

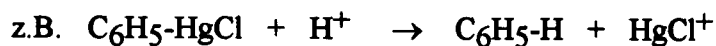


Ersatz eines Protons (oder der CO_2H -Gruppe) durch ein Nukleophil, d.h. Austausch von einem Elektrophil (H , CO_2H) durch eine Nukleophil.

Willkommene Ergänzung zur nukleophilen Substitution (Nukleophil gegen Nukleophil):

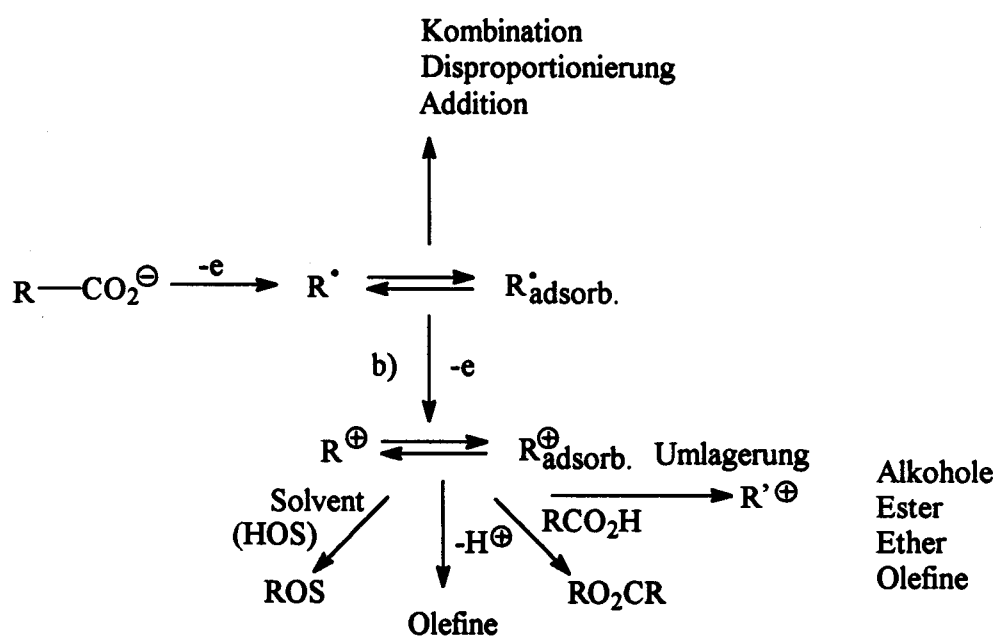


und zur elektrophilen Substitution (Elektrophil gegen Elektrophil):

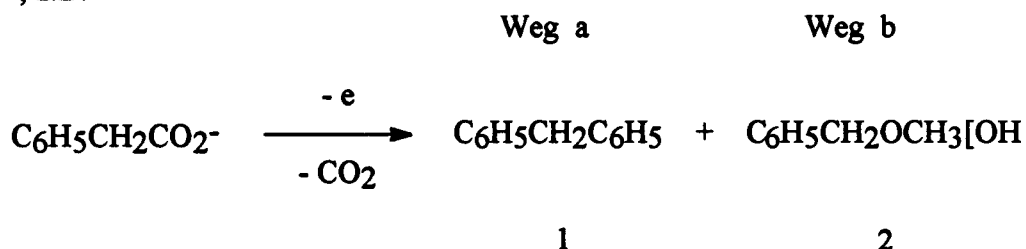


3.1. Nicht Kolbe-Elektrolysen

Der in Kapitel 2.1 aufgeführte Weg b führt zu folgenden Produkten:



Weg b) wird begünstigt durch die Elektrolysebedingungen: Kohle-Anode; alkalischer Elektrolyt; H_2O und $\text{H}_2\text{O/Pyridin}$ als Solvens; Salzzusätze wie Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , ClO_4^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , z.B:

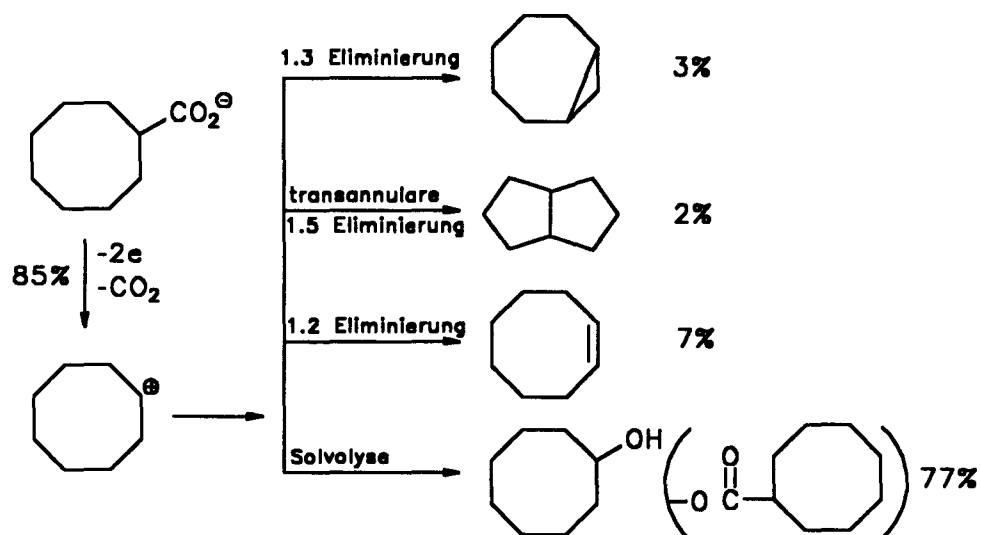


Solvens	Anode	Verhältnis 1 / 2
MeOH	Pt	1.3
MeOH/5 · 10 ⁻³ m NaClO ₄	Pt	0.01
MeOH	C	0.26
H ₂ O/Pyridin (67:33)	Pt	0.78
H ₂ O/Pyridin (67:33)	C	0.00

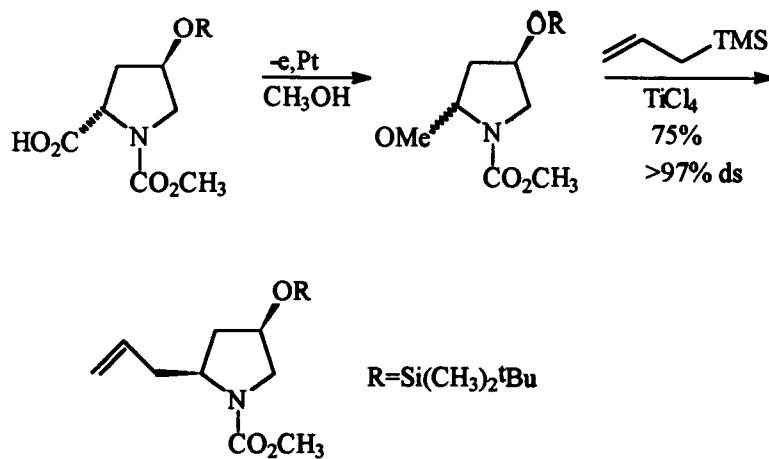
Lit.: M. Finkelstein, *JOC* 1969, 34, 2923
 J.H.P. Utley, *Chem. Commun.* 1971, 438.

Weg b) wird ferner begünstigt durch elektronen liefernde Substituenten R in α-Stellung der Carbonsäuren: R = Phenyl, OH, Hal, Amino, Alkoxy, Vinyl, sowie durch Alkylverzweigung in der α-Stellung.

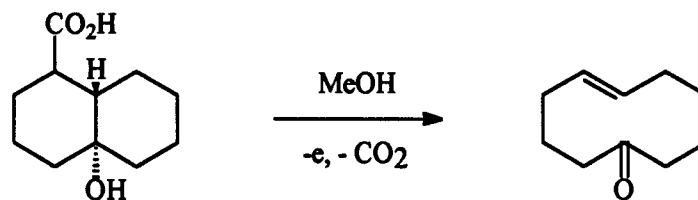
Die Carbokation-Intermediären reagieren in bekannter Weise ab:



Die Methoxyverbindung kann weiter für CC-Verknüpfungen genutzt werden:



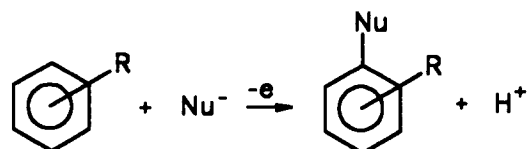
Die Methode ist präparativ interessant wegen der guten Verfügbarkeit und der Strukturvielfalt der Ausgangsverbindungen, der Carbonsäuren. Die Brauchbarkeit der Reaktion ist zum Teil durch das Produktspektrum bei Carbeniumion-Reaktionen eingeschränkt. Die Reaktion ist dann nützlich, wenn einzelne Reaktionspfade energetisch begünstigt sind (z.B. Umlagerung oder Fragmentierung).



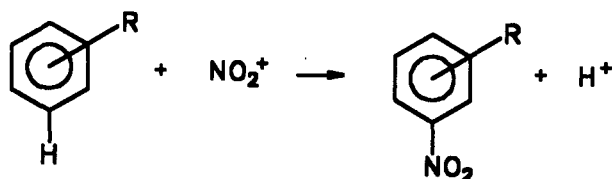
Alternative chemische Methoden zur Bildung von Carbeniumionen gehen von Alkoholen aus: Solvolyse, Deoxygenierung, oder von Aminen: Desaminierung.

3.2. Anodische Substitution von Aromaten

Austausch von H (Elektrophil) im Kern gegen ein Nukleophil Nu



Die anodische Substitution ergänzt präparativ die elektrophile aromatische Substitution (Austausch: Elektrophil gegen Elektrophil):



und die nukleophile aromatische Substitution (Austausch: Nukleophil durch Nukleophil):



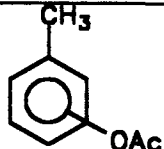
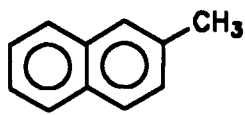
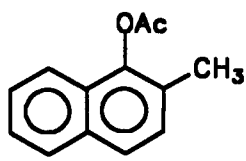
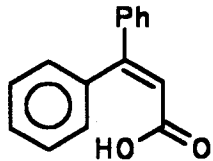
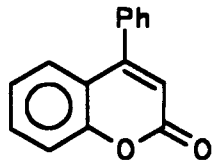
Aromatische Substrate in anodischen Substitutionen sind:

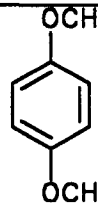
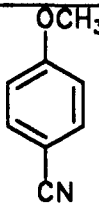
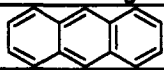
Phenylkerne mit +M, +I-Substituenten wie CH_3 , $^t\text{Butyl}$, Phenyl, Vinyl, OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OH; Naphthalin, Anthracen; d.h. Aromaten mit Oxidationspotentialen um +1.8 bis +2.0 V.

Die bei der anodischen Substitution eingeführten Nukleophile sind:

OAc^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$, CN^- , SCN^- , Br^- , I^- , F^- . Im Produkt findet sich eine *o:m:p*-Isomeren-Verteilung wie bei der elektrophilen aromatischen Substitution. Methodisch interessant ist die Emulsionselektrolyse mit Phasentransferkatalysatoren: hierbei wird z.B. eine Emulsion bestehend aus Naphthalin oder Anisol/Methylenchlorid, einer dreimolaren wäßrigen Natriumcyanidlösung und einem Phasentransfer-Reagens, z.B. ein Tetraalkylammoniumsalz, an einer Platinanode elektrolysiert. Hierbei entstehen Nitrile in bis zu 70 % Ausbeute. Weitere Beispiele:

Lit.: L. Ebersson *JACS* 1967, 89, 4669.

Substrat	Elektrolyt	Produkt
Toluol	HOAc/NaOAc	 o:m:p = 43:11:45
	$\xrightarrow{-e}$ HOAc, NaOAc	 85 %
	CH ₃ OH, KOH	 58 %

Substrat	Elektrolyt	Produkt	Ausbeute / Lit
	Et ₄ N ⁺ CN ⁻ , CH ₃ CN		95 %
 Naphthalin	Et ₄ N ⁺ CN ⁻ , CH ₃ CN	9,10-Dicyano-anthracen	54 % ²
Benzol	Et ₄ NF ⁺ -CH ₃ CN	1,4-Difluornaphthalin	70 %
Benzol	Et ₄ NF ⁺ ·3HF	Fluorbenzol p-Difluorbenzol	40 % (8:1) ³
Acetophon	CF ₃ COO ⁻ /CH ₂ Cl ₂	o-Trifluoracetoxy-acetophenon nach Hydrolyse: o-Hydroxyacetophenon	85 % ⁴

Präparativ wertvoll ist die *Cyanierung*; die Fluorierung wird wertvoll, falls der Anwendungsbereich erweiterbar ist; die Acetoxylierung ist nur bedingt wertvoll, da die Produkte leichter oxidabel sind als die Ausgangsverbindungen und so in Folgereaktionen oxidativ abgebaut werden. Als Alternative bietet sich hier die Trifluoracetoxylierung an.

²Andeades, *JACS* 1969, 91, 4181

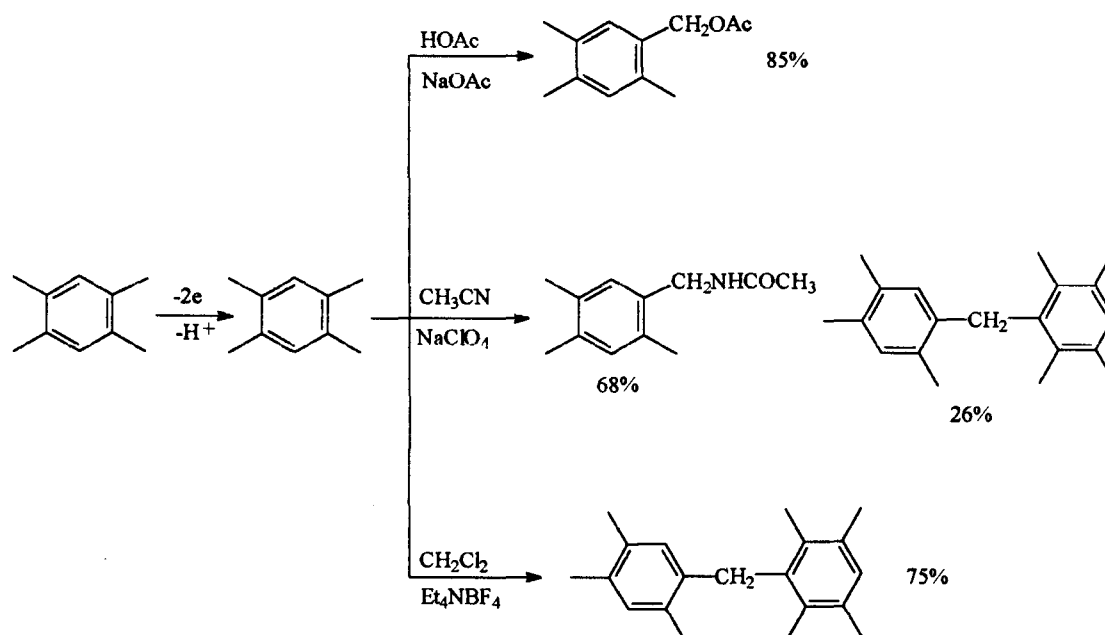
³I.N. Rozhkov et al., *Izv. Akad. Nank. SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1130

⁴L.L. Miller et al., *J.C.S. Chem. Commun.* 1975, 262

K. Nyberg et al., *Acta Chem. Scand.* 1975, B 29, 715

Seitenkettensubstitution: Austausch von benzylichem Wasserstoff gegen Nukleophile wie: OCH_3 , OH , NHCOCH_3 , OAc , ONO_2 , Aromaten. Die Ausbeuten mit $\text{Nu}^- = \text{OCH}_3^-$, insbesondere aber mit OH^- , sind niedrig, da die leichter oxidablen Produkte weiter umgesetzt werden.

In wenig nukleophilen Solventien fungiert das Substrat teilweise als Nukleophil:



Lit⁵

Die Anwendungsbreite der anodischen Seitenkettensubstitution von Aromaten ist bezüglich Nukleophil und Substrat (überwiegend höher alkylierte Aromaten) beschränkt.

Chemische Alternativen: Seitenkettenhalogenierung, anschließend $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.

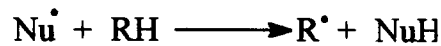
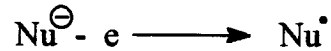
⁵ Nyberg, Acta Chem. Scand. 1970, 24, 1609

3.3. Mechanismus

Wie laufen anodische Substitutionen mechanistisch ab? Welche Kriterien stützen diese Mechanismen?

3.3.1. Indirekter Weg mit radikalischer H-Abstraktion

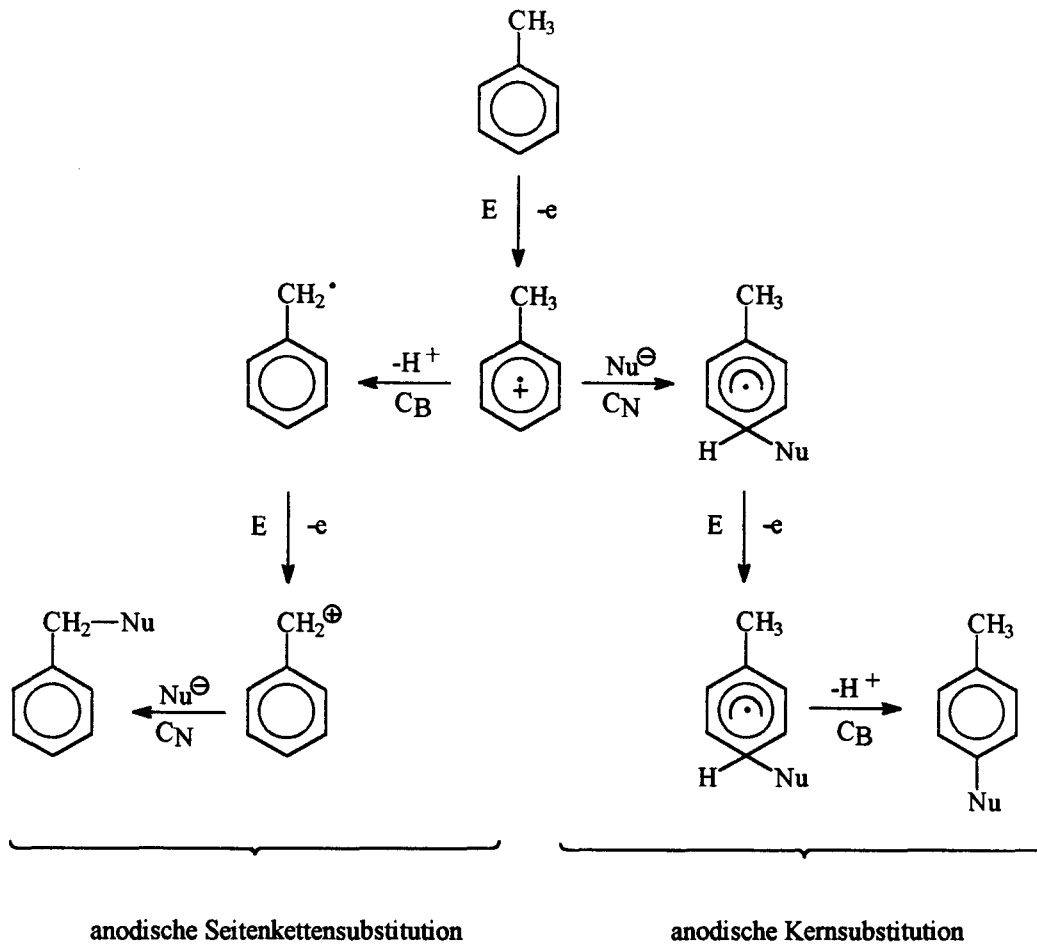
Oxidation des Nucleophils: Nu^- zum Radikal und dessen Reaktion mit dem Substrat RH .



Die Alkoxylierung - ausgenommen die der bei niedrigem Potential oxidierbaren Elektrophore - läuft wahrscheinlich nach diesem Weg ab (zumindest an Pt-Anoden, an Graphitanoden läuft die Methoxylierung wahrscheinlich über Radikalkationen ab).

3.3.2. Radikalkationen als Zwischenstufe - direkte Oxidation des Elektrophors

Die Oxidation zum Radikalkation ist häufigster Reaktionsweg bei anodischen Substitutionen; wahrscheinlich verläuft auch die Fluorierung über diesen Weg, wobei höherwertige Nickelfluoride katalysieren; ferner die Acetoxylierung, die Acetamidierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe und die anodische Kern- und Seitenkettensubstitution von Aromaten. Der Reaktionsweg letzterer ist nachfolgend aufgezeigt:



Nachweis: Die Elektrolyse verläuft beim Oxidationspotential der Aromaten, d.h. bei niedrigerem Potential als dem der Nucleophile OAc^- , CH_3CN . Mit CN^- , Br^- als Nucleophil erfolgt keine Substitution bei 0.5 V (gKE), dem Oxidationspotential der Nucleophile, sondern erst anodischer beim Oxidationspotential der Aromaten.

3.4. Fluorierung

Austausch von aliphatischem H durch F. Wertvolle Synthesemethode, die auch industriell interessant ist (Simon-Prozeß bei 3M-Company, benutzt bereits 1951 eine 10.000 A Elektrofluorierungsanlage) zur Darstellung perfluorierter Verbindungen. Perfluorierte Verbindungen sind interessant als Schmier-, Fließ-, Gleitmittel, als Dielektrika, Schutzgase, Imprägnierungsmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel. Alternative Synthesemethoden zur Perfluorierung sind kaum vorhanden; die bekannten chemischen Reaktionen dienen mehr zur selektiven Einführung einzelner F:

z.B.

Ersatz von Cl, Br, I durch F mit $\text{SbF}_3 + \text{Sb(V)}$, HgF_2

Umwandlung von C=O in CF_2 durch SF_4

Umwandlung von Alkoholen durch nucleophile Substitutionen mit F^- an den entsprechenden Sulfonsäureestern in Monofluoride.

Anodisch fluorierbare Substrate sind:

Kohlenwasserstoffe, Alkylhalogenide, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Amine.

Die Produkte sind meist Gemische durch C-C-Spaltung, d.h. Abbau und Partialfluorierung der eingesetzten Verbindungen; die Ausbeuten liegen durchschnittlich zwischen 20 - 30 %. Substrate mit elektronenziehenden Gruppen (CO₂H, SO₃H) werden weniger abgebaut und liefern höhere Ausbeuten an perfluoriertem Produkt.

Substrat	Produkt
Octan	CF ₄ (10,4 % c), C ₂ F ₆ (3 %), C ₈ F ₁₈ (12,5 % c)
CH ₃ CO ₂ H	CF ₃ CO ₂ H (71 % m)
CH ₃ SO ₃ H	CF ₃ SO ₃ H (96 % m)

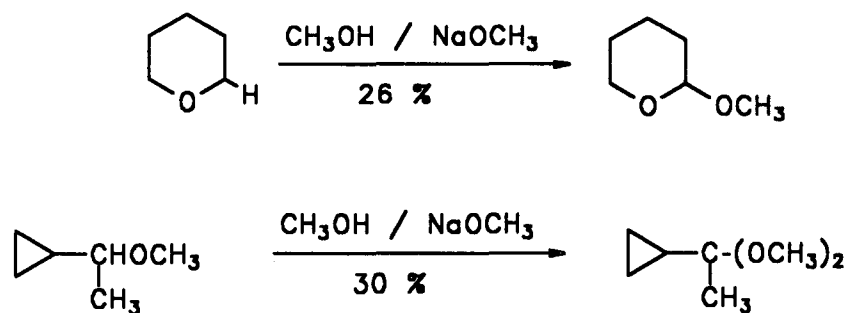
c = Stromausbeute, m = Materialausbeute

Durchführung der anodischen Fluorierung: Es wird in einer ungeteilten Zelle bei Klemmenspannungen zwischen 3.5 - 5 V (unter dem Abscheidungspotential von F₂) in HF/LiF (NaF, KF) als Elektrolyt und einer Nickelanode fluoriert. Nickel ist als Anodenmaterial essentiell für die Fluorierung, wahrscheinlich spielen höherwertige Ni(III)-, Ni(IV)-Fluoride als Elektrokatalysatoren eine Rolle; elementares F₂ tritt nicht auf. Elektrolysegefäße sind aus Fe oder Kunststoff (PVC) gefertigt.

Lit.: ⁶

3.5. Alkoxylierung, Acetoxylierung, Acetamidierung

Alkoxylierung aliphatischer Verbindungen: Austausch eines zu einer Alkoxygruppe α -ständigen H durch eine Methoxygruppe



⁶Schmeisser, *Chemie-Ing.-Techn.* 1964, 36, 9.

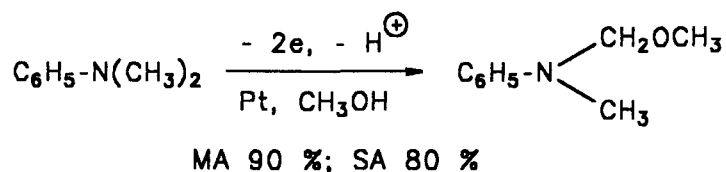
Nagase, *Fluorine Chem. Rev.* 1967, 1, 77.

Childs, *J. Electrochem. Soc.* 1971, 118, 1246.

Die Ausbeuten sind relativ niedrig; die Reaktion hat präparativ gewisse Bedeutung in der Umwandlung unreaktiver Ether in Aldehyde.

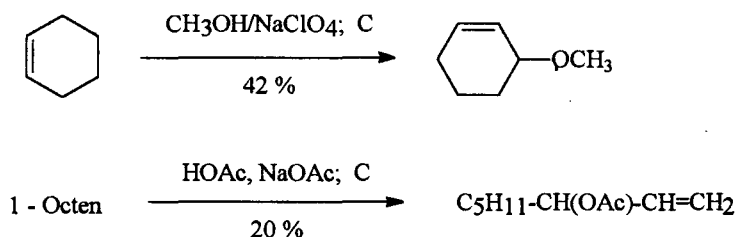
Lit.:⁷

Höhere Ausbeuten bei stärkerer C-H-Aktivierung, z.B.



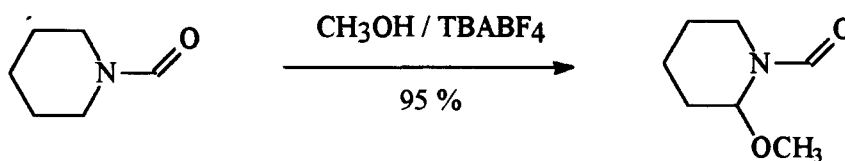
Lit.⁸

Austausch allylischer H durch Methoxy-, Acetoxygruppen:



Die Reaktion besitzt gewisse Bedeutung zur Darstellung von Allylalkoholen, die als Bausteine in Terpensynthesen dienen können.

Austausch eines zu einem Amid-Stickstoff α -ständigen H durch eine Alkoxygruppe:



α -Methoxyalkylamide sind Vorläufer von Acylimmonium-Ionen, die als Elektrophile Verwendung finden können oder zu Vinylamiden deprotoniert werden.

Lit.: K. Nyberg, R. Servin, *Acta Chem. Scand B* 30, 1976 640.

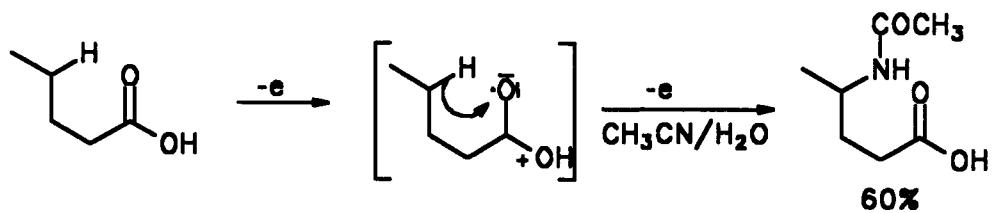
Alternative: Austausch einer Carboxylgruppe gegen eine Alkoxygruppe in N-Acyl- α -amino-carbonsäuren (siehe 3.1).

⁷ Shono, *JACS* 1969, 91, 2803.

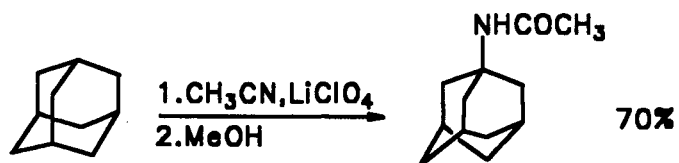
⁸ *JACS* 1968, 90, 91.

Acetamidierung:

C₅- und C₆-Carbonsäuren werden selektiv in γ -Stellung acetamidiert:



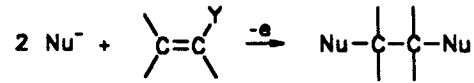
Diese selektive anodische Acetamidierung besitzt keine chemische Alternative. Die anodische Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die stabile Carbeniumionen liefern, ergibt in Acetonitril Acetamide.



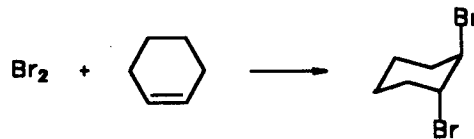
Lit.: L. Miller, *JACS* 1973, 95, 8631.

4. Anodische Addition

Nucleophile lassen sich anodisch an elektronenreiche Doppelbindungen addieren:



Die Elektrolyse ergänzt hier präparativ die chemische Addition von Elektrophilen an elektronenreiche Doppelbindungen

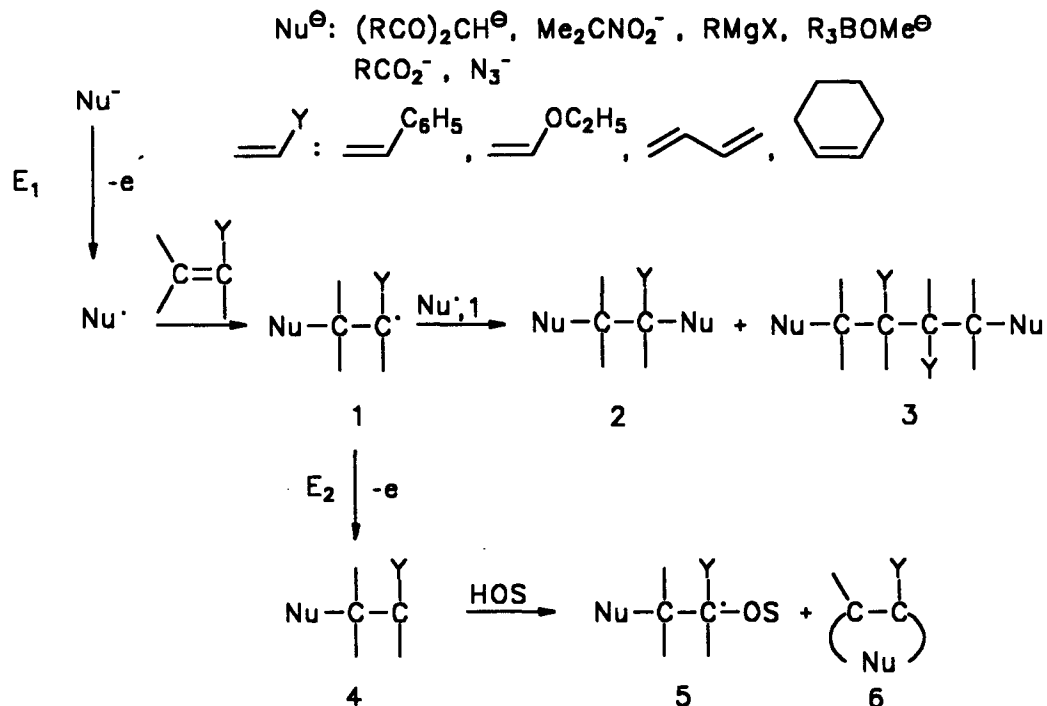


und von Nucleophilen an elektronenarme Doppelbindungen (Michael-Addition):



Die Addukte werden über anodisch erzeugte Radikale des Nucleophils oder Olefinradikalkationen gebildet.

4.1. Oxidation des Nucleophils zum Radikal und dessen radikalische Addition

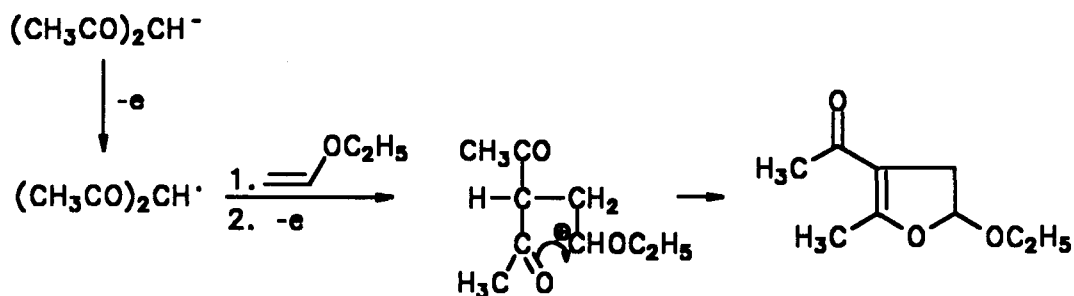


Das Primäraddukt 1 koppelt zum disubstituierten Monomeren 2 oder dimerisiert zum additiven Dimeren 3. Präparativ gesehen werden bei der Bildung von 3 vier Bausteine: zwei Nucleophile

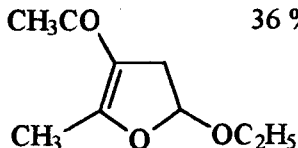
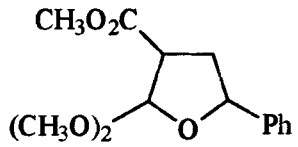
und zwei Olefine einstufig verknüpft, wobei die C-C-Bindung zwischen den Olefinen regioselektiv geschlossen wird. Wenn 1 bei ähnlichem oder kathodischerem Potential wie Nu oxidiert wird ($E_2 < E_1$, z.B. für $Y = OCH_3, Ph$), so entstehen über das Kation 4 Addukte 5 mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen bzw. durch intramolekulare Cyclisierung Ringverbindungen 6 (z.B. Dihydrofuranerivate, γ -Lactone).

Als Nukleophile wurden eingesetzt: Carboxylate, Anionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen, Nitrilen, aliphatischen Nitroverbindungen, Grignardverbindungen, Borate und Natriumazid. Präparatives Interesse verdient die Addition von Carboxylaten, anionisierten 1,3-Dicarbonylverbindungen und von Natriumazid.

Unter den Olefinen liefern Diene, Arylolefine und Enoether gute bis befriedigende Adduktausbeuten (40 - 80 %). Mit Dienen erhält man abhängig von der Stromdichte bevorzugt 2 (hohe I) bzw. 3 (niedrige I) mit Arylolefinen werden radikalische (2 und 3) und kationische Addukte (5 und 6) gewonnen, während mit Enolethern ausschließlich 5 und 6 entstehen. Rein aliphatische Olefine (Cyclohexen, 1-Octen, Cycloocten) ergeben nur mäßige Adduktausbeuten (10-40 %); Produkte sind 2 und allylsubstituierte Verbindungen.



Addukt - Typ

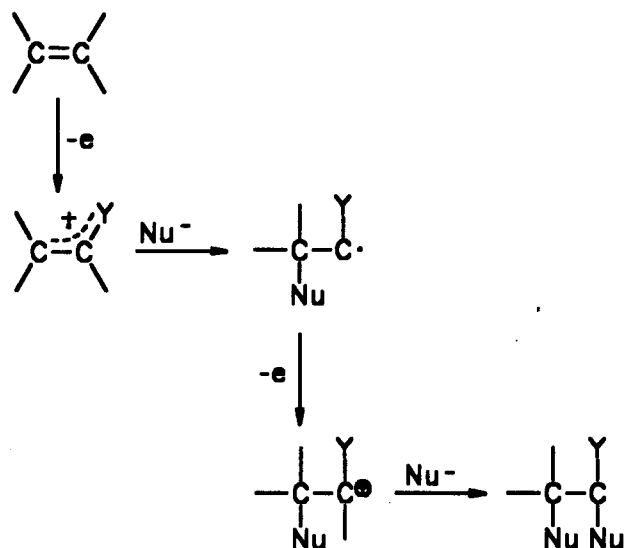
Nukleophil	Olefin	2	3	6
$\text{EtO}_2\text{C}-\text{CO}_2^-$	Butadien	$\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{CO}_2\text{Et}$ 6 % $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{CO}_2\text{Et}$ 65 %	$\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}_8-\text{CO}_2\text{Et}$ 70 % (I = 25 mA/cm ²) $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}_8-\text{CO}_2\text{Et}$ 24 % (I = 660 mA/cm ²)	
$\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$	Styrol	$(\text{MeOC}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(-\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Me}$ 4 %	$[\text{MeO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{Ph}]_2$ 40 %	
1,3-Dicarbonylverb. $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}-$	Styrol		$[(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Ph}]_2$ 15 %	
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}^-$	Vinylethylether			 36 %
$(\text{CH}_3\text{O}_2)_2\text{CH}^-$	Styrol			 43 %

Alternative Chemische Methoden zur Darstellung von additiven Dimeren sind nicht beschrieben

Um die anodische Addition präparativ noch attraktiver zu machen, muß das Produktspektrum teilweise noch vermindert werden.

Lit.: H.J. Schäfer, A. Al Azrak, *Chem. Ber.* 1972, 105, 2398-2418.

4.2. Oxidation des Olefins zum Radikalkation und dessen Solvolyse




Dieser Weg wird für die anodische Addition an leichter oxidable Aromaten (z.B. Furan, Phenoether) bzw. leichter oxidierbare Olefine (Stilben, Cyclooctatetraen, Cyclohexen, Enolacetate) an Graphitelektroden angenommen.

Als Nukleophile wurden eingesetzt: CH_3OH , CH_3CO_2H , OH , CO_2H ,-Gruppen im Substrat.

Beispiele:

Olefin	Nukleophil	Produkt
	CH_3OH	 73 %
	$-OH$	 60-70 %

<i>trans</i> -Stilben	CH ₃ OH	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{CH}-\text{CH}-\text{Ph} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ meso 26% d, l 18%
Cyclohexen	CH ₃ OH	

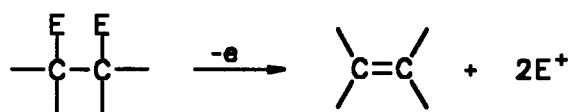
Alternative chemische Methoden verlaufen über mehrere Stufen: z.B. Addition von Br₂, I₂ an das Olefin, Substitution von Br, I gegen CH₃OH, CH₃CO₂H; zusätzlich entstehen brom- und jodhaltige Nebenprodukte.

Lit.: H.J. Schäfer, in M.M. Baizer Organic Electrosynthesis, 3. Auflage, 1991, S.

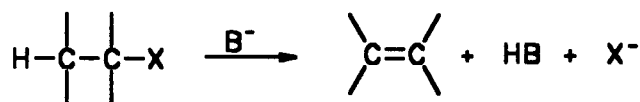
5. Anodische Eliminierung und Spaltung

5.1. Eliminierung

Bei der anodischen Eliminierung werden zwei Elektrophile E⁺ (H⁺ bzw. CO₂H⁺) unter Bildung einer Doppelbindung abgelöst.

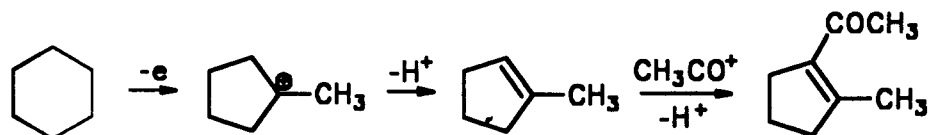


Sie ergänzt die chemische Eliminierung, bei der durch Ablösung eines Nucleophils und eines Elektrophils die Doppelbindung entsteht:



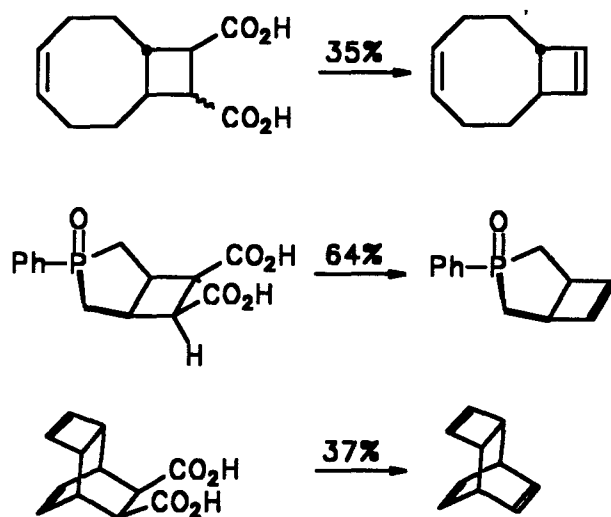
Die anodische Dehydrierung von Alkanen zu Alkenen ist präparativ nur unbefriedigend gelöst. In Brennstoffzellen werden zwar Alkane primär zu Alkenen dehydriert, doch werden die Alkene leichter oxidiert als die Alkane, so daß CO₂ und H₂O als Endprodukte entstehen.

In FSO₃H/HOAc lassen sich Alkane dehydrieren; die Alkene reagieren mit den Acyliumionen dieses Medium zu α,β-ungesättigten Ketonen, die isolierbar sind, da sie schwieriger oxidabel als die Ausgangsverbindung sind.



Die präparative Anwendung der Reaktionen ist eingeschränkt, da der aggressive Elektrolyt viele funktionelle Gruppen angreift und die intermediären Carbenium-Ionen durch Hydrid- und Kohlenstoff-Verschiebungen Isomerengemische liefern.

Durch die anodische Bisdecarboxylierung vicinaler Dicarbonsäuren läßt sich die Doppelbindung regiospezifisch einführen. Vic-Dicarbonsäuren, die bei [4+2]- und [2+2]-Cycloadditionen mit z.B. Maleinsäureanhydrid entstehen, sind Schlüsselverbindungen zur Darstellung polycyclischer Kohlenwasserstoffe. Der anodischen Bisdecarboxylierung kommt große präparative Bedeutung zu, da sie die Umwandlung der synthetisch weniger brauchbaren Dicarbonsäuren in synthetisch wertvolle Olefine erlaubt. Die anodische Bisdecarboxylierung ist der chemischen [Oxidation der Dicarbonsäuren mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$] in der Anwendungsbreite überlegen. Zur anodischen Bisdecarboxylierung wird die Dicarbonsäure mit Et_3N neutralisiert und in einer ungeteilten Zelle an einer Pt-Anode in Pyridin/Wasser (9 : 1) elektrolysiert.

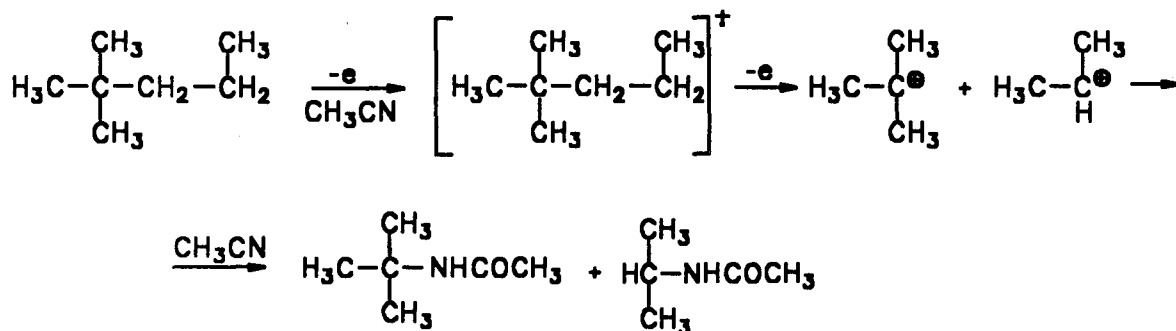


5.2. Anodische Spaltung

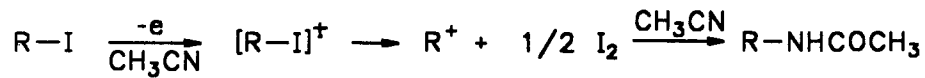
Substrate lassen sich über intermediäre Radikalkationen bzw. Alkoxyradikale anodisch spalten.

Das Radikalkation dissoziiert: z.B.

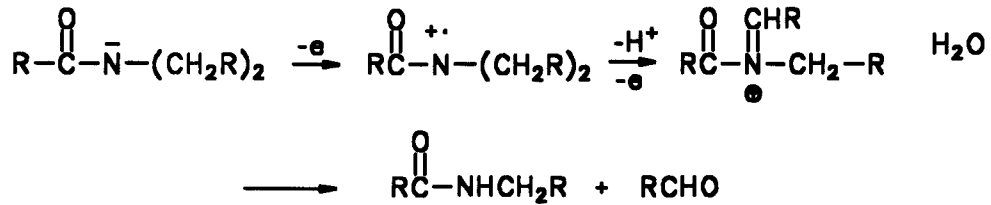
bei der Spaltung von Alkanen



bzw. der Spaltung von Alkyljodiden:

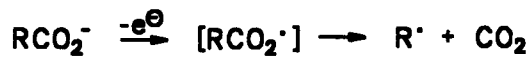


oder das Radikalkation wird deprotoniert: z.B. bei der Dealkylierung von Amiden

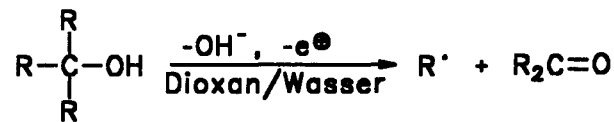


Durch Oxidation von Carboxylaten bzw. von Alkoholaten gebildete Oxyradikale fragmentieren: z.B.

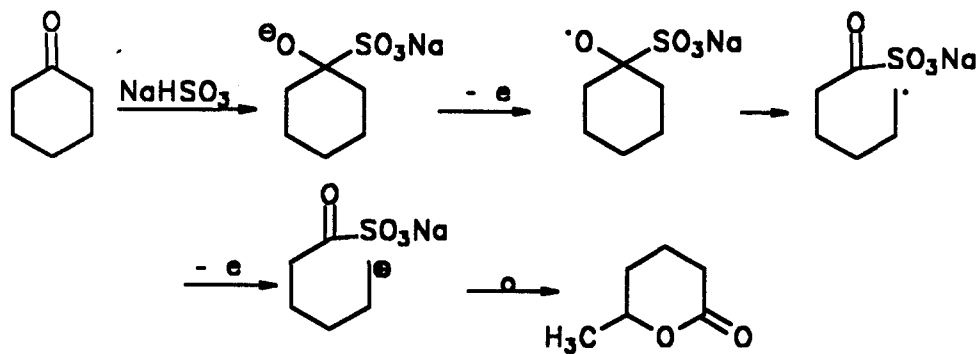
in der Kolbe-Elektrolyse



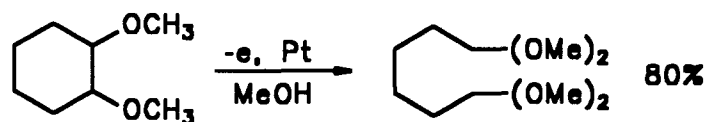
oder bei der Spaltung tert. Alkohole



oder bei der Umwandlung cyclischer Ketone in Lactone über die Bisulfitaddukte



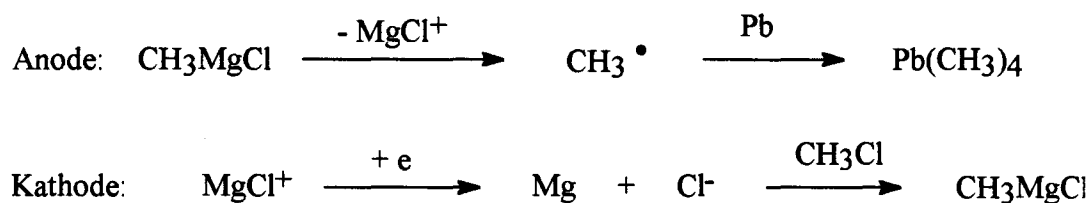
In guter Ausbeute ist die Glykolspaltung von vic-Diethern möglich.



6. Synthese metallorganischer Verbindungen

Metallorganische Verbindungen R-Me lassen sich durch anodische Ummetallierung, d.h. Elektrolyse von Grignard-Reagentien bzw. Alkyli-alkylen in At-Komplexen $M^+ [(C_2H_5)_3 MeX]^-$ [$M = Na, K, R_4N; X = C_2H_5, F, Cl, Me = B, Al$] an aktiven Anoden in guten Ausbeuten darstellen.

Die Firma NALCO gewann durch Elektrolyse von CH_3MgCl an Bleischrot (Festbett) -anoden 18.000 jato $Pb(Me)_4$ gemäß



Umwandlung im Labormaßstab:

at-Komplex	aktive Anode	metallorganische Verbindungen	
Na B(CH ₂ CH ₃) ₄	Pb	Pb(Et) ₄	91 %
Na B(CH ₂ CH ₃) ₄	Bi	Bi(Et) ₃	94 %
Na B(CH ₂ CH ₃) ₄	Sb	Sb(Et) ₃	51 %

Lit.: H. Lehmkuhl, *Synthesis* 1973, 377.

7. Polymerisation

Monomere lassen sich durch Addition, Kondensation oder Ringöffnung polymerisieren.

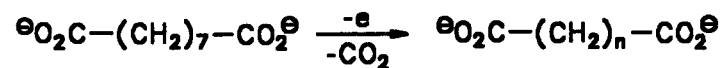
7.1. Additionspolymerisation

Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril werden radikalisch durch anodische Oxidation von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{KOAc}$, d.h. Methylradikalen als Initiatoren polymerisiert. Die Polymerausbeute steigt linear mit der Elektrolysezeit, das mittlere Molekulargewicht ist umgekehrt proportional zu I.

Styrol, Methylstyrol, Vinylethylether, Vinylcarbazol lassen sich radikalisch und kationisch in Nitrobenzol / Et_4N^+ , ClO_4^- in hoher Stromausbeute (1000 kg/Ah) polymerisieren.

7.2 Kondensationspolymerisation

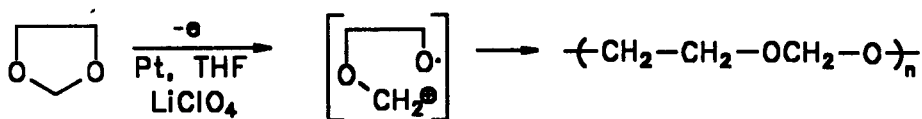
Dicarbonsäuren liefern durch doppelte Decarboxylierung makromolekulare Kondensate:



$$M = 3200$$

7.3 Ringöffnende Polymerisation

Cyclische Ether, z.B. 1,3-Dioxolan ergeben kationisch (THF/ LiClO_4) mit Stromausbeuten um 50 kg/Ah Polykondensate:

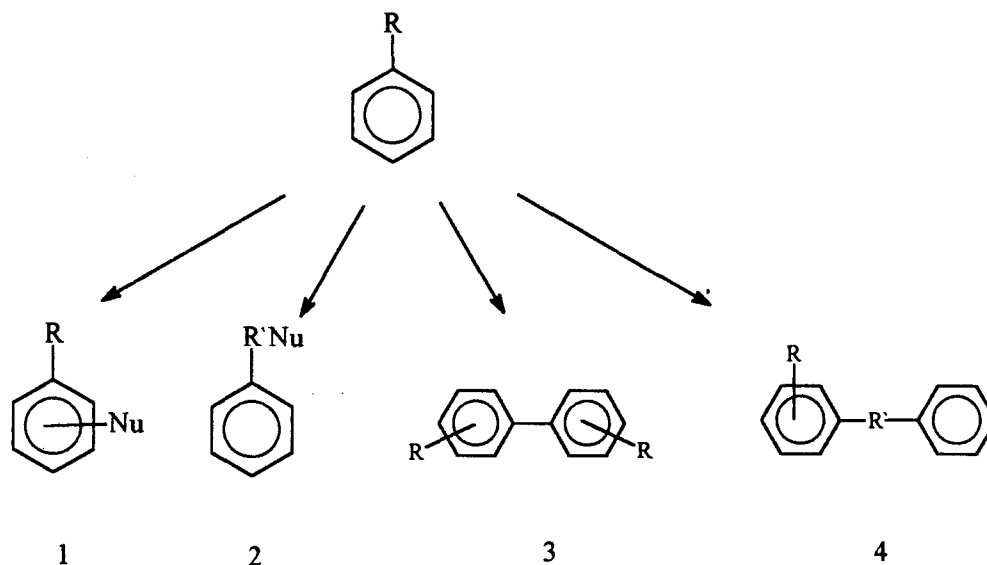


8. Anodenreaktionen einzelner Elektrophore

8.1 Kohlenwasserstoffe

8.1.1 Aromaten

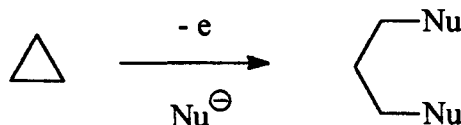
Elektronenreiche Aromaten reagieren in Gegenwart von Nucleophilen zu Kern- **1** und/oder seitenkettensubstituierten Aromaten **2**. In nicht nucleophilen Solventien werden Diphenyl-**3** bzw. Diphenylmethanderivate **4** erhalten (siehe Abschnitt 1.4).



8.1.2 Aliphaten

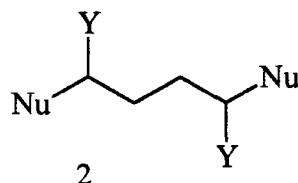
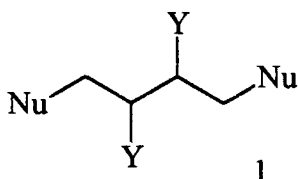
Nichtaktivierte Aliphaten werden in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{HOAc}$ zu Acetylolefinen dehydriert (Produktgemisch! siehe Abschnitt 5.1). Kohlenwasserstoffe, deren Oxidation stabile Carbeniumionen ergibt (Adamantan, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$), liefern in CH_3CN in guten Ausbeuten Acetamide. Verzweigte Kohlenwasserstoffe werden in CH_3CN zu niedermolekularen Acetamiden gespalten (siehe Abschnitt 5.2).

Durch den Vinylrest aktivierte Aliphaten liefern Allylsubstitutionsprodukte, durch OCH_3 aktivierte bilden Acetale (siehe Abschnitt 3.5); Cyclopropane erleiden Ringöffnungen:



8.2 Olefine

Olefine ergeben anodisch in Gegenwart von Nukleophilen (OAc^- , OCH_3^-) 1,2- (1,4)-Bisaddukte. Durch additive Dimerisierung werden disubstituierte Kopf-Kopf-Dimere **1** (siehe Abschnitt 4.1), durch Dimerisierung über Radikalkationen Schwanz-Schwanz-Dimere **2** (siehe Abschnitt 4.2) gebildet.



1: $\text{Nu}=\text{N}_3^-$, $\text{CH}(\text{COR})_2$,
Alkyl, $(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}$

2: $\text{Nu}=\text{OCH}_3$

8.3 Carbonsäuren

Carbonsäuren liefern durch Kolbedimerisierung symmetrische und unsymmetrische Kupplungsprodukte (siehe Abschnitt 2.1). Durch Kolbe-Elektrolyse zu Carbeniumionen werden Substitutions-, RNu , Umlagerungs-, Fragmentierungsprodukte und Olefine erhalten (siehe Abschnitt 3.1).

8.4 Amine

Aromatische Amine koppeln über Radikalkationen zu Benzidinen (C-C-Dimerisierung), Azo-Verbindungen (N-N-Dimere) und/oder Diphenylaminen (C-N-Kupplung) - siehe Abschnitt 2.2. Aliphatische Amine werden zu dialkylierten Aminen und Aldehyden gespalten (siehe Abschnitt 5.2).

Literaturzusammenstellung

„Präparative Organische Elektrochemie“

1. F. Fichter, „Organische Elektrochemie“, Verlag Steinkopf, Darmstadt 1942
2. S. Swann, „Electrolytic Reactions“, in *Techniques of Organic Chemistry*, A. Weissberger Ed., Vol. II, 2nd Ed., S. 385, Interscience, New York 1956
3. M.J. Allen, „Organic Electrode Processes“, Chapman a. Hall, London 1958
4. B.C. Weedon, „Kolbe-Electrolytic Synthesis“, *Adv. in Organic Chemistry*, **1960**, Vol. 1, S. 1
5. G.F. Svavkoskaya, S.A. Voitkevich, „Electrolytic Condensation of Carboxylic Acids“, *Russ. Chem. Reviews* **1960**, 29, 161
6. A.P. Tomilow et al., Anodic Substitution, *Russ. Chem. Reviews* **1961**, 30, 640
7. F.J. Popp, H.P. Schulz, „Electrolytic Reduction of Organic Compounds“, *Chem. Reviews* **1962**, 62, 19
8. S. Wawzonek, „Synthetic Electroorganic Chemistry“, *Science* **1967**, 39, 1955
9. N.L. Weinberg, H. R. Weinberg, „Electrochemical Oxidation of Organic Compounds“, *Chem. Reviews*, **1968**, 68, 449
10. J.H.P. Utley, „Electroorganic Chemistry“, *Ann. Reports of the Chem. Soc. (B)* **1968**, 65
11. M.M. Baizer, „Recent Developments in Electroorganic Synthesis“, *Naturwissenschaften* **1969**, 56, 405
12. L. Ebersson, „Electrochemical Reactions of Carboxylic Acids and Related Processes“, in *Chem. of Carboxylic Acids and Esters*, S. Patai Ed., S. 53, Interscience Publ. London 1969
13. M. Fleischmann, D. Pletcher, „Organic Electrochemistry“, *RIC Reviews* **1969**, 2, 87
14. J.D. Anderson, J.P. Petrovich, M.M. Baizer, „Electrochemical Preparation of Cyclic Compounds“, in *Adv. in Organic Chemistry* **1969**, Vol. 6, S. 257
15. F. Beck, „Entwicklungsstand der Elektrosynthese org. Verb.“, *Chem.-Ing.-Techn.* **1970**, 42, 153
16. M.M. Baizer, J.P. Petrovich, „Electrolytic Reductive Coupling: Synthetic a. Mechanistic Aspects“, in *Progr. in Phys. Org. Chem.* **1970**, 7, 189
17. S. Wawzonek, „Electroorganic Synthesis“, *Synthesis* **1971**, 285
18. L. Ebersson, H. Schäfer, „Organic Electrochemistry“, *Fortschr. d. chem. Forsch.* **1971**, 21, 1
19. L. Ebersson, N.L. Weinberg, „Electroorganic Synthesis - Useful Tool for Synthetic Organic Chemists“, *Chem.-Ing. News* **1971**, 49

20. P. Iversen, „Electrolysis in Org.-Chem.“, *Chemie in unserer Zeit* **1971**, 5, 179
21. M. Fleischmann, D. Pletcher, „The Electrode Reactions of Organic Molecules“, in: N.S. Hush, *Reactions of Molecules at Electrodes*, Wiley-Interscience, London, N.Y. 1971
22. J. Chang, R.F. Large, G. Popp, „Electrochemical Synthesis“, in *Techniques of Chemistry*, A. Weissberger, Ed., Vol. 1, Part 2B, S. 1, Interscience; New York 1971
23. H. Lund, „Electrochemistry of the Hydroxyl Group“ in *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, S. Patai, Ed., S. 253, Interscience Publ. London 1971
24. F. Beck, „Kathodische Dimerisierung“, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 798
25. F. Beck, „Päparative Aspekte der Organischen Elektrosynthese, Metalloberfläche **1972**, 26, 214
26. K. Sasaki und W.J. Newby, *J. Electroanal. Chem.* **1969**, 20, 137
27. M.M. Baizer, *Organic Electr. Chemistry*, Dekker 1970
28. F. Beck, *Electroorganische Synthesen*, Verlag Chemie 1974
29. M. Fleischmann und D. Pletcher, *Adv. Phys. Org.-Chem.* **10**, 155, Academic Press 1973
30. Norman L. Weinberg, „Technique of Electroorganic Synthesis“, *Techniques of Chemistry*, Vol. V, Part. I. Wiley 1974
31. D.T. Sawyer and J.L. Roberts, „Experimental Electrochemistry for Chemists“, Wiley 1974
32. L. Ebersson, *Modern Synth. Methods*, Herausg. R. Sheffold 1980
33. H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 978
34. S. Torii, *Electroorganic Synthesis, Oxidations*, Verlag Chemie 1985
35. T. Shono, *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Springer 1984
36. H. Schäfer, *Kontakte (Merck)* **1987** (2), 17.
37. H. Schäfer, *Kontakte (Merck)* **1987** (3), 37.
38. H.J. Schäfer, *Topics in Current Chemistry* **1987**, 142, 102
39. H.J. Schäfer, *Topics in Current Chemistry* **1990**, 152, 91
40. H. Lund, M.M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, 3. Ed., M. Dekker, Inc., 1991
41. R.D. Little, N.L. Weinberg, *Electroorganic Synthesis*, Festschrift for M.M. Baizer, M. Dekker, Inc., 1991
42. L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1987
43. A.J. Fry, W.E. Britton, *Topics in Organic Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1986
44. J. Volke, F. Liska, *Electrochemistry in organic Synthesis*, Springer 1994.