

Skript

Kathodenprozesse

zum

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

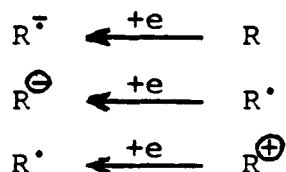
(Stand 2000)

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

Kathodenprozesse

Synthesemöglichkeiten an der Kathode

An der Kathode werden Elektronen von der Elektrode auf unvollständig besetzte, nicht bindende Orbitale (Radikale, Kationen) und antibindende σ , π -Orbitale in Neutralsubstanzen übertragen:



Die intermediären Radikale können dimerisieren, disproportionieren, sich an Doppelbindungen addieren oder werden zu Carbanionen weiterreduziert; die Carbanionen können mit Elektrophilen reagieren (H^+ , CO_2 , aktivierte Doppelbindungen); die Radikalanionen können sowohl nukleophil wie radikalisch reagieren bzw. dissoziieren gemäß: $\text{RX}^{\ominus} \longrightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{X}^{\ominus}$.

Die Kathodenreaktionen werden nachfolgend nach der Umwandlung im Substrat klassifiziert in:

1. Kathodische Substitution
2. Kathodische Spaltung und Eliminierung
3. Kathodische Addition
4. Kathodische Kupplung
5. Kathodische Cyclisierung

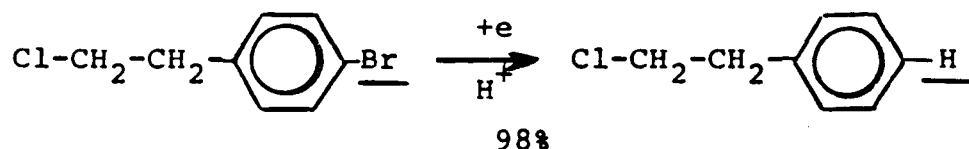
und in spezielle Kathodenreaktionen

6. Polymerisation
7. Metallorganische Verbindungen

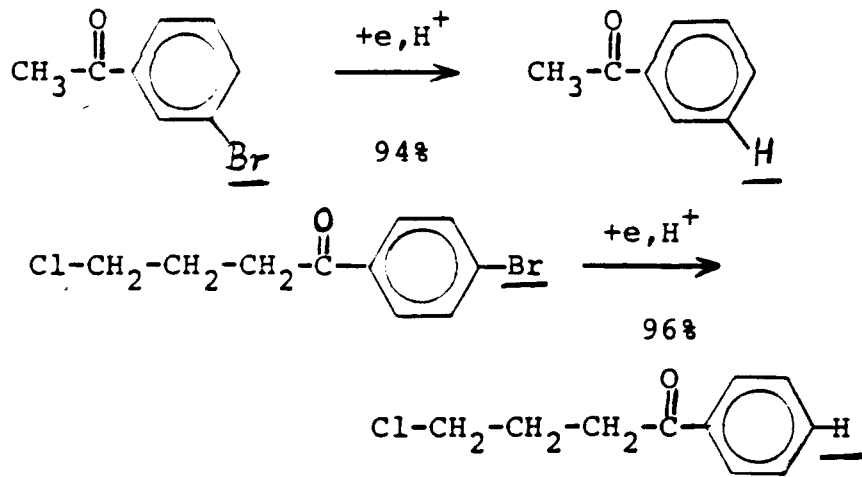
3.1 Bemerkungen zu den Reaktionsgrößen

1. Substrat und Reduktionspotential *

Über die Lage der Reduktionspotentiale siehe , S. 4. Reduktion bei kontrolliertem Potential erlaubt die selektive Umwandlung von polyfunktionell substituierten Verbindungen:



* Praxis der organischen Elektrosynthese im Labormaßstab,



2. Effekt des Leitsalzes

Bei negativen Potentialen häufen sich in der elektrischen Doppelschicht Kationen; wenn diese Kationen nicht hydratisiert sind (große Kationen z.B. quartäre Ammoniumionen), so bildet sich trotz Verwendung eines wässrigen Elektrolyten in der Doppelschicht eine Region mit kleiner Wasseraktivität aus, d.h. die Protonierung von Carbanionen wird zurückgedrängt. Dies erklärt den ausgeprägten Leitsalzeffekt bei der Hydrodimerisierung von Acrylnitril; in Gegenwart von quartären Ammoniumsalzen werden hohe Ausbeuten an Adipodinitril erhalten, bei Verwendung von hydratisierten Lithiumsalzen dagegen entsteht überwiegend Propionitril.

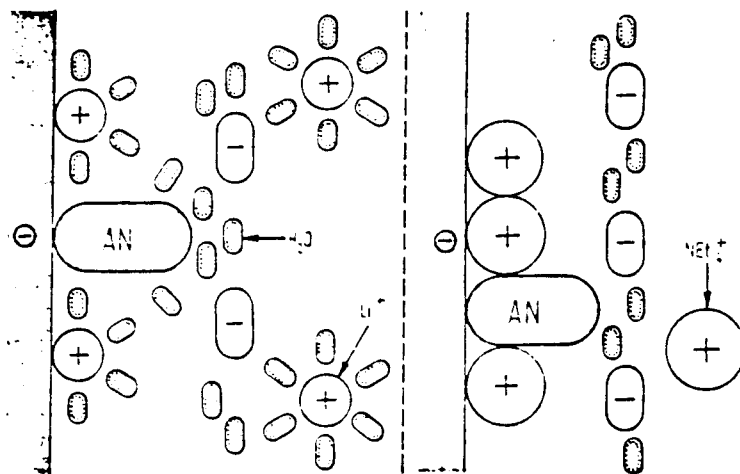
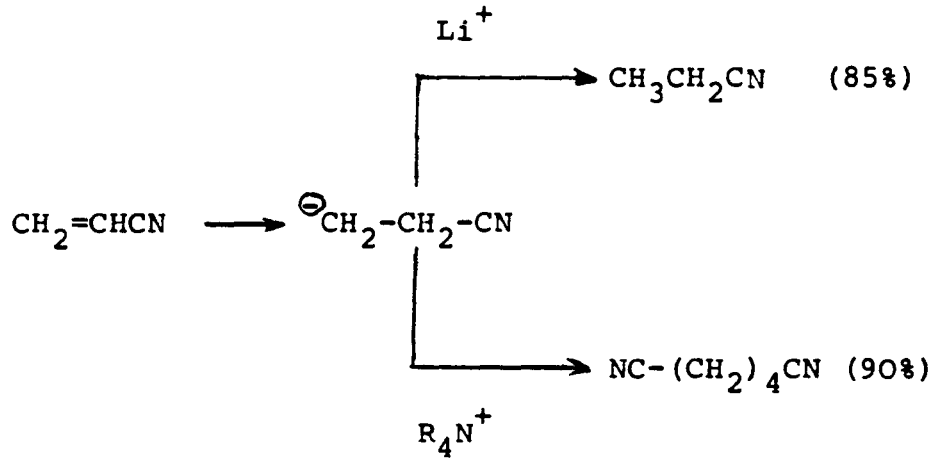


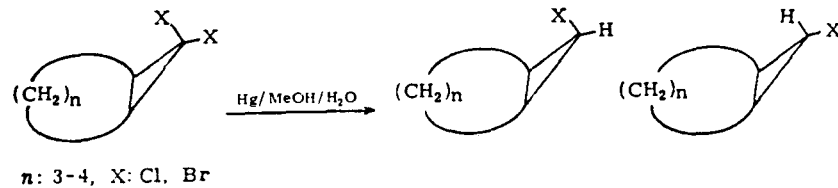
Abb. 1 Wasseraktivität an der Phasengrenze.
(AN = Acrylnitrilmolekül).



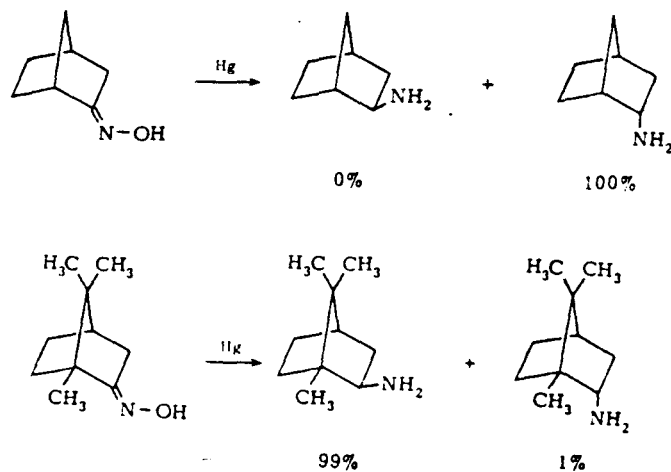
Enantioselektive Elektroreduktionen mit chiralen Leitsalzen: L. Hörner et al., Liebigs Ann. 1977, 1365.

3. Stereochemische Effekte

Die Enthaloogenierung von gem-Dihalocyclopropanen verläuft exo-stereoselektiv (endo-Cl/exo-Cl = 5.2). Da die Annäherung des exo-Chlors an die Kathode sterisch weniger behindert ist.



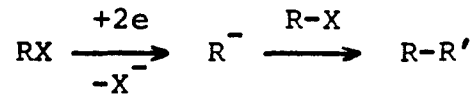
Entsprechend werden im Campher- und Norcampheroxim das Substrat an der am wenigsten sterisch behinderten Seite zum Amin reduziert.



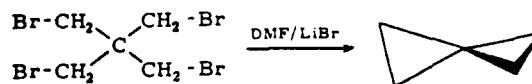
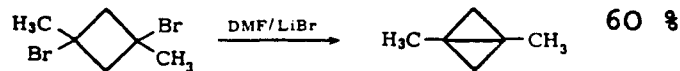
Reaktionstypen kathodischer Reduktionen

3.2 Kathodische Substitutionen

Bei kathodischen Substitutionen wird reduktiv die C-X-Bindung gespalten unter Bildung eines Anions, das anschließend als Nukleophil mit Alkylhalogeniden reagiert:



d.h. reduktiv wird ein Halogen durch den C-Rest ersetzt. Die intramolekulare kathodische Substitution ermöglicht die Darstellung von Cyclopropanen bzw. Bicyclobutanen aus 1,3-Dibromiden.



Die Ringschlußtendenz nimmt mit zunehmender Ringgröße ab:

1,3-Dibrompropan \longrightarrow 100% Cyclopropan; 1,4-Dibrombutan \longrightarrow 25% Cyclobutan; 1,5-Dibrompentan $\not\rightarrow$ Cyclopentan; *siehe auch S. 19, 3.7.*

3.3 Kathodische Spaltung

In der kathodischen Spaltung wird das reduktiv durch Spaltung der C-X-Bindung gebildete Anion protoniert, d.h. X gegen H substituiert:

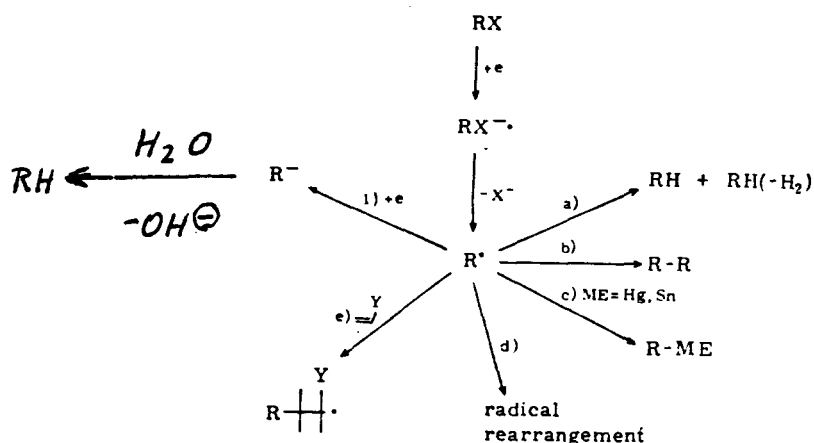


X = F, Cl, Br, I, SOR, SO₂R, NO₂, NR₃⁺, PR₃⁺, SCN, CN.

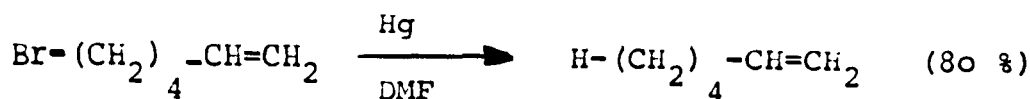
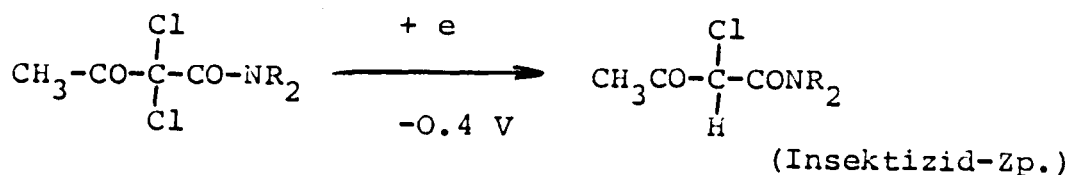
a) Spaltung der C-Hal-Bindung

Die Halogenide werden in der Reihenfolge (R-F) < R-Cl < R-Br < R-I bzw. X < X₂C < X₃C oder Alkyl < Benzyl, Allyl- zunehmend leichter reaktiv gespalten.

Als Reaktionsweg wird angenommen: zunächst wird ein Elektron auf das antibindende σ-Orbital der C-Hal-Bindung übertragen, das kurzlebige RX^{•-} (τ ~ 10⁻⁹ sec) zerfällt in X⁻ und R[•]. R[•] reagiert ab gemäß:

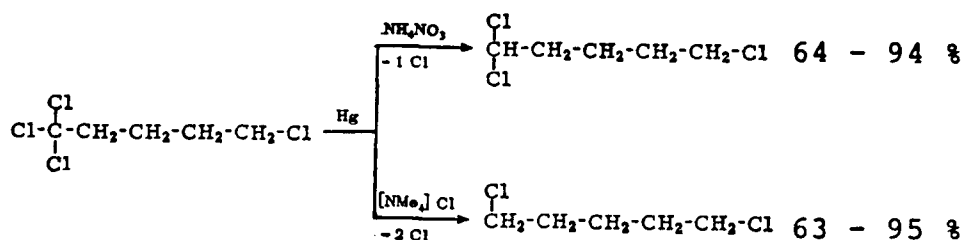


An aktiven Kathoden reagiert das Radikal mit dem Metall (c), z.B. [•]CH₂-CH₂-CN aus I-CH₂-CH₂-CN mit Hg, Sn, Pb oder Tl zu Hg (CH₂-CH₂-CN)₂, Sn₂ (CH₂-CH₂-CN)₆, Pb (CH-CH₂-CN)₄, Tl (CH₂-CH₂-CN)₂J. Substituierte Benzylbromide liefern nebeneinander (C₆H₅-CH₂)₂Hg und Dibenzyl (b). Neophylchlorid liefert ^tButylbenzol (94%) und ⁱButylbenzol (6%) durch radikalische Umlagerung (d). Bei der Reduktion von R-I i.G. von Olefinen entstehen die Olefinaddukte von R[•]. Diese Reaktionen werden hauptsächlich bei Jodiden bzw. Benzyl- und Allylhalogeniden beobachtet; bei Bromiden, Chloriden entstehen über R[•] → R-H.

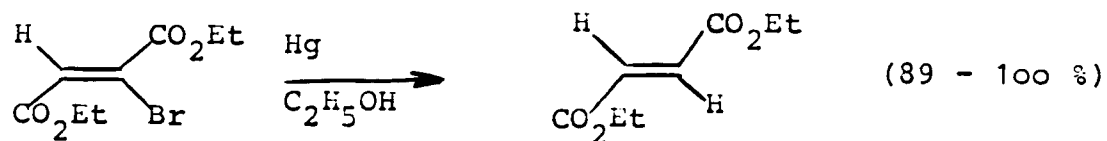


(7 %)

Je nach Wahl des Leitsalzes kann die Cl_3C -Gruppe - gebildet durch CCl_4 -Addition an Olefine - zur CHCl_2 - oder CH_2Cl -Gruppe reduziert werden:



Vinylhalogenide lassen sich unter Erhalt der Doppelbindung enthalogenieren:

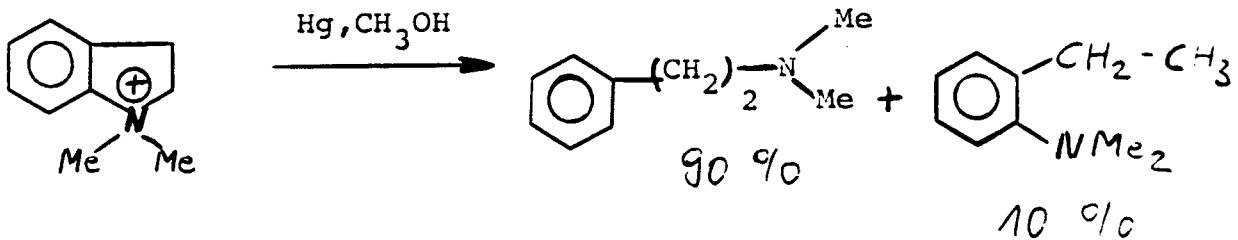


Die Debromierung von 1,2-Dibrombenzol liefert Dehydrobenzol in geringer Ausbeute; α,α' -Dibrom-p-xylol ergibt 5-10 % (2,2)-para-Cyclophan neben 90 % Poly-p-xylylen.

b) Spaltung anderer Bindungen

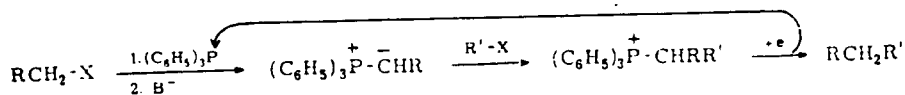
Quartäre Ammoniumsalze ergeben durch Spaltung der CN-Bindung R-H und ein tert. Amin. Die Substituenten lassen sich in nachstehender Reihenfolge zunehmend schwerer abspalten: Benzyl > Allyl > Phenyl > Alkyl. Durch Kombination von Alkylierung und reduktiver Dealkylierung lassen sich unsymmetrisch substituierte Amine $^1R^2R^3RN$ darstellen.

Cyclische Ammoniumsalze werden unter Ringöffnung gespalten:

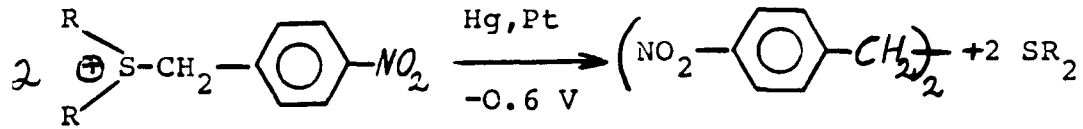


Bei Phosphoniumsalzen gilt eine ähnliche Haftfestigkeitsreihe: Benzyl > ^tButyl > ⁱPropyl > Butyl > Phenyl > Methyl. Durch alternierende Alkylierung-Dealkylierung und anschließende Racemat-Spaltung gelang es erstmals optisch aktive Phosphine bzw. Phosphoniumsalze darzustellen.

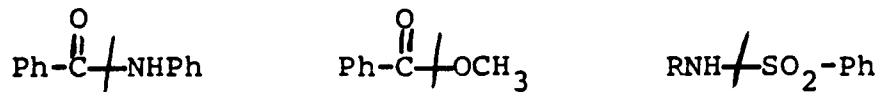
Bei der Alkylierung von Yliden läßt sich das Phosphin reduktiv für einen neuen Cyclus zurückgewinnen:



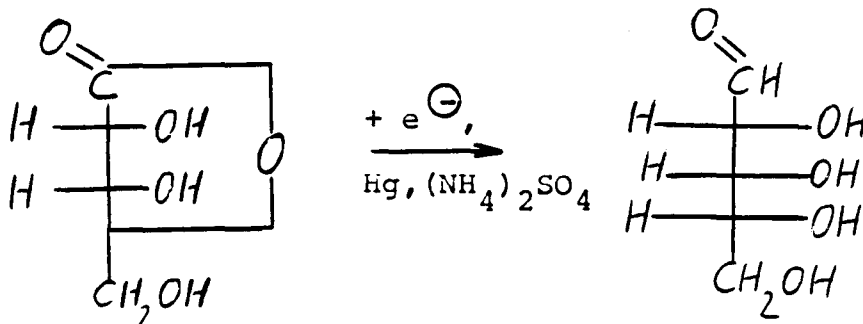
Tertiäre Sulfoniumsalze werden bei so positiven Potentialen kathodisch gespalten, daß z.B. NO₂-Gruppen nicht reduziert werden:



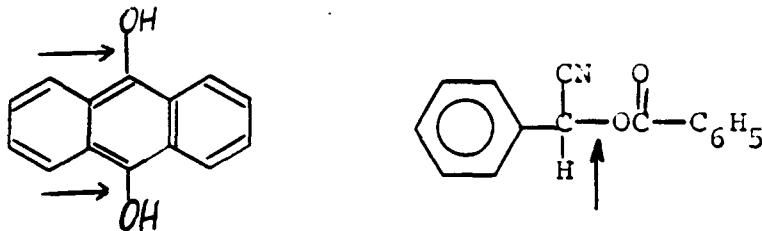
Amide und Ester werden zu Amin und Alkohol gespalten. Tosylamide ergeben Amine und Sulfinate:



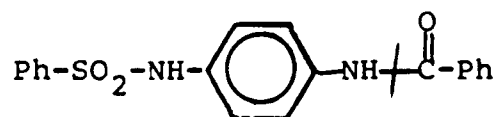
Technisch interessant ist die reduktive Spaltung des Lactonringes im Ribonolacton zur Ribose:



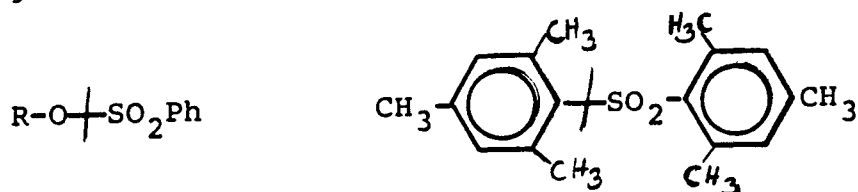
OR-Gruppen lassen sich abspalten, wenn sie α -ständig zu einer Ph-, CN, CO-Gruppe sind:



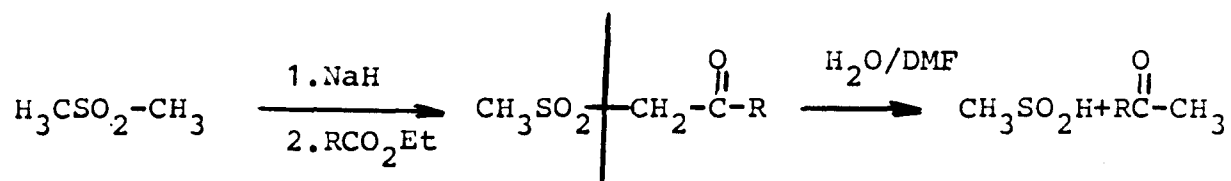
Sulfonyl-, Benzoyl-, Benzyl- und Carbobenzoxy-Schutzgruppen lassen sich reduktiv von Peptiden abspalten, ohne daß Racemisierung oder Peptidbindungsspaltung eintritt. Gruppen mit unterschiedlichem Reduktionspotential im gleichen Molekül lassen sich selektiv abspalten, wenn $\Delta E > 0.2 \text{ V}$:



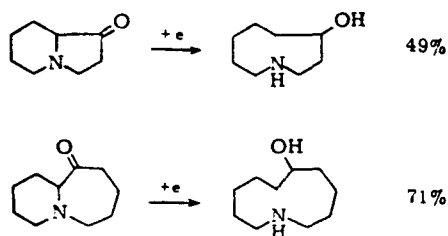
Tosylate liefern in Methanol Sulfinat- und den Alkohol mit Retention der Konfiguration. Sulfone - auch sterisch stark gehinderte - ergeben KW und Sulfinat.



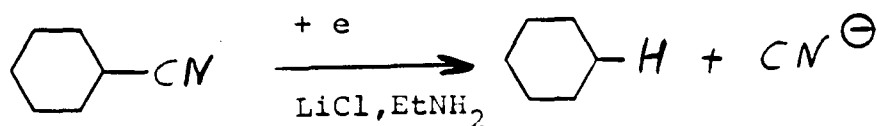
Ketosulfoxide (-sulfone) lassen sich in guten Ausbeuten spalten wodurch die Synthesesequenz, die bei Spaltung mit dem voluminösen Al/Hg unpraktisch war, attraktiv wird:



Durch C-N-Spaltung werden aus bicyclischen α -Aminoketonen 9-12-gliedrige Azacycloalkane zugänglich:



C-C-Spaltung wird bei der Reduktion gewisser Nitrile beobachtet:

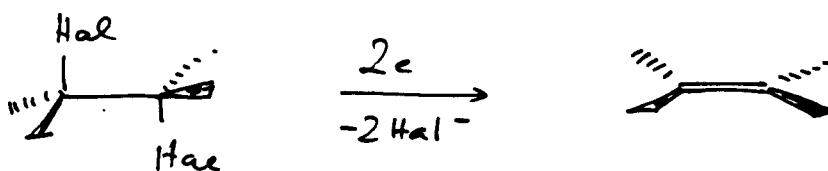


80 %

3.4. Kathodische Eliminierungen

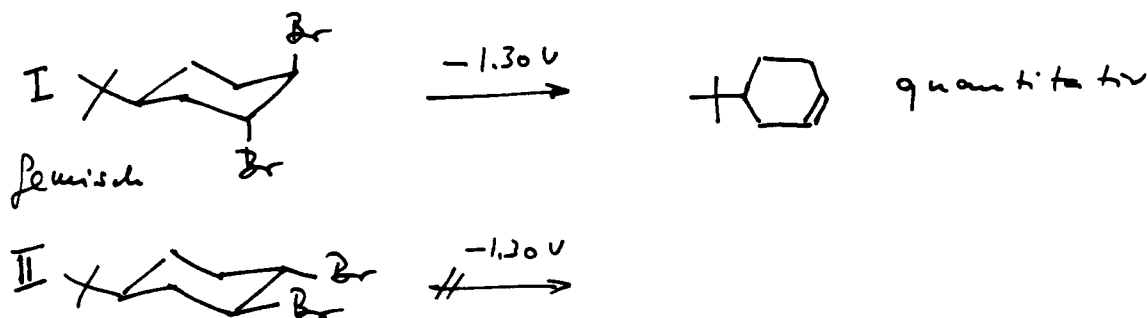
Vicinale Dihalogenverbindungen lassen sich reduktiv unter Ausbildung einer Doppelbindung dehalogenieren.

Die Reduktion erfolgt bei wesentlich positiveren Potentialen, als die Reduktion eines einzelnen Halogensubstituenten und verläuft meist stereospezifisch aus anti-koplanarer Anordnung der beiden Halogene. Vermutlich handelt es sich um eine konzertierte Eliminierung.



Anwendungen zur Synthese:

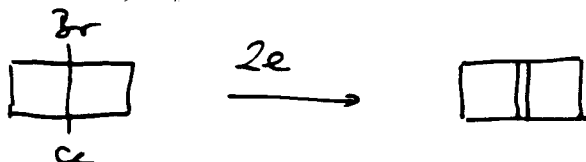
a) Reindarstellung sonst schwer zugänglicher Stereoisomere:



Das Isomer II kann nach Elektrolyse vom Cyclohexen getrennt werden.

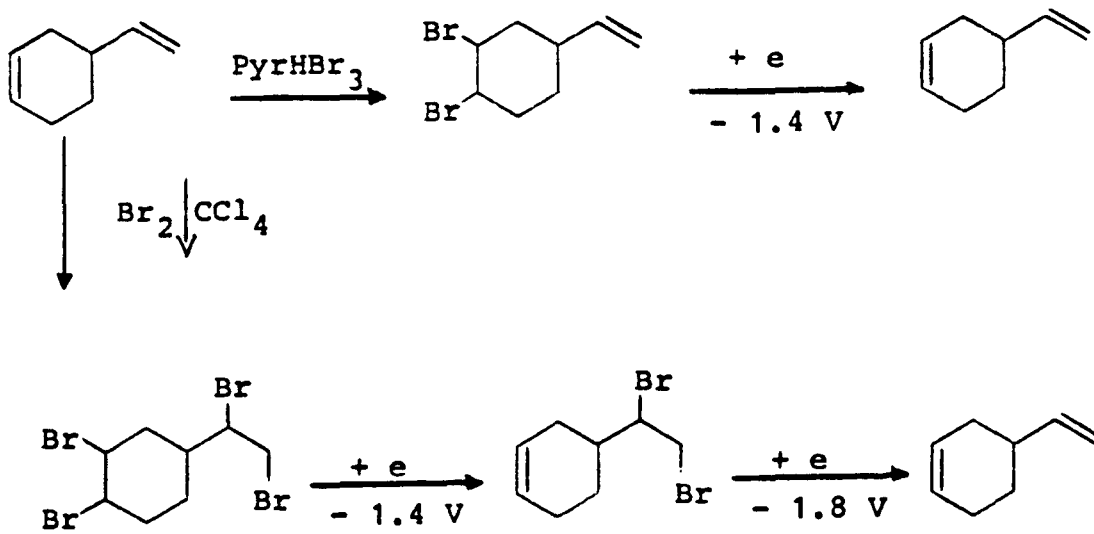
J.Casanova und H.R.Rogers, J.Org.Chem. 39, 2408 (1974)

b) Synthese gespannter Olefine



K.B.Wiberg et al. J.Org.Chem 39, 3803 (1974), J.Casanova et al., ibidem; J.Casanova et al. J.Amer.Chem.Soc. 100 2354 (1978)

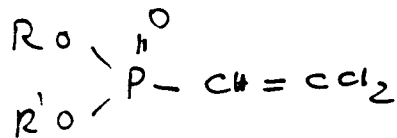
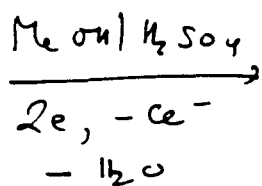
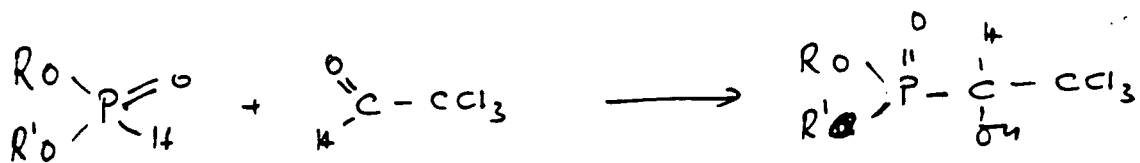
c) Anwendung zum selektiven Schutz von Doppelbindungen



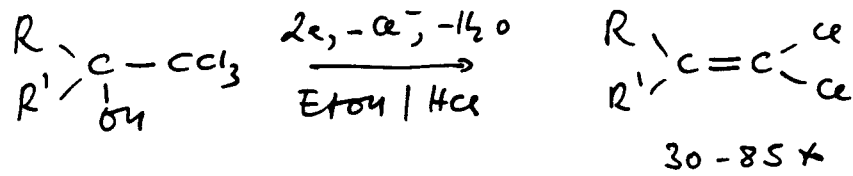
H.J. Schäfer et al., Synthesis 1979, 964, 966

d) Die Reaktion ist nicht auf die Kombination zweier Halogen-Substituenten beschränkt:

Synthese von Dichlorolefinen:

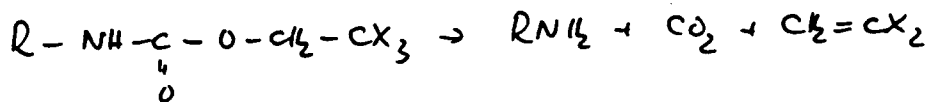
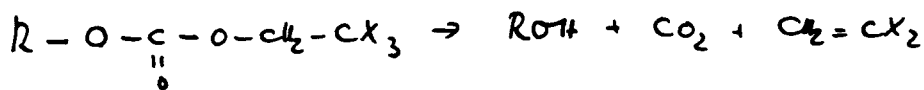
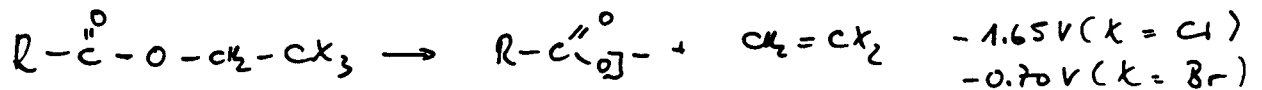


H.Matschiner und C.Richter, J.Prakt.Chemie, 318, 768 (1976)

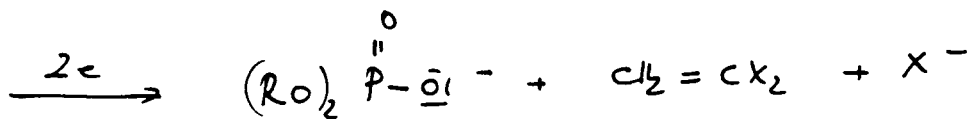
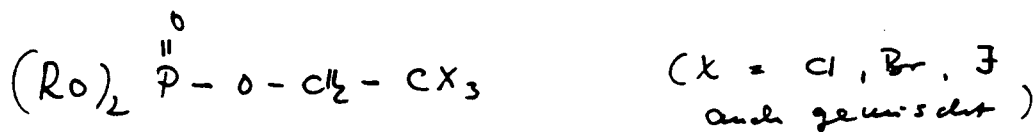


A. Merz, Angew. Chem. 89, 54 (1977)

e) Anwendung zur Schutzgruppentechnik in der Peptid- und Nucleotid-Chemie (Deblockierung von N-H, O-H, S-H und P-O-H - Gruppen)



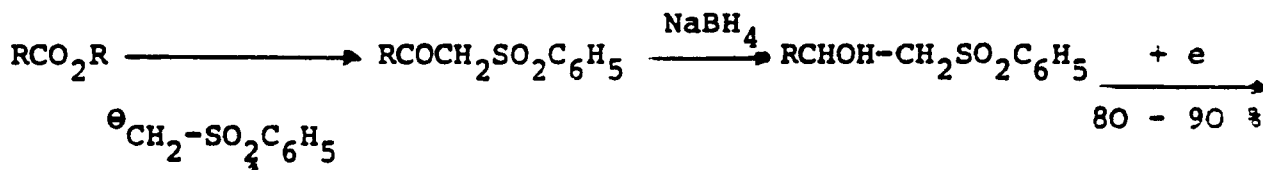
V.G. Mairanowsky, Angew. Chem. 88, 283 (1976)



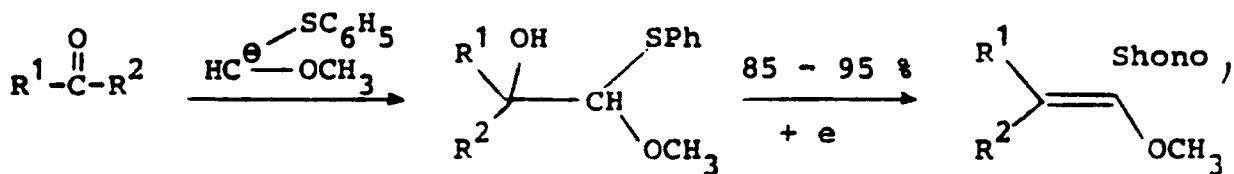
Reduktionspotential variabel.

J. Engels, Liebigs Ann. Chem., 1980, 557

Beispiele für reduktive Eliminierungen ohne Beteiligung von Halogensubstituenten:

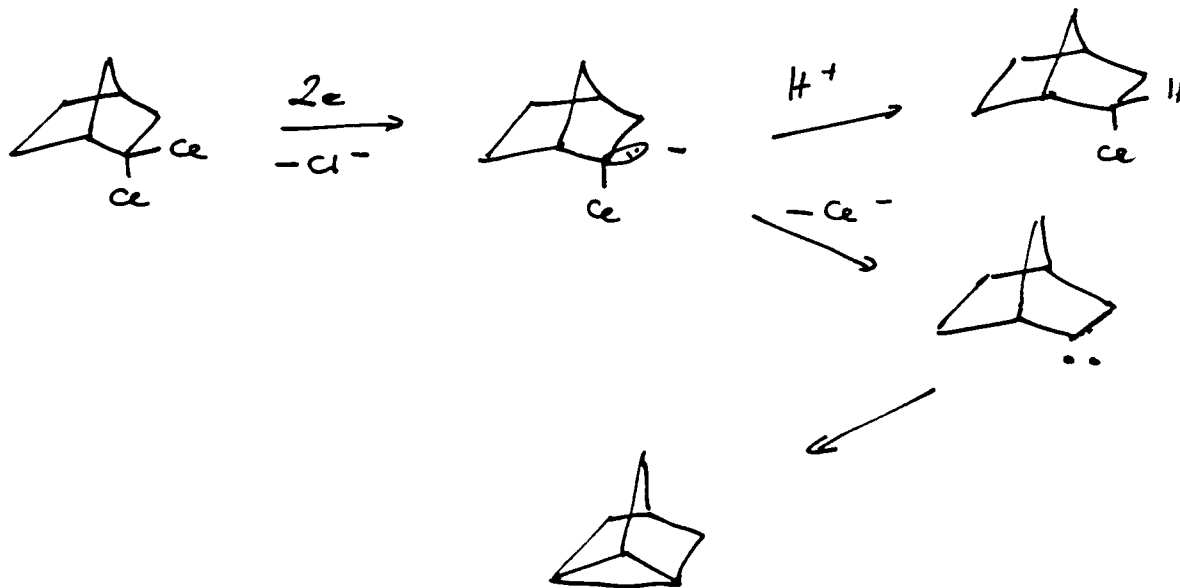


R-CH = CH₂ Shono ,



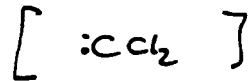
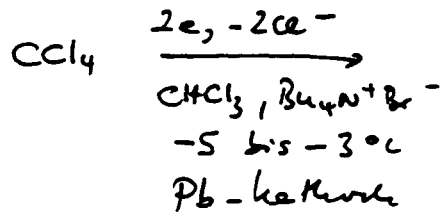
Elektrochemische α -Eliminierung (Carbenerzeugung)

a) Intramolekulare Carbenerzeugung und Insertion:

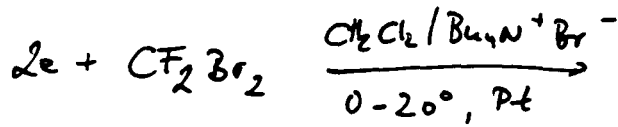
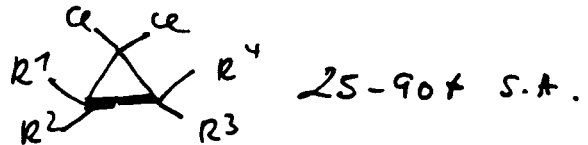


A.J.Fry und R.G.Reed, J.Amer.Chem.Soc. 94, 8475 (1972)

b) Elektrochemische Erzeugung von Dichlorcarben und Difluorcarben
und Addition an Doppelbindungen



↓ olefin



↓
bis 60% Difluorcyclopropane

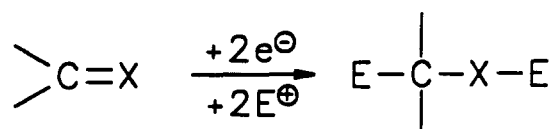
An Pb-Methoden 200% Stromausbeute
durch Auflösung von Blei ($\rightarrow \text{PbBr}_2$)

H.P.Fritz und W.Kornrumpf, Liebigs Ann.Chem. 1978, 1416

J.Electroanal.Chem. 100, 217 (1979)

3.5 Kathodische Additionen

Bei der kathodischen Addition werden Elektronen auf C=C, C≡C, C=X und X=Y-Bindungen übertragen und die intermediär entstehenden Anionen durch Elektrophile abgefangen. Als Elektrophile finden z.B. H⁺, CO₂, SO₃, Verwendung. Formal betrachtet werden zwei Elektrophile reaktiv an die Mehrfachbindung addiert:



3.5.1 Kathodische Hydrierung von C=C-Doppelbindungen

Bei der kathodischen Reduktion wird der Reaktionsverlauf stark vom Elektrodenmaterial bestimmt. Es wird zwischen zwei Mechanismen unterschieden:

1. elektrokatalytische Hydrierung

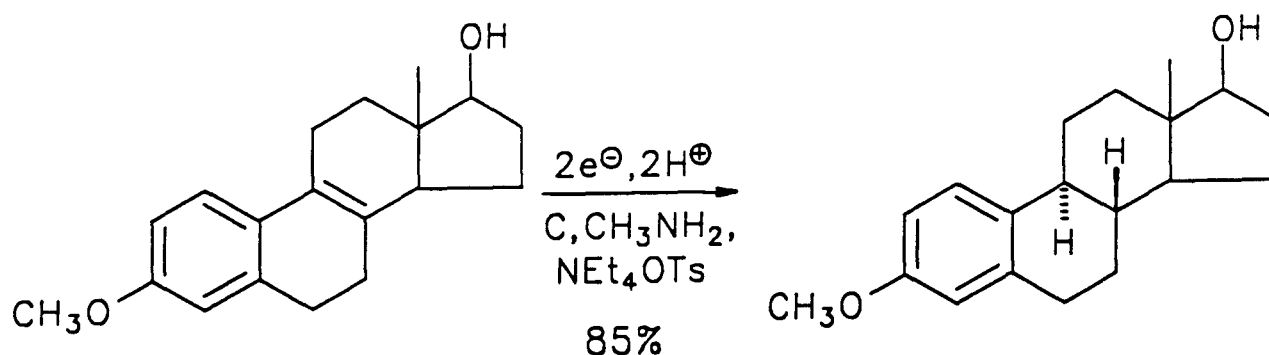
erfolgt an Kathoden mit kleiner Wasserstoff-Überspannung, H⁺ wird zunächst zu H_{ad} reduziert, anschließend reagiert das Substrat mit H_{ad}.

2. Elektrochemische Hydrierung

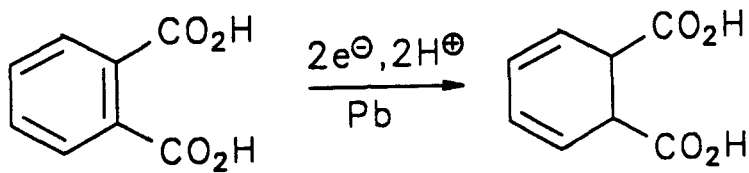
erfolgt an Kathoden mit großer Wasserstoff-Überspannung, es werden keine adsorbierten Wasserstoffatome gebildet, sondern die Elektronenübertragung erfolgt direkt auf das organische Substrat.

Isolierte, nichtaktivierte C=C-Bindungen sind nur elektrokatalytisch, nicht elektrochemisch reduzierbar.

Durch eine elektronenziehende Gruppe aktivierte C=C-Doppelbindungen lassen sich elektrochemisch reduzieren; z.B. wird Östratetraen stereoselektiv an der Doppelbindung zur *trans*-Dihydro-Verbindung reduziert.



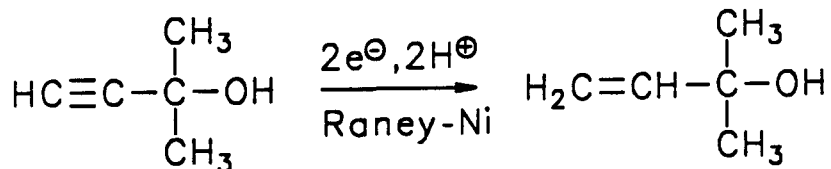
Von technischer Bedeutung ist die Reduktion von Phthalsäure zu 3,5-Cyclohexadiendicarbonsäure.



Aromaten lassen sich selektiv in Anwesenheit isolierter Doppelbindungen reduzieren.

3.5.2 Kathodische Hydrierung von C=C-Dreifachbindungen

Isolierte C≡C-Bindungen lassen sich nur elektrokatalytisch, nicht elektrochemisch reduzieren. Hierbei ist die selektive Hydrierung zur C=C-Bindung möglich:

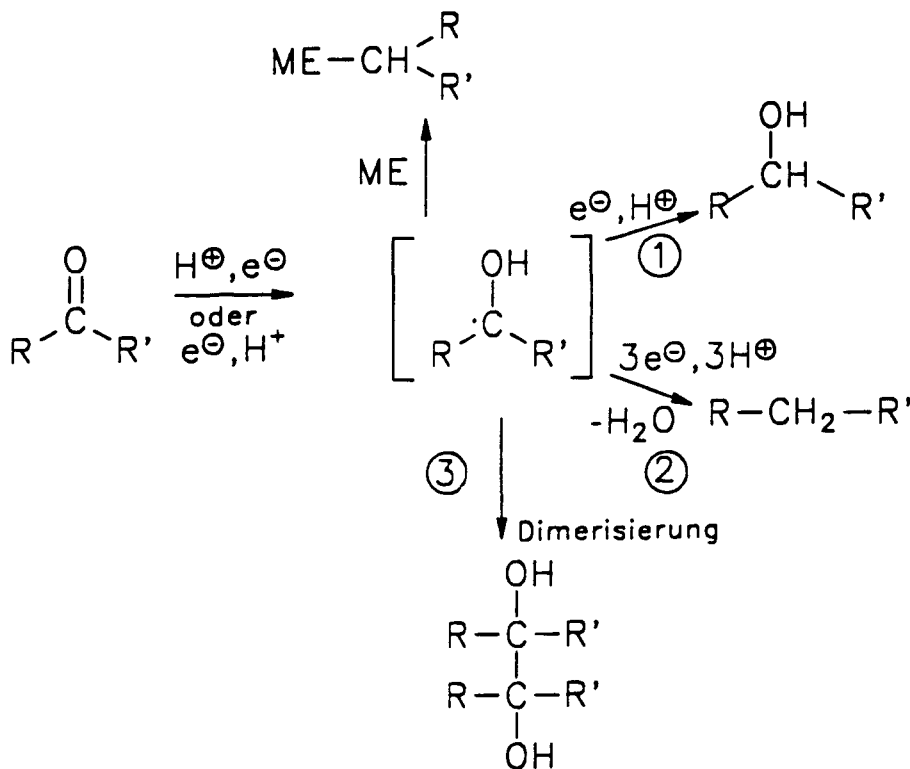


Erfolgt die Reduktion unter Birch-Bedingungen (CH₃NH₂/LiCl), so werden bevorzugt die *trans*-Olefine gebildet.

Bei der direkten elektrochemischen Reduktion von aktivierten Alkinen können sowohl die partiell hydrierten als auch die durchhydrierten Produkte entstehen.

3.5.3 Kathodische Hydrierung von Carbonylverbindungen

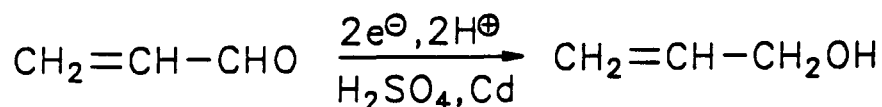
Carbonylverbindungen werden gemäß dem nachstehenden Schema reduziert:



Als zentrales Zwischenprodukt tritt das Ketylradikal auf, das über Schritt 1 zur Hydroxyverbindung oder über Schritt 2 zur Methylenverbindung weiterreduziert werden kann. Die Dimerisierung nach Schritt 3 führt zu Pinakolen, die Reaktion mit dem Elektrodenmaterial nach Schritt 4 zu Metallorganen.

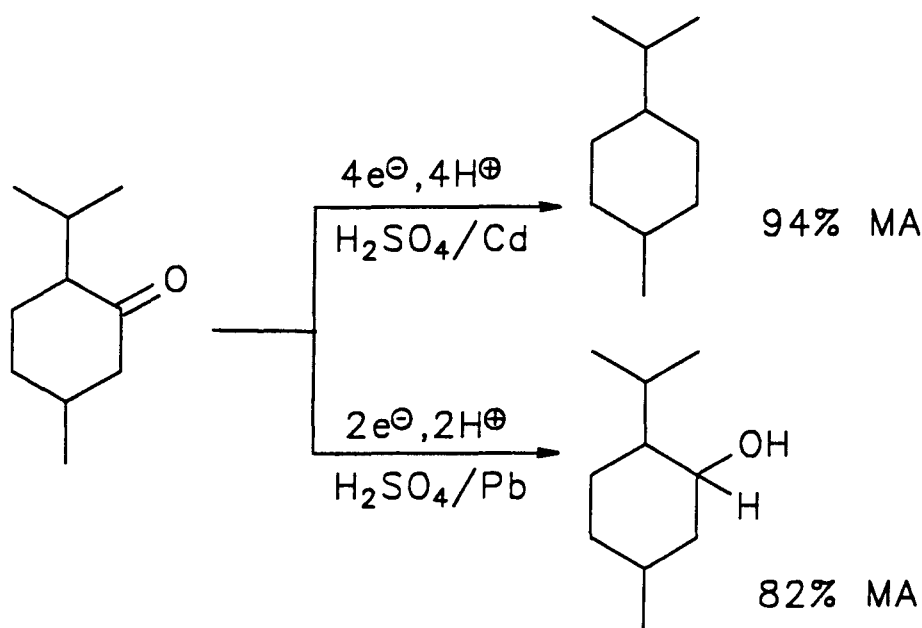
a) Reduktion von Aldehyden

Aldehyde werden in saurem bis neutralen Elektrolyten zum primären Alkohol reduziert. Hier ist die selektive Reduktion in Gegenwart von Doppelbindungen möglich:



b) Reduktion von Ketonen

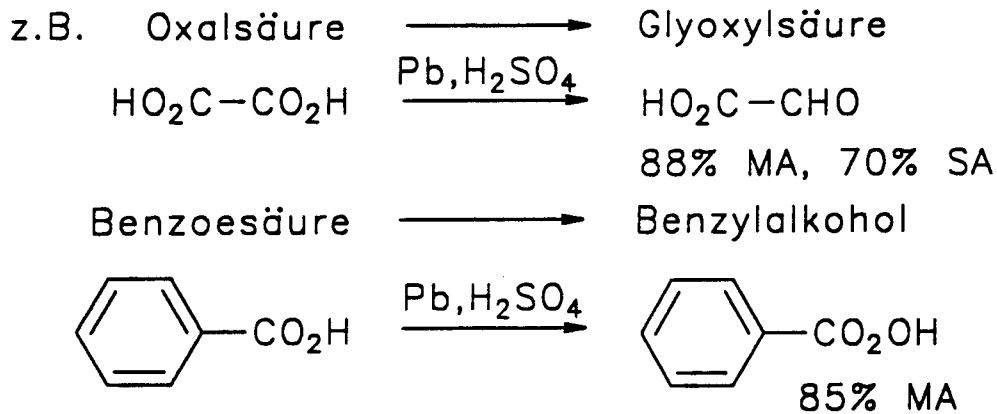
Aliphatische Ketone sind in neutralem Medium nur schwer reduzierbar, in saurer Lösung bildet sich im Gleichgewicht die protonierte Form, die leichter reduziert wird. Je nach Wahl des Elektrodenmaterials erfolgt bevorzugt die Hydrierung zum Alkohol oder die $4e^-$ -Reduktion zur Methylenverbindung:



Bei den im Vergleich zu den aliphatischen Ketonen leichter reduzierbaren Alkylarylketonen bzw. Diarylketonen tritt als bevorzugte Konkurrenzreaktion die Bildung des Hydrodimers auf.

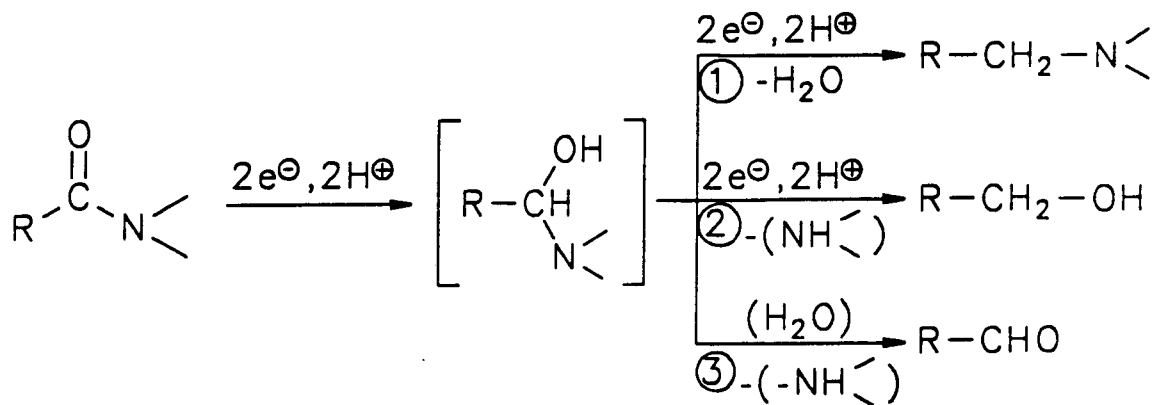
c) *Reduktion von Carbonsäuren*

Die CO₂H-Gruppe in aliphatischen Carbonsäuren ist nur reduzierbar, wenn sie durch benachbarte elektronenziehende Gruppen aktiviert wird. Wird der als Zwischenprodukt entstehende Aldehyd nicht durch Hydratisierung stabilisiert, wird er zum Alkohol weiter reduziert.

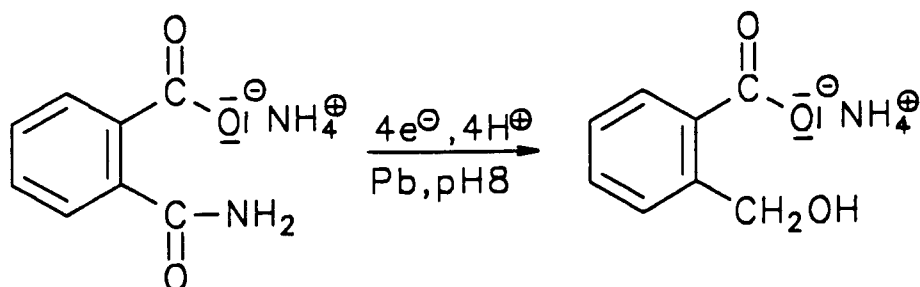


d) *Reduktion von Säureamiden*

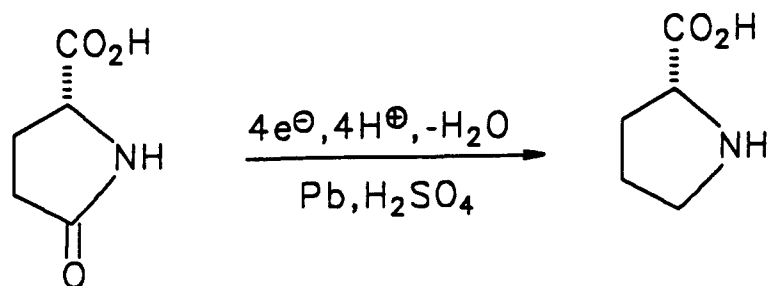
Die Reduktion von Amiden führt primär zu den nichtisolierbaren geminalen Aminoalkoholen. Dieses Zwischenprodukt kann nach Schritt 1 zum Amin, nach Schritt 2 zum Alkohol weiterreduziert oder nach Schritt 3 zum Aldehyd hydrolysiert werden.



Aus 2°- und 3°-Amiden werden bevorzugt Amine gebildet:



Alkohole entstehen bevorzugt aus primären Amiden:

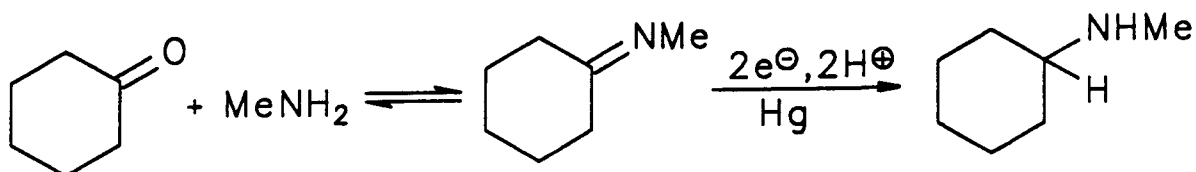


Aldehyde entstehen z.B. bei der Reduktion der Thiazol- bzw. der Imidazolcarbonsäure.

3.5.4 Kathodische Hydrierung der C=N-Doppelbindung

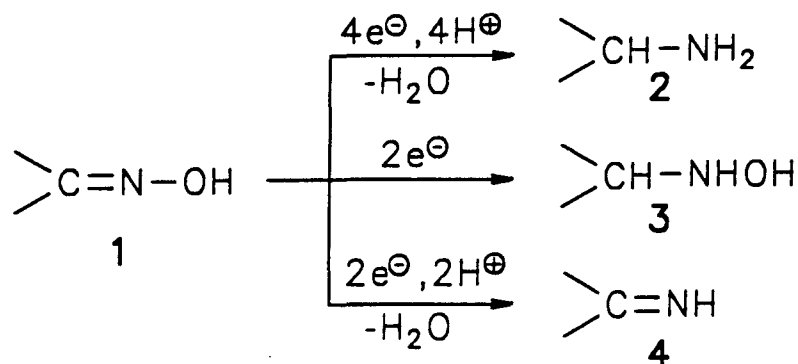
a) Schiff'sche Basen

Schiff'sche Basen werden bei positiveren Potentialen reduziert als die entsprechenden Ketone. Daher können die in "situ" aus Keton und Alkylamin gebildeten Imine selektiv aus dem Gleichgewicht reduziert werden.



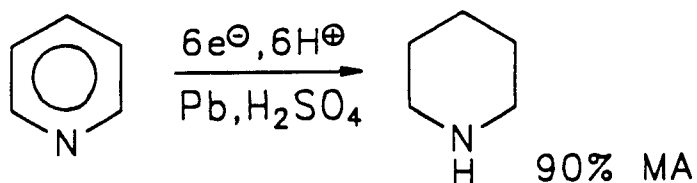
b) Oxime

Oxime **1** können prinzipiell zu den Aminen **2**, den Hydroxylaminderivaten **3** oder den Iminen **4** reduziert werden.



c) Azaaromaten

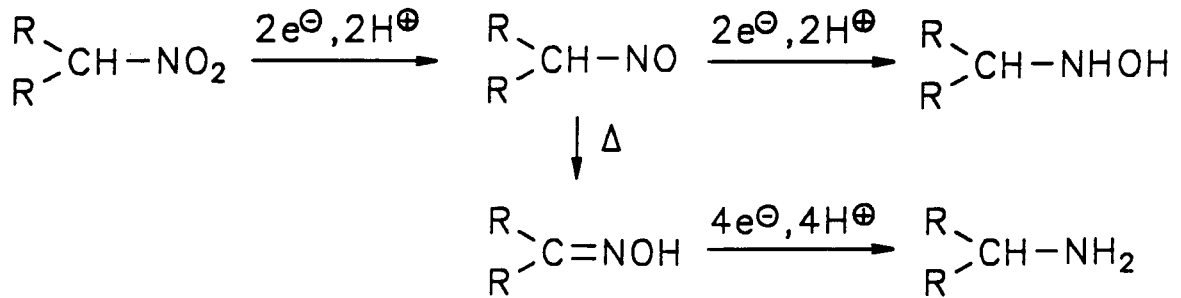
Azaaromaten lassen sich leichter reduzieren als die entsprechenden carbocyclischen Aromaten. So läßt sich Pyridin gut zum Piperidin reduzieren.



Die Elektroreduktion von Diazaaromaten verläuft bei noch positiveren Potentialen als die der Azaaromaten.

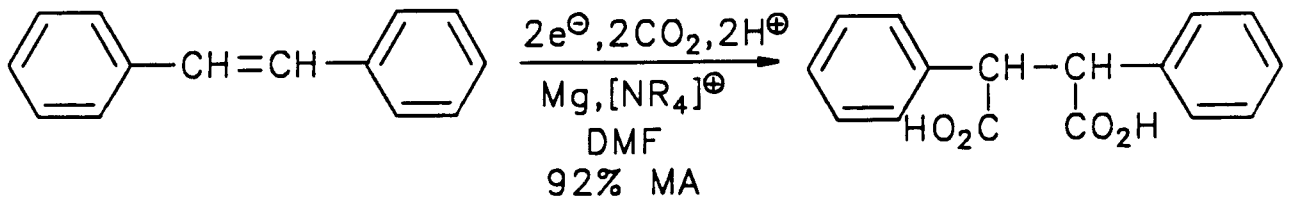
3.5.5 Kathodische Reduktion der N=O-Doppelbindung

Die Nitrogruppe, insbesondere die aromatisch gebundene, ist leicht zu Aminen (sauer) und Hydroxylaminen (neutral) reduzierbar.

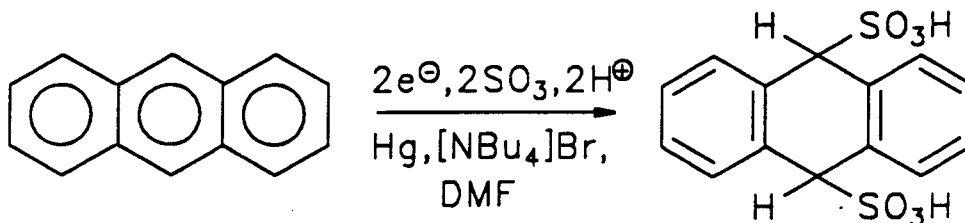


3.5.6 Carboxylierung, Sulfonierung, Peroxydierung, Alkylierung

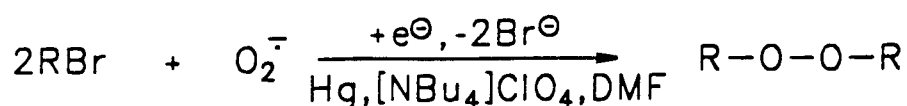
Die elektrochemische Carboxylierung erfolgt auf kathodischem Wege durch elektrophilen Angriff von Kohlendioxid auf kathodisch generierte Carbanionen.



Sulfonate werden durch entsprechende Sulfonierung gebildet.



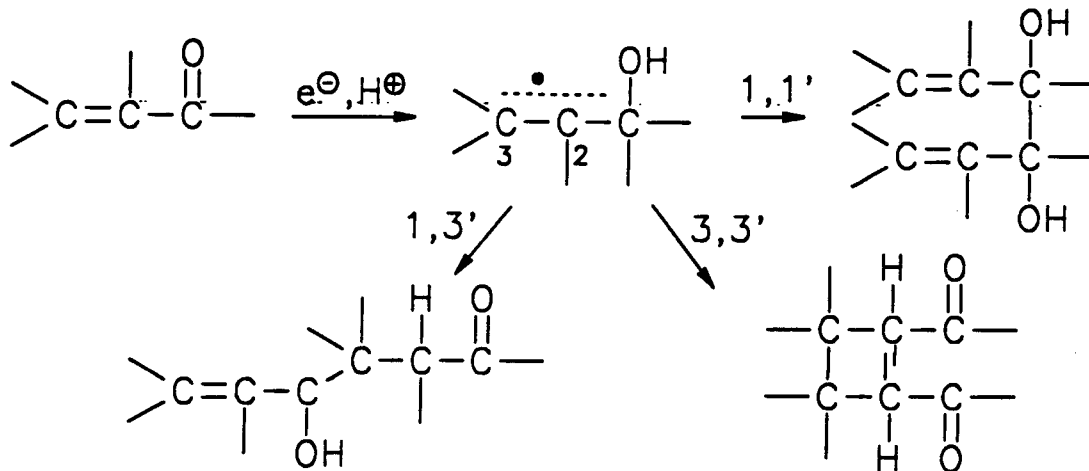
Dialkylperoxide entstehen bei der Sauerstoffreduktion in Gegenwart von Alkylhalogeniden in 80 % Ausbeute.



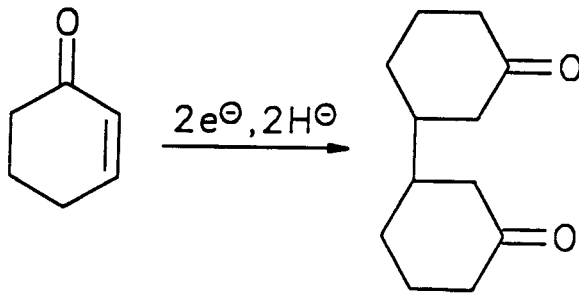
Acrylnitril wird zunächst in einer ECE-Reduktion zum Anion **1** umgewandelt, welches nukleophil mit einem zweiten Acrylnitrilmolekül unter Bildung eines dimeren Carbanions **2** reagiert. Dieses reagiert bevorzugt unter Protonierung zum Adipodinitril.

b) α , β -ungesättigte Carbonylverbindungen

α , β -ungesättigte Ketone, Aldehyde und Carbonsäureester werden meist an der C=C-Bindung unter Bildung von 1,6-Dicarbonylverbindungen hydrodimerisiert. Als Nebenreaktionen treten die Bildung von 1,3'- bzw. 1,1'-Dimeren auf.

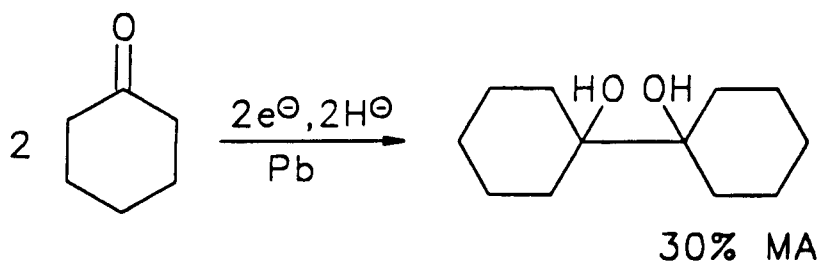


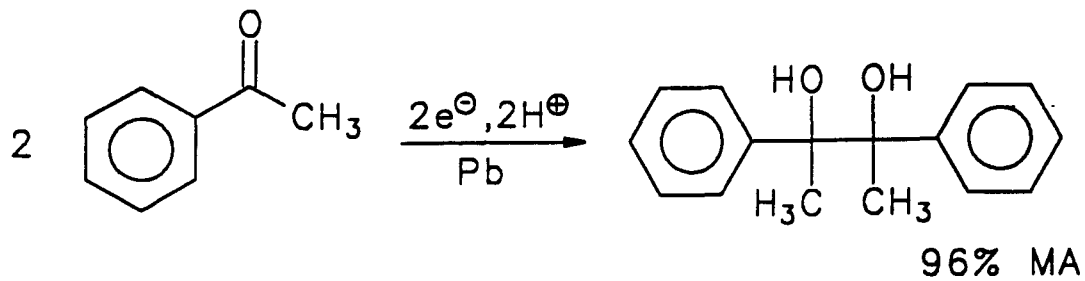
Cyclohexenon reagiert z.B. in 80 % MA zum entsprechenden 3,3'-Dimeren.



c) Ketone und Aldehyde

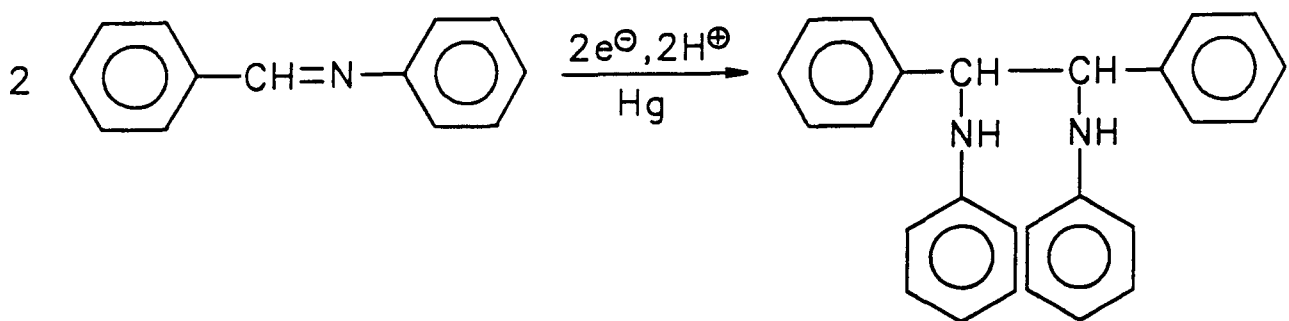
Die hydrierende Dimerisierung von Ketonen und Aldehyden liefert Pinakole. Die Dimerenausbeuten sind mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen i.A. mäßig, als Nebenreaktionen treten hier auf: Reduktion zum Alkohol, dem ges. Kohlenwasserstoff oder Bildung von metallorganischen Verbindungen. Aromatische Ketone und Aldehyde lassen sich mit wesentlich besseren Ausbeuten hydrodimerisieren.



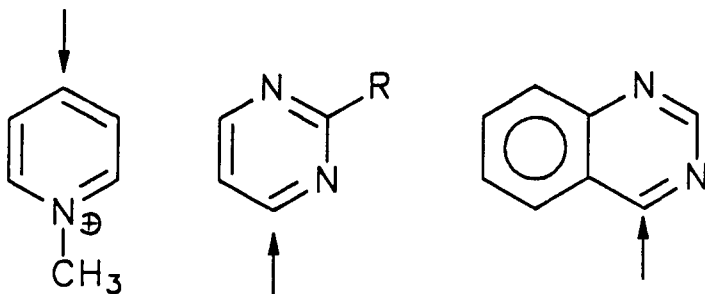


d) Organische Stickstoffverbindungen

Azomethine werden analog den Ketonen zu Derivaten des Ethylendiamins hydrodimerisiert.

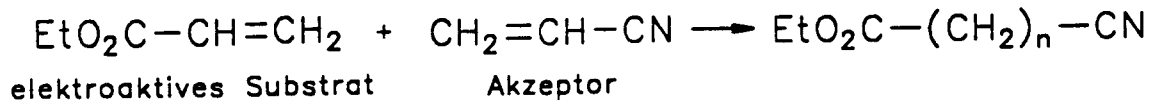


Analog kann auch in Azaaromaten an einer $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung eine Hydrodimerisierung ablaufen, z.B. Pyridiniumsalze, Pyrimidine, Chinazoline.

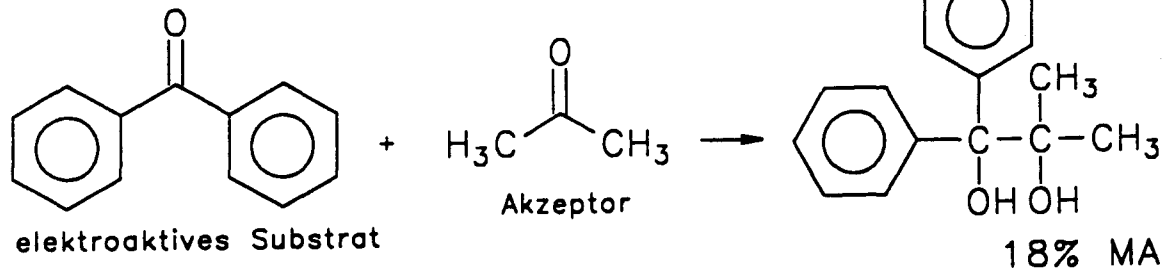


3.5.8 Gemischte Kupplung

Die gemischte Kupplung wird durch die nukleophile Addition eines leichter zum Anion. reduzierbaren Reaktanden A an einen schwerer reduzierbaren Michael-Azeptor B erzielt. A und B besitzen identische oder ähnliche aktivierende Gruppen. Die Reduktionspotentiale von A und B müssen sich um mind. 0.1 V unterscheiden.

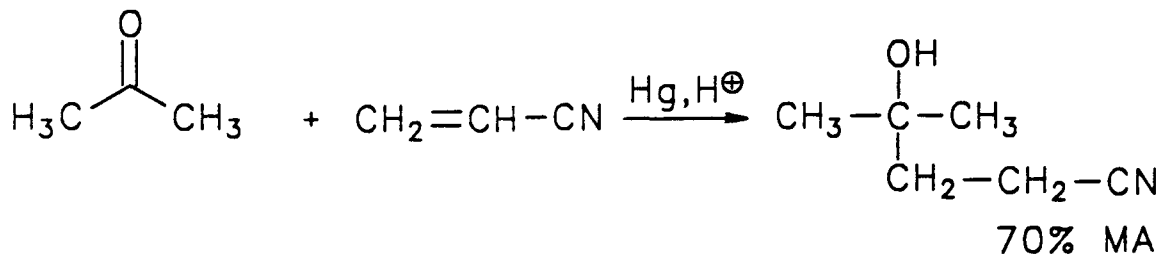


$$\Delta E = 0,1\text{V}$$



3.5.9 Gekreuzte Kupplung

Wenn sich die Reaktanden A und B auch in der aktivierenden Gruppe unterscheiden, spricht man von gekreuzter Kupplung.

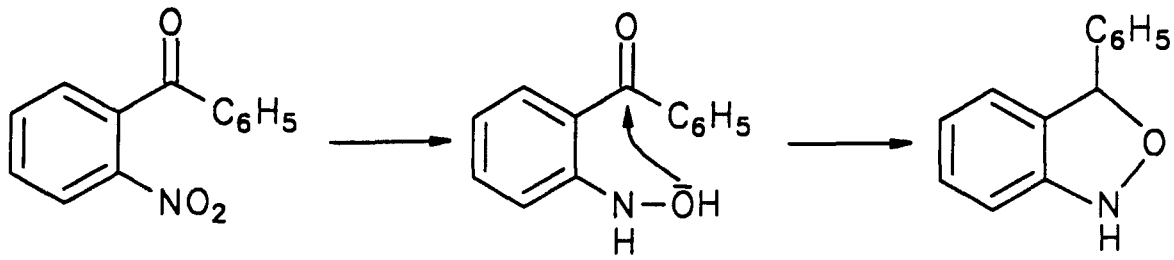


3.5.10 Kupplung von Kationen

Tropyliumionen werden mit 95 % Ausbeute zum Bitropyl dimerisiert. Durch Dimerisierung des Cyclopropeniumions entsteht das Dicyclopropenyl.

3.5.11 Kathodische Cyclisierung

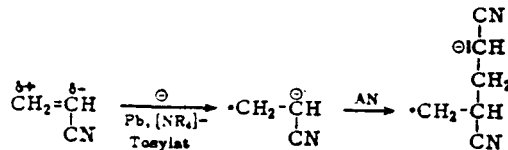
Die Elektrosynthese cyclischer organischer Verbindungen verläuft nach denselben Prinzipien wie die Kupplungsreaktionen.



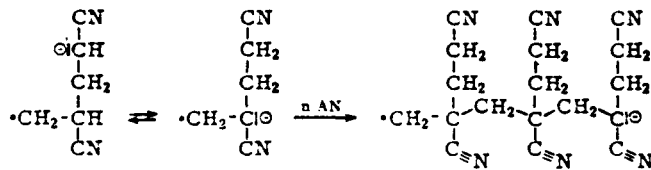
Im oberen Beispiel wird die aromatisch gebundene Nitrogruppe zunächst zur Hydroxylaminstufe reduziert. Diese kondensiert mit einer zweiten orthoständigen Gruppe.

3.6 Kathodische Polymerisation

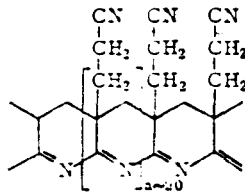
Vinylmonomere wie Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril, Acrylsäure, Vinylacetat lassen sich in 0.1n H₂SO₄ an Pt, Ni, Cu, Pb und Hg Elektroden über H_{ad}-Atome oder Radikalanionen als Initiatoren radikalisch polymerisieren. Acrylnitril wird anionisch in wasserarmen Elektrolyten (0.1 - 1 %) zu Oligomeren (M = 1000-3000) mit Naphthyridinstruktur polymerisiert:



Das weitere Kettenwachstum geht von einem prototropen Umlagerungsprodukt dieses dimeren Radikalanions aus:



und führt schließlich über eine basenkatalysierte Cyclisierung zu einem Leiterpolymeren mit Naphthyridinringstruktur:

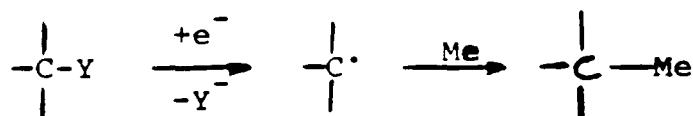


Anionisch werden weiterhin polymerisiert: Styrol, Methylmethacrylat (DMF, R₄N⁺); 4-Vinylpyridin (fl. NH₃⁺·NaCl, M=10.000-360.000).

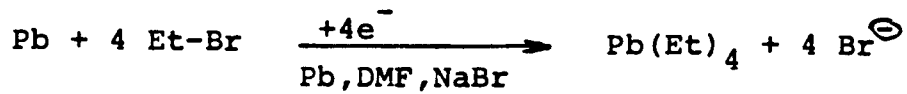
Geschmolzenes Caprolactam wurde mit Na-benzoat in einer ringöffnenden Addition anionisch zu Nylon 6 umgesetzt. Die elektrochemisch initiierten Polymerisationen fanden bisher keine technische Anwendung. Der künftige Einsatz zur definierten Abscheidung von Deckschichten als Korrosionsschutz ist denkbar.

3.7 Metallorganische Verbindungen

Kathodisch lassen sich aus Alkylhalogeniden oder aktivierten Olefinen Radikale erzeugen, die mit dem Kathodenmaterial zu Metallalkylen reagieren.



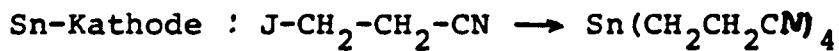
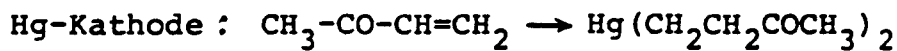
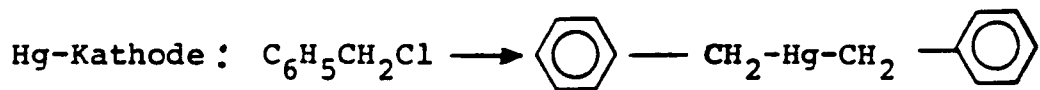
Z.B. lässt sich Bleitetraäthyl gemäß:



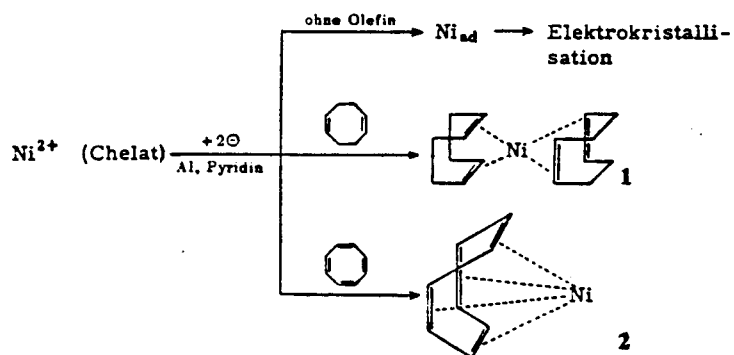
Aus Äthylbromid in 92% SA, 75% MA darstellen.

Analog bildet sich Pb (Me)_4 in 95% SA, 80% MA.

Weitere Darstellungen von Metallorganylen sind nachstehend aufgeführt:



Weiterhin können Metallionen kathodisch abgeschieden werden und mit Olefinen zu Metallkomplexen reagieren, z.B.



Literatur siehe Anodenprozesse