

- [63] M. Klingenber, K. Grebe u. H. W. Heldt, Biochem. Biophys. Res. Commun. 39, 344 (1970).
- [64] E. Pfaff, H. W. Heldt u. M. Klingenber, Eur. J. Biochem. 10, 484 (1970).
- [65] H. W. Heldt, M. Klingenber u. M. Milovancev, unveröffentlicht.
- [66] M. Klingenber u. E. Pfaff in R. W. Estabrook u. M. E. Pullman: Methods in Enzymology. Academic Press, New York 1967, Bd. 10, S. 680.
- [67] A. Kaltstein u. M. Klingenber zitiert in M. Klingenber, Essays in Biochemistry 6, 150 (1970).
- [68] R. Elbers, H. W. Heldt, P. Schmucker u. H. Wiese, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 353, 702 (1972).
- [69] H. W. Heldt u. E. Pfaff, Eur. J. Biochem. 10, 494 (1969).
- [70] R. A. Alberti, J. Biol. Chem. 243, 1337 (1968).
- [71] P. E. Di Prampero u. R. Margaria, Pflügers Arch. Ges. Physiol. 304, 11 (1968).

Kathodische Dimerisierung

Von Fritz Beck^[*]

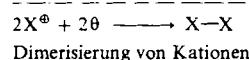
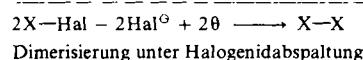
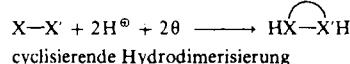
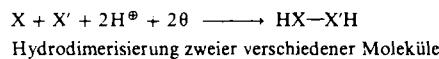
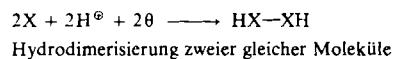
Die technischen, elektrochemischen und präparativen Aspekte der kathodischen Dimerisierung, die zu bifunktionellen Verbindungen führt, werden zusammenfassend dargestellt. Am Beispiel der Hydrodimerisierung des Acrylnitrils werden der Einfluß der Reaktionsparameter und der Mechanismus eingehend diskutiert. Neben der Hydrodimerisierung aktivierter Verbindungen kann die Verknüpfung auch über eine Halogenidabspaltung oder über die Entladung von Kationen laufen. Von besonderem präparativem Interesse sind Kupplungen zweier verschiedener Moleküle, die z. B. Ester, Alkohole oder Ketone mit Cyangruppen sowie asymmetrische Diole ergeben können. Technische Anwendung hat bisher die reduktive Dimerisierung von Acrylnitril, β-Chlorpropionitril, Aceton, Acetylpyridin, Nitrobenzol (→ Benzidin) und von Pyridiniumsalzen gefunden.

1. Einleitung

Das Gebiet der kathodischen Dimerisierung hat sich in den letzten Jahren besonders schnell entwickelt. Dies ist gewiß kein Zufall, birgt doch gerade dieser Teil der organischen Elektrosynthese sehr interessante Aspekte präparativer, technischer und mechanistischer Art. Das Ziel dieses Fortschrittsberichtes ist ein umfassender Überblick unter besonderer Berücksichtigung der technischen und elektrochemischen Möglichkeiten. Erst vor kurzem hat Baizer (zusammen mit Petrowitsch), der sich um die Entwicklung des Gebietes außerordentliche Verdienste erworben hat, eine brillante Gesamtschau über die synthetischen und mechanistischen Aspekte gegeben^[1]. Außerdem wird dieses Thema in einer neuen Übersicht über die organische Elektrosynthese ausführlich behandelt^[2]. Überschneidungen mit diesen Publikationen ließen sich nicht ganz vermeiden, wurden aber auf ein Minimum beschränkt.

Bei der kathodischen Dimerisierung nimmt das organische Molekül direkt ein Elektron an der Elektrode auf. Es durchläuft also die Zwischenstufe eines Radikalions. Die negative Ladung wird nach Schema 1 kompensiert durch Aufnahme von Protonen („Hydrodimerisierung“), durch Abspaltung von Halogenid-Ionen oder durch die positive Ladung des Substrats, wenn dieses als Kation vorliegt. Jeden

dieser Fälle kann man im Prinzip noch unterteilen in die Dimerisierung zweier gleicher Moleküle, wobei man ein symmetrisches Produkt erhält, in die Kupplung zweier verschiedener Moleküle und in die zu cyclischen Produkten führende intramolekulare Reaktion.



Schema 1. Übersicht über die kathodische Dimerisierung. (Streng genommen sind die zweite und die dritte Variante keine Dimerisierungen.)

Wenn das Monomere eine oder mehrere funktionelle Gruppen trägt, entstehen bi- bzw. polyfunktionelle Dimere. Die kathodische Dimerisierung ist daher eine wertvolle präparative Methode zur Synthese solcher Verbindungen. Da in allen Fällen pro Monomeres nur *ein* Elektron aufgenommen wird, ist der Energiebedarf vergleichsweise gering. Dies kommt einer technischen Anwendung außerordentlich entgegen.

Die Bildung eines symmetrischen Dimeren ist nur eine von mehreren Reaktionsmöglichkeiten. Das Moleköl kann im

[*] Dr. F. Beck
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen

Auszugsweise vorgetragen auf der 1. EUCHEM-Konferenz über Organische Elektrochemie am 9. Juni 1971 in Ronneby Brunn (Schweden).

Prinzip auch (evtl. mehrstufig) hydriert werden, ein Acceptor-Molekül statt des zweiten Substratmoleküls anlagern, durch Addition des dritten, vierten ... Moleküls Oligomere ergeben und schließlich mit dem Kathodenmetall Organometallverbindungen bilden. Wenn es trotzdem häufig zur kathodischen Dimerisierung kommt, die in vielen Fällen mit außergewöhnlich hohen Ausbeuten abläuft, so beweist dies, daß diese Reaktionsmöglichkeit in der Elektrochemie oft bevorzugt wird. Eine Zusammenstellung von *Kunjanz* und *Gambarian*^[3] über Hydrotimerisierungen zeigt denn auch deutlich, daß die elektrochemische Reduktion (oder die äquivalente Reduktion mit Na-Amalgam, Zn/Eisig und dgl.) im allgemeinen zum Hydrotimeren führt, die katalytische Hydrierung dagegen nur in Ausnahmefällen. Dies hängt wohl mit der starken Adsorption der Zwischenprodukte auf der Katalysatoroberfläche zusammen, eine für den Dimerisierungsschritt ungünstige Voraussetzung. Beim elektrochemischen Weg haben die Zwischenprodukte mit den Kathoden hoher Wasserstoffüberspannung dagegen im allgemeinen nur eine schwache Wechselwirkung (Ausnahmen: Bildung von Organoblei-, quecksilber- oder -zinkverbindungen).

2. Allgemeine mechanistische Betrachtungen

Über welche Zwischenstufen verläuft nun die kathodische Hydrodimerisierung? In Schema 2 sind alle Möglichkeiten zusammengestellt, die sich ergeben, wenn man die folgenden sinnvollen Randbedingungen ansetzt:

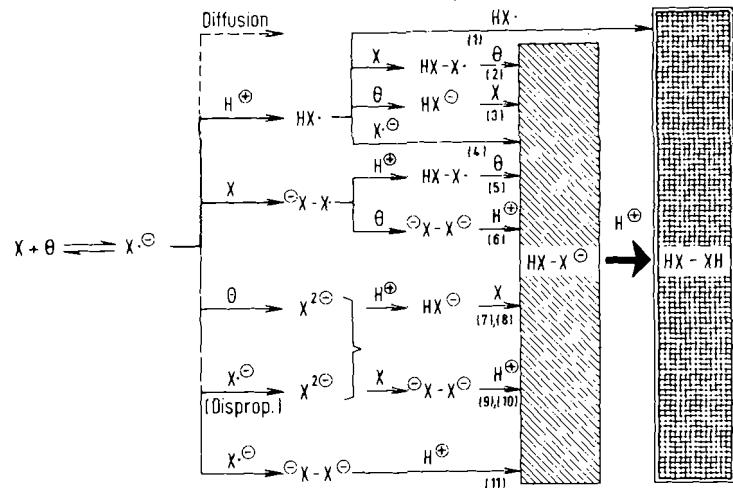
- a) Der Primärschritt ist der Übergang eines Elektrons zum Substrat X unter Bildung des Radikalaniens. Diese Durchtrittsreaktion ist in den meisten Fällen reversibel; es werden, z. B. für aromatische Verbindungen, erstaunlich hohe Austauschstromdichten für diesen Primärprozeß gemessen^[4]. In Ausnahmefällen kann diesem primären Elektronenübergang eine chemische Reaktion vorgelagert sein, wie sie z. B. in Form einer Protonierung in stark saurer Lösung für Ketone^[5, 6] oder für Acrylnitril^[7] diskutiert wird. Die ungewöhnliche Erhöhung der Basizität wird einem Feldeffekt zugeschrieben^[8].

b) Die zweite Protonierung kann erst *nach* dem Dimerisierungsschritt ablaufen, da andernfalls das hydrierte Monomere resultieren würde.

c) Insgesamt werden zwei Elektronen und zwei Protonen aufgenommen.

Das primär entstehende Radikal anion wird in (selteneren) Fällen hoher Stabilität zum Teil in das Innere der Lösung diffundieren, wo es z. B. ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann⁹¹. Im allgemeinen wird es sich noch am Ort seines Entstehens umsetzen, nämlich in der elektrochemischen Doppelschicht vor der Elektrode. Dabei reagiert es in einem starken elektrischen Feld ($\approx 10^7$ V/cm); die Folgereaktionen sind daher im allgemeinen anders als beim gleichen Radikalion, das z. B. durch einen homogenen Redoxprozeß gebildet worden ist. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß die elektrischen Feldstärken im atomaren Bereich, z. B. in der Nähe eines (kleinen) Ions oder eines Dipols, durchaus die oben genannte Größenordnung erreichen.

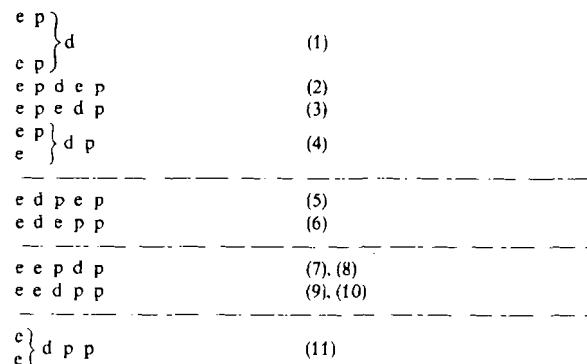
Nach Schema 2 kann der zweite Reaktionsschritt (in Richtung zum Hydrodimeren) in der Aufnahme eines Protons oder in der Anlagerung an ein zweites Substratmolekül be-



Schema 2. Reaktionswege bei der kathodischen Dimerisierung. Zu den Zahlen unter den Reaktionspfeilen etwa in der Mitte siehe auch Schema 3.

stehen, d. h. das Radikal anion reagiert nucleophil. Die *radikalische* Natur des Primärprodukts kommt mehr zur Geltung bei der Aufnahme eines zweiten Elektrons oder bei der (elektrostatisch unwahrscheinlichen) Kombination mit einem zweiten Radikal anion, die auch zur Disproportionierung führen kann. Die Möglichkeit, daß die radikalische Funktion direkt die Abstrahierung eines Wasserstoffatoms, z. B. aus dem Lösungsmittel, verursacht, ist in Schema 2 nicht ausgeführt.

Die entstehenden sekundären Zwischenprodukte können wie in Schema 2 gezeigt weiterreagieren. Das Zwischenprodukt HX^\cdot (oder HX^\ominus) kann z. B. nicht protoniert werden, da dies Regel b) widersprechen würde. Das Zwischenprodukt ${}^{\ominus}\text{X}-\text{X}^\ominus$ oder ${}^{\ominus}\text{X}-\text{X}^\cdot$ kann kein Monomeres mehr aufnehmen, das Zwischenprodukt $\text{X}^{2\ominus}$ hat bereits die beiden möglichen Elektronen aufgenommen.



Schema 3. Reaktionswege bei der kathodischen Dimerisierung (siehe Schema 2), abgekürzte Schreibweise. e = Elektronenübergang, p = Protonierung, d = Dimerisierung.

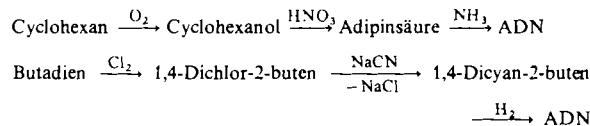
Man erhält auf diese Weise elf Reaktionspfade zum Hydrodimeren, die in Schema 3 in einer abgekürzten Schreibweise (in derselben Reihenfolge wie in Schema 2) noch einmal zusammengestellt sind. (In praktisch allen Fällen ist der eigentliche Dimerisierungsschritt eine C—C-Verknüpfung.)

fung.) Man erkennt, daß die erste Teilreaktion, wie vorausgesetzt (Regel a), ein Elektronenübergang ist, der letzte [bis auf Fall (1)] eine Protonierung; bei (1), (4) und (11) verläuft die Dimerisierung radikalisch. Aus elektrostatischen Gründen sind alle Mechanismen mit zweifach negativ geladenen dimeren und insbesondere monomeren Teilchen verhältnismäßig unwahrscheinlich [(6)–(11)]. Von den verbleibenden ersten fünf Möglichkeiten sind (1) und (4) radikalisch, (3) und (5) ionisch, während bei (2) das Monomere mit einem Radikal reagiert. (1) ist z. B. realisiert bei der Hydrodimerisierung von Ketonen, (3) oder (5) bei der Hydrodimerisierung von aktivierten Olefinen. Nach Bard^[27,2] dimerisieren im Falle des Dimethylfumarats allerdings zwei Radikalionen zum dimeren Dianion.

3. Die kathodische Hydrodimerisierung des Acrylnitrils

3.1. Technische Bedeutung

Die kathodische Hydrodimerisierung des Acrylnitrils (AN) führt in einer Stufe direkt zum Adiponitrid (ADN), das ein wichtiges Zwischenprodukt zum Nylon 6,6 ist. Die Tatsache, daß das Monomere verhältnismäßig billig durch ein neues petrochemisches Verfahren (Sohio-Prozeß = Ammonoxidation des Propylens) erhalten werden kann, lenkte vor einem Jahrzehnt die Aufmerksamkeit der Polyamidhersteller auf dieses elektrochemische Verfahren, das gegenüber den konventionellen technischen Synthesen

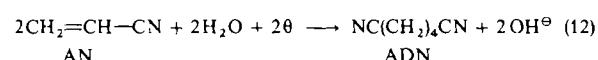


a priori den Vorteil aufwies, daß es eine Stufe weniger benötigte. Die von Knunjanz^[10–12] in den fünfziger Jahren durchgeführte Hydrodimerisierung mit Na-Amalgam er gab das gewünschte Produkt zunächst nur mit 65% Material- und 35% Amalgamausbeute. Erst die Arbeiten von Baizer bei Monsanto^[13–15], der bei der direkten Elektrosynthese nahezu quantitative Material- und Stromausbeuten erzielen konnte, gaben den entscheidenden Impuls, der bei Monsanto zum Bau einer technischen Anlage führte. Die Reinheit des Produkts war hervorragend, ein für die Polyamidsynthese bestechendes Argument. Ein weiterer Vorteil war das Fehlen von stöchiometrisch anfallenden Nebenprodukten.

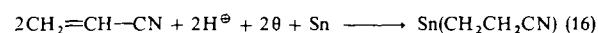
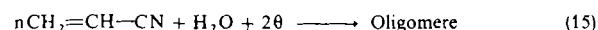
Diese Entwicklung verhalf diesem Teilgebiet der Elektrochemie, das schon um die Jahrhundertwende^[16, 17] auf dem Wege zu einer etablierten chemischen Reaktionstechnik zu sein schien, zu einer unerwarteten Renaissance. Die frühere Auffassung, daß die technische Durchführung einer organischen Elektrosynthese wohl am ehesten für wertvolle Produkte im kleineren Maßstab zu erwarten sei, hatte sich damit als Irrtum herausgestellt. Eine ältere Übersicht über die Hydrodimerisierung des Acrylnitrils stammt von Tomilow et al.^[18].

3.2. Elektrolysebedingungen

Die Auswahl der optimalen Elektrolysebedingungen soll am Beispiel des Acrylnitrils eingehend besprochen werden, weil wegen der technischen Bedeutung der Reaktion hier ein besonders reichhaltiges Material vorliegt und weil sich diese Überlegungen auf die Hydrodimerisierung anderer Verbindungen übertragen lassen. Die Aufgabe besteht darin, die Vielzahl der für die Elektrosynthese wichtigen Parameter so zu optimieren, daß – unter vernünftigen technischen Bedingungen für Temperatur, Druck usw. – die gewünschte Reaktion



eindeutig dominiert gegenüber elektrochemischen Nebenreaktionen wie



und chemischen Nebenreaktionen wie Verseifung der Nitrilgruppe (im Sauren), Cyanäthylierung des Wassers zu β -Hydroxypropionitri und β,β' -Dicyanäthyläther (im Alkalischen) sowie radikalisch initierter Polymerisation.

3.2.1. Kathodenmaterial

Abbildung 1 zeigt die polarographische Stromspannungskurve des Acrylnitrils in wäßriger Lösung. Das Halbstufenpotential liegt sehr negativ (-1.96 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode). Dies hat sofort zwei Konsequenzen.

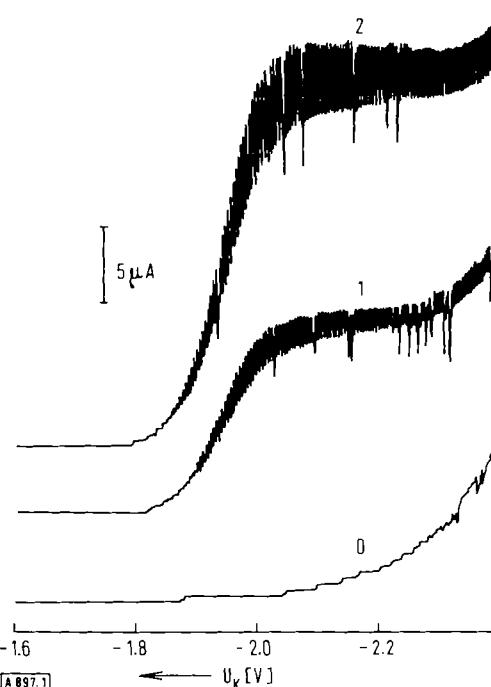


Abb. 1. Polarographische Stromspannungskurven des Acrylnitrils, in Gegenwart von 0.1 mol/l Tetramethylammoniumchlorid aufgenommen. Die Zahlen an den Kurven geben den Gehalt an Acrylnitril (in mmol/l) an. Bedingungen siehe Text.

Man benötigt Kathoden mit hoher Wasserstoffüberspannung, um die simultane Wasserstoffsabscheidung nach Reaktion (14) zu unterdrücken. Ferner muß das Kation des Leitelektrolyten ein möglichst negatives Entladungspotential haben. Quartäre Ammoniumsalze erfüllen diese Bedingung, wie man aus der Polarographie schon lange weiß. Quecksilber und vor allem Blei haben sich als optimale Kathodenmetalle erwiesen. Cadmium ist nicht geeignet, da es unter Bildung von Bis(cyanäthyl)cadmium angegriffen wird^[19]. Kohle ist ebenfalls ein günstiges Kathodenmaterial, das sich von Pb und Hg in wesentlichen Punkten unterscheidet (s. u.). Selbst an Platin entsteht das Hydrodimere, wenn auch in schlechten Ausbeuten^[20]. Dies ist wohl auf eine weitgehende Inhibition von (14) durch adsorbierte organische Produkte zu deuten.

3.2.2. Acrylnitrilkonzentration

Aus der Stufenhöhe der polarographischen Stromspannungskurve (Abb. 1) ergibt sich mit Hilfe der Ilcovič-Gleichung eine Elektronenzahl von 2. Bei kleinen Acrylnitrilkonzentrationen wird also nur Propionitri gebildet. Baizer hat in seinen ersten Arbeiten betont, daß ADN in hoher Ausbeute nur dann entsteht, wenn die Acrylnitrilkonzentration 10% übersteigt^[13, 15]. Bei einer Anfangskonzentration von 20% AN erhielt er noch eine nahezu quantitative ADN-Ausbeute, die bei 10% AN auf 7% und bei 5% AN auf 2% abfiel. Propionitri wurde dabei in zunehmendem Maße gebildet. Die Reaktionsmischung enthielt außerdem quartäres Ammoniumsalz in hoher Konzentration und Wasser. Die Kathode bestand aus Quecksilber.

Wir haben an Graphitkathoden Mischungen aus 28% Isopropanol, 16% Wasser, 1% Tetraäthylammonium-äthylsulfat, Rest AN + Acetonitril in ungeteilten Zellen (vgl. Abb. 10) umgesetzt^[21]. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, hat die AN-Konzentration einen ausgeprägten Einfluß auf die ADN-Ausbeute. Bei einer Anfangskonzentration von 25 Gew.-% AN wird ein Optimum beobachtet (die Bildung von Oligomeren R ist auf ein Minimum zurückgegangen). Bei noch kleinerer AN-Konzentration fällt die Ausbeute wie bei Baizers Versuchen ab, weil sich zunehmende Mengen Propionitri PN bilden. Entsprechend geht die Stromausbeute zurück^[22].

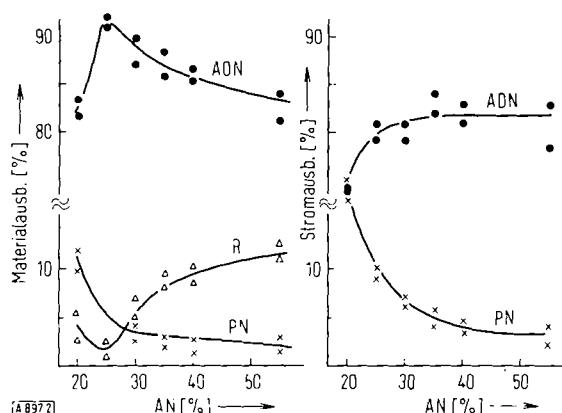


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute von der Acrylnitrilkonzentration. PN = Propionitri, R = Oligomere. Bedingungen siehe Text.

An sich ist der Abfall der ADN-Bildung bei kleinen Monomerkonzentrationen plausibel. Die Grenze, von der ab ein merklicher Abfall eintritt, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Tomilow et al.^[23] konnten noch bei AN-Konzentrationen von ca. 2.5% an einer Hg-Kathode hohe ADN-Ausbeuten erhalten, wenn das Verhältnis Wasser zu Dimethylformamid in der Reaktionsmischung auf einen optimalen Wert eingestellt wurde. Auch konnte später gezeigt werden^[24, 25], daß noch in 2- bis 5-proz. Lösungen des Acrylnitrils in Gegenwart von *nichtlyotropen* Leitsalzen wie Tetramethylammoniumsulfat hohe ADN-Ausbeuten an Bleikathoden erhalten werden. Diese Leitsalze erniedrigen die Löslichkeit des Acrylnitrils in Wasser, die bei 7% liegt (bei 25°C), durch Aussalzeffekte.

Diese Befunde können am besten verstanden werden, wenn man in Betracht zieht, daß die Lösung im Innern des Elektrolyten und an der Phasengrenze recht verschieden zusammengesetzt ist. Vor allem Salzeffekte spielen hierbei eine wichtige Rolle, wie in Abschnitt 3.2.8 gezeigt wird.

3.2.3. Stromdichte

Die Stromdichte spielt bei der Hydrodimersierung des Acrylnitrils eine untergeordnete Rolle. So wurden im Bereich von 1–30 A/dm²^[26] und sogar im Bereich von 14 bis 128 A/dm²^[27] konstante ADN-Ausbeuten beobachtet. Dies spricht gegen einen radikalischen Mechanismus, bei dem die Ausbeuten bei kleinen Stromdichten stark abfallen sollten. Da man beim Acrylnitril die Hydrierung und die Hydrodimersierung an der Stromspannungskurve nicht unterscheiden kann (beide Prozesse haben den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gemeinsam), besteht auch keine Aussicht, durch Elektrolyse bei konstantem Potential (oder indirekt mit Hilfe der Stromdichte) die Selektivität zu erhöhen. Technisch wird man bei nicht zu kleinen Stromdichten arbeiten müssen, um eine günstige Raumzeitausbeute zu erzielen^[28].

3.2.4. Wasserkonzentration

Bei zu hoher Wasserkonzentration nimmt die Bildung von Propionitri zu, während bei zu kleiner Wasserkonzentration die Oligomerisierung^[29, 30] stark in den Vordergrund tritt. In Abbildung 3 sind einige an Hg-Kathoden erhaltene Beispiele aus der Literatur^[23, 31] sowie eigene Ergebnisse (erhalten an vibrierenden Bleinetzkathoden, vgl. [27, 32]) zusammengestellt. Man erkennt, daß die optimale Wasserkonzentration von der AN-Konzentration beeinflußt wird und mit dieser zunimmt. Die Art des Colösungsmittels ist dagegen von untergeordneter Bedeutung.

3.2.5. pH-Wert

Der pH-Wert sollte insofern einen wesentlichen Einfluß auf die ADN-Ausbeute ausüben, als es bei zu kleinem pH-Wert zu Propionitribildung und kathodischer Wasserstoffentwicklung sowie zur Verseifung der Nitrilgruppe, bei zu hohem pH-Wert zu Cyanäthylierungsprozessen kommt. In den ersten Patenten der Monsanto wird daher empfohlen, in schwach alkalischer Lösung zu arbeiten.

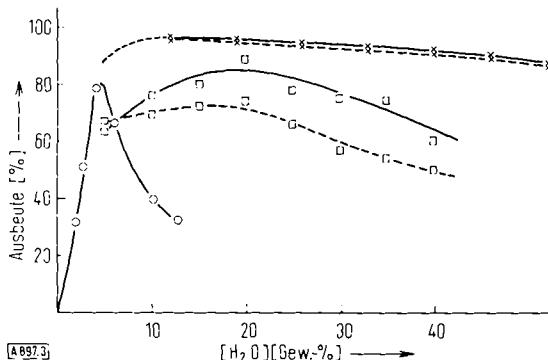


Abb. 3. Abhängigkeit der ADN-Ausbeute von der Wasserkonzentration. (- - -): Materialausbeute. (- - - -): Stromausbeute. Bedingungen:

	O[23]	x[31]	□
AN [%]	≈ 3	15	50
NR ₄ X [%]	≈ 19	33	1
Colösungsmittel	Dimethylformamid	Acetonitril	Isopropanol
j [A/dm ²]	1	30	20

In der Tat zeigt Abbildung 4, daß an einer Hg-Kathode schon im schwach sauren Bereich die ADN-Ausbeute stark zurückgeht^[13]. Bei Verwendung einer Graphitkathode ist die Situation jedoch anders; man beobachtet über einen weiten pH-Bereich bis pH 1 kaum eine Änderung der Ausbeute^[22]. In Verbindung mit einer „Dochtzelle“ ist die Elektrolyse sogar in bis zu 5.5 M H₂SO₄ möglich^[33]. Es kann auch bei pH-Werten oberhalb 14 gearbeitet werden, wenn durch Kühlung auf 0°C der Ablauf der Cyanäthylierungsreaktion genügend verlangsamt wird^[34].

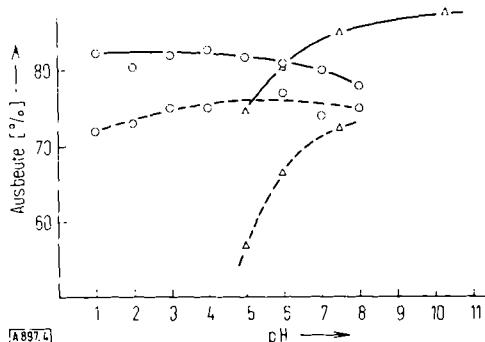


Abb. 4. Abhängigkeit der ADN-Ausbeute vom pH-Wert. (- - -): Materialausbeute, (- - - -): Stromausbeute. Bedingungen: (Δ): 40% AN, 26% H₂O, 34% NR₄X, Quecksilberkathode. (○): 55% AN, 16% H₂O, 28% Isopropanol, 1% NR₄X, Graphitkathode.

Nach unseren heutigen Kenntnissen kann der pH-Wert bei dieser Elektrosynthese nicht mehr als kritisch angesehen werden. Bei der Optimierung ist darauf zu achten, daß in der Diffusionsgrenzschicht vor der Kathode der pH-Wert stark ansteigen kann, insbesondere bei ungenügender Konvektion.

3.2.6. Temperatur

Mit zunehmender Temperatur steigt die Leitfähigkeit des Elektrolyten, und die Abführung der Jouleschen Wärme

vereinfacht sich in technischer Hinsicht. Es nehmen aber auch die Geschwindigkeit chemischer Nebenreaktionen und der Dampfdruck zu. Der Bereich von 30–40°C kann als guter Kompromiß gelten. Wie erwähnt, sind Elektrolysen schon bei 0°C durchgeführt worden^[34]. Wir haben Acrylnitril an Pb- und Hg-Kathoden (in Wasser/McKee-Salz^[1]) aber auch bei 20–50 und 80°C (Siedepunkt des Katholyten) elektrolysiert und festgestellt, daß Materialausbeute und Stromausbeute mit zunehmender Temperatur stark zurückgehen; es entstehen wachsende Mengen an Cyanäthylierungsprodukten und Propionitril^[35].

3.2.7. Colösungsmittel

Zur Erzielung höherer Acrylnitrilkonzentrationen bei nicht zu kleinen Wasserkonzentrationen wird ein Lösungsmittel benötigt. Hierzu eignen sich lyotrope Leitsalze, z. B. Tetraäthylammonium-äthylsulfat^[36, 37]. Auch Colösungsmittel wie Acetonitril (dieses ist im Roh-AN aus dem Sohio-Prozeß von vornherein enthalten), Dimethylformamid oder Isopropanol sind verwendet worden. Es ist auch schon vorgeschlagen worden, mit Acrylnitril-in-Wasser-Emulsionen zu arbeiten^[38, 25].

3.2.8. Leitelektrolyt

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden optimale Material- und Stromausbeuten nur mit Leitelektrolyten erhalten, die höhere quartäre Ammonium-Ionen enthalten^[15, 39]. Schon bei Tetramethylammoniumsalzen setzt ein Abfall der Ausbeuten ein, der sich bei Verwendung von tertiären Ammoniumsalzen und insbesondere bei Alkalimetallsalzen weiter fortsetzt. Ein zu positives Abscheidungspotential der Kationen kann nicht die Ursache dieses Verhaltens sein, denn selbst Li⁺ wird erst bei um ca. 0.5 Volt negativerem Potential reduziert als Acrylnitril. Dagegen erhält man mit Triphenylmethylphosphoniumsalzen gute Material- bei nur wenig erniedrigten Stromausbeuten, obwohl das Kation bei der Elektrolyse teilweise entladen wird.

Tabelle 1. Abhängigkeit der ADN-Ausbeute vom Kation des Leitelektrolyten; Anion: Tosylat. Die Lösung enthält 40% AN, 26% H₂O, 34% Leitelektrolyt. Das Abscheidungspotential ist auf eine Stromdichte von 10 mA/cm² bezogen.

Kation	Stromausb. [%]	Materialausb. [%]	U _k [V]
N(C ₄ H ₉) ₄ [⊕]	90	87.5	-2.89
N(C ₂ H ₅) ₄ [⊕]	≈ 55	≈ 75	-2.72
N(CH ₃) ₄ [⊕] [a]	16	34.3	-2.39
N(C ₂ H ₅) ₃ H [⊕]	6	15	-2.28
P(C ₆ H ₅) ₃ CH ₃ [⊕]	75	87.5	-1.80
CH ₂ =CH-CN	--	--	-1.80

[a] Aus Versuchen mit niedriger Salzkonzentration berechnet.

Diese Befunde können als „Doppelschichteffekte“ gut verstanden werden. Die Ionen des Leitsalzes besorgen nicht

[*] McKee-Salz ist z. B. Tetraäthylammonium-tosylat.

nur den Stromtransport und gegebenenfalls die Solubilisierung des Substrats, sondern sie bewirken darüber hinaus viele wichtige Effekte an der Phasengrenze, die in Abbildung 5 schematisch zusammengestellt sind. Sie beeinflussen den Potentialverlauf im starren und diffusen Teil der Doppelschicht und damit indirekt die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktionen. Sie können als konkurrierende Adsorptionspartner des Substratmoleküls auftreten. Als Gegenionen zu den intermediär gebildeten ionischen Zwischenprodukten beeinflussen sie deren Reaktivität in den Folgereaktionen. So kann die ionische Funktion eines Radikal anions durch ein *kleines* Gegenkation so weitgehend abgeschirmt werden (Ionenpaarbildung), daß es sich wie ein Radikal verhält, während mit einem großen Gegenkation die anionische Funktion eher die Chance hat, nucleophil wirksam zu werden. Baizer hat diese Verhältnisse kürzlich mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie studiert^[40].

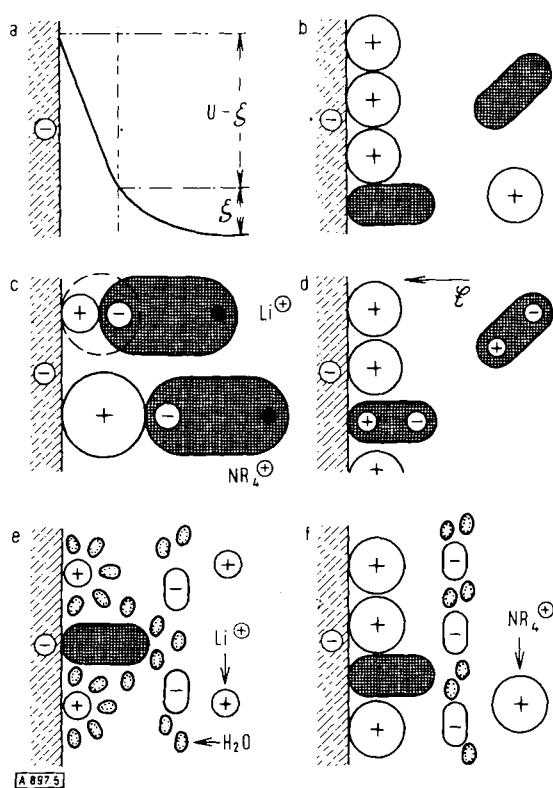


Abb. 5. Salzeffekte an der Phasengrenze, schematisch. a) Einfluß auf die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion, b) Adsorption, c) Wirkung von Gegenionen, d) Orientierung und Polarisation, e), f) Wirkung von Wasser an der Phasengrenze.

Ein organisches Molekül mit einem Dipolmoment kann weiterhin in den hohen elektrischen Feldern an der Phasengrenze ausgerichtet werden, wobei sich zugleich durch Polarisation das vorhandene Dipolmoment beträchtlich vergrößern kann. Schließlich hängt die Geschwindigkeit der protonenverbrauchenden Schritte außerordentlich stark von der Wasserkonzentration in der Doppelschicht ab. Diese wiederum wird durch die Hydrathülle der Kationen bestimmt, so daß bei Alkalimetall-Ionen viel, bei den hydrophoben höheren quartären Ammonium-Ionen praktisch kein Wasser in die Nähe der Phasengrenze gelangt. Auf diese Weise werden die Befunde der Tabelle 1 sofort verständlich^[23, 41, 39].

Stromspannungsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration an quartärem Ammoniumsalz zeigen eindeutig, daß die Kationen überwiegend das ζ -Potential beeinflussen (Abb. 6a), jedoch kaum als konkurrierende Adsorptionspartner in Erscheinung treten^[39]. Die Hydrodimerisierung läuft auch noch bei sehr kleinen Leitsalzkonzentrationen mit hohen Ausbeuten ab; in speziellen Zellen mit kleinem Elektrodenabstand konnte bei technischen Stromdichten trotz einer Leitsalzkonzentration von nur 0.1% elektrolysiert werden^[22, 27, 39]. Auch in diesen verdünnten Elektrolytlösungen ist das Leitsalz-Kation im starren Teil der Doppelschicht akkumuliert. Acrylnitril ist aber auch schon in konzentrierten Leitsalzlösungen (z.B. 55 Gew.-% Tetramethylammonium-methylsulfat) elektrolysiert worden^[13]. Die Abtrennung der Komponenten in Gegenwart hoher Konzentrationen lyotroper Salze ist kompliziert und verlangt einen vielstufigen Extraktions- und Destillationsprozeß^[42].

In Gegenwart einer Mischung aus Tetramethylammoniumsalz und Tetraäthylammoniumsalz entsteht das Hydrodimere in höherer Ausbeute als in Gegenwart jeder der Komponenten allein^[43]. Eine Hydrodimerisierung des Acrylnitrils ist auch in Gegenwart von Alkalimetallsalzen wie NaClO_4 oder KSCN möglich, wenn man die Wasserkonzentration unter 10% hält und in Gegenwart hoher Konzentrationen an aprotischen Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO arbeitet^[44]. Unter diesen Bedingungen sind die Alkalimetall-Ionen offenbar weitgehend umsolvatisiert.

3.2.9. Konvektion

Wie bei jeder Elektrolyse muß die Konvektion so stark sein, daß Transportvorgänge nicht geschwindigkeitsbestimmend werden. Außerdem darf die Diffusionsgrenzschicht vor der Elektrode nicht zu dick werden, weil sonst

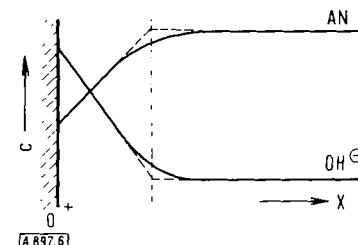


Abb. 6. Diffusionsgrenzschicht bei der Hydrodimerisierung des Acrylnitrils, schematisch. c: Konzentration, x: Ortskoordinate.

die Phasengrenzkonzentration an Acrylnitril zu klein und die an OH^- -Ionen zu groß wird (Abb. 6). Besonders intensiv muß bei der Emulsions-Arbeitsweise^[25, 38] geführt werden, um den Stoffübergang an den Phasengrenzen AN/Lösung und Lösung/Elektrode zu beschleunigen. Der dabei erforderliche Mehraufwand an Röhrenergie kann durchaus in die Größenordnung der Elektrolyseenergie kommen.

3.3. Mechanismus

Über den Mechanismus der Hydrodimerisierung von Acrylnitril ist schon viel spekuliert worden; bis heute liegen

jedoch nur wenige kinetisch verwertbare Messungen vor. Messungen bei kleinen Acrylnitrilkonzentrationen sind nur bedingt brauchbar (Polarographie, cyclische Voltammetrie), da unter diesen Bedingungen nur die Hydrierung abläuft.

Knunjanz versuchte ursprünglich, seine Befunde bei der Amalgamreduktion mit einem radikalischen Mechanismus vom Typ (1) (siehe Schema 2 und 3) zu deuten^[11].

Auch in einer älteren Arbeit über elektrochemische Dimerisierungen werden ausschließlich radikalische Mechanismen diskutiert^[45]. Das Ausbleiben einer radikalisch initiierten Polymerisation wird mit einer festen Adsorption der Zwischenprodukte zu erklären versucht.

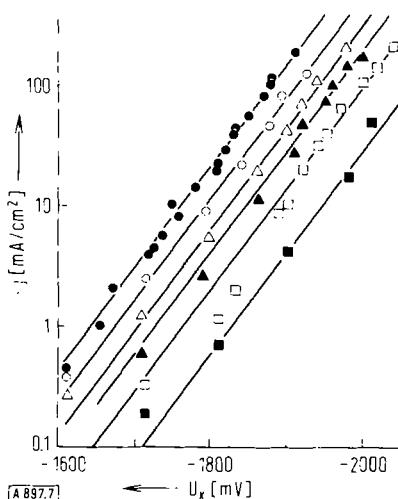


Abb. 7. Tafelgeraden bei verschiedenen Acrylnitrilkonzentrationen [26]. Elektrolyt (25°C, pH = 9): x % AN, (40 - x) % Acetonitril, 26% H₂O, 34% NR₄-Tosylat. Gehalt an Acrylnitril: ● 40%, ○ 20%, △ 10%, ▲ 5%, □ 1%, ■ 0.2%.

Systematische Stromspannungsmessungen unter Variation der wichtigsten Parameter^[26] führten zu einem Ergebnis, das mit diesem radikalischen Mechanismus, gegen den übrigens auch die Unabhängigkeit der Hydrodimerenausbeute von der Stromdichte sprach^[26, 27], nicht in Einklang zu bringen war. Abbildung 7 zeigt die halblogarithmische Auftragung der Stromspannungswerte einer Meßreihe mit Festkathoden, bei der die Acrylnitrilkonzentration um mehr als zwei Zehnerpotenzen variiert wurde. Bei konstantem Potential nimmt die Stromdichte, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit an der Phasengrenze, mit zunehmender Acrylnitrilkonzentration zu. Auch in der elektrochemischen Kinetik gilt bei konstantem Potential

$$j = k \cdot c_{AN}^v : \log j = \log k + v \log c_{AN}$$

wo v die Reaktionsordnung bezüglich Acrylnitril bedeutet. Eine entsprechende Auswertung (Abb. 8) ergibt eine Reaktionsordnung $v_{AN} \approx 1$. Analoge Messungen bei verschiedenen Wasserkonzentrationen führen ebenfalls zu einer Reaktionsordnung $v_{H_2O} \approx 1$.

Aus der Neigung der „Tafelgeraden“ von 120 mV folgt, unter der Annahme eines Wertes von 0.5 für den Durchtrittsfaktor^[46], daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Elektron übergeht. Diese kinetischen Befunde

konnten später von anderer Seite vollständig bestätigt werden^[47]. Da man, wie schon erwähnt, anhand der Stromspannungskurve nicht unterscheiden kann, ob Hydrierung

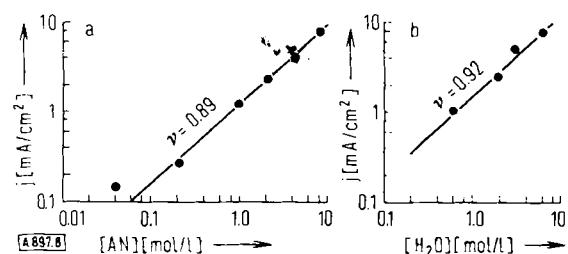
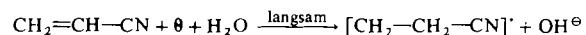
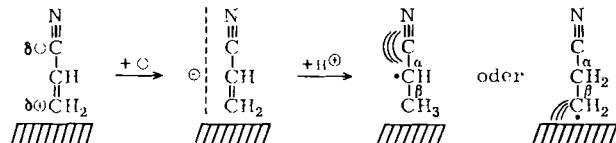


Abb. 8. Reaktionsordnung v bezüglich a) Acrylnitril und b) Wasser [28]. Potential gegen gesättigte Kalomelektrode: -1.750 V, 25°C, Leitsalz: Tetraäthylammonium-tosylat. a) 26% H₂O, 34% Leitsalz, Acetonitril; b) 40% Acrylnitril, 34% Leitsalz, Acetonitril.

oder Hydrodimerisierung abläuft, mußte der langsame Teilschritt beiden Reaktionspfaden gemeinsam sein. Als einzige Möglichkeit ergab sich

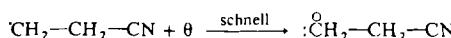


Das primär gebildete Radikal anion wird also simultan protoniert. Über den Ort der Protonierung (oder des ungepaarten Elektrons) gibt es eine Kontroverse. LCAO-Berechnungen für das freie Radikal anion zeigen^[48], daß die Protonierung eher am β-C-Atom als am α-C-Atom stattfinden sollte; das α-Radikal wäre dann durch das π-System der Nitrilgruppe stabilisiert.



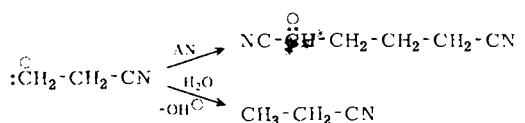
Diese Überlegungen lassen aber außer acht, daß die Reaktionsschritte an der Phasengrenze ablaufen, wobei der Dipol in der gezeichneten Weise ausgerichtet ist. Die Stabilisierung des β-Radikals durch das π-Elektronensystem des Metalls sollte weit wirksamer sein als die Stabilisierung des α-Radikals durch die Nitrilgruppe (vgl. ^[41]). Daß das Radikal anion in α-Stellung protoniert wird, kann auch mit der Überlegung plausibel gemacht werden, daß das Proton zunächst an die Stelle maximaler Basizität wandert, wobei intermediär ·CH₂-CH=C≡NH entsteht, das sich dann prototrop zum β-C-Radikal umlagert^[15].

Das Cyanäthyl-Radikal wird beim vorherrschenden Potential schnell weiterreduziert^[1], so daß die stationäre Radikalkonzentration außerordentlich klein ist. Dies erklärt das Ausbleiben einer radikalisch initiierten Polymerisation.

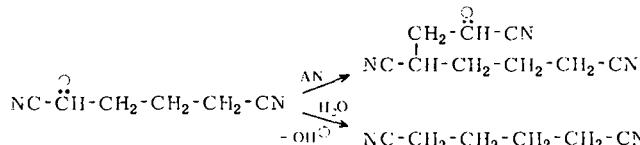


[*] Wird das Cyanäthyl-Radikal durch kathodische Enthalogenierung von β-Jodpropionitril erzeugt
 $\text{J}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} + \theta \longrightarrow \text{J}^\cdot + :\overset{\ddot{\circ}}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$
so verläuft die Reduktion bei wesentlich positivem Potential [49].

Das entstehende Carbanion lagert sich entweder an ein zweites Acrylnitrilmolekül nach Art einer Michael-Addition zum Anion des Dimeren an, oder es wird zum Propionitril protoniert.



Das Anion des Hydrodimeren ist weniger reaktiv als das Anion des Monomeren, da die negative Ladung sich auf das α -C-Atom und die Nitrilgruppe verteilt^[50]; nur in sehr wasserarmen Systemen bilden sich daher Oligomere.



Bei sehr kleinen Wasserkonzentrationen kann auch der erste Protonierungsschritt ausbleiben und vom so gebildeten Radikal anion eine anionische Polymerisation gestartet werden^[30].

Die beiden anderen möglichen anionischen Mechanismen, ausgehend vom Radikal anion $[\text{CH}_2=\text{CH-CN}]^\circ$ ^[48, 51] oder vom Dianion $[\text{CH}_2=\text{CH-CN}]^{2\circ}$ ^[7, 13, 23, 52, 53], stehen nicht in Einklang mit unseren kinetischen Befunden. Mit zunehmender Lebensdauer des Radikal anions sollte die Wahrscheinlichkeit, daß diese Spezies direkt dimerisieren, zunehmen. Diaktivierte Olefine bilden z.T. relativ langlebige Radikal anionen und scheinen diesen Reaktionsweg zu bevorzugen^[54]. Dabei bestehen zwei Möglichkeiten: ein radikalischer Mechanismus vom Typ (11) oder ein ionischer Mechanismus gemäß Typ (5) oder (6) (vgl. Schema 2 und 3); der radikalische Mechanismus dürfte bevorzugt sein, wenn die anionische Funktion durch ein kleines Kation abgeschirmt ist^[40]. Bard^[27, 2] findet beim Dimethylfumarat diesen Mechanismus; bei Acrylnitril ist die Lebensdauer der Zwischenprodukte für die angewendete Meßmethode zu gering. Bei der kathodischen Hydrocyclisierung von diaktivierten Olefinen wird ein „konzertierter“ Mechanismus gemäß Typ (5) diskutiert, d.h. Elektronenübergang und C—C-Verknüpfung sind eng gekoppelt^[55].

Der Mechanismus über das Dianion des Monomeren, der von einigen Autoren in Erwägung gezogen wurde (s.o.), dürfte aus energetischen Gründen relativ unwahrscheinlich sein. Nach dem Dimerisierungsschritt können sich allerdings die beiden Ladungen auf maximale Entfernung einstellen.

3.4. Verfahren in geteilten Zellen

Das erste Verfahren in geteilten Zellen, das eine direkte Elektrohydrodimerisierung des Acrylnitrils zu Adiponitril in hohen Ausbeuten ermöglichte, wurde bei der Firma Monsanto entwickelt^[1, 3]. Ein Diaphragma war notwendig, weil lytische quartäre Ammoniumsalze (wie Tetraäthyl-

ammonium-äthylsulfat) in hoher Konzentration eingesetzt wurden, die an der Anode oxidativ abgebaut werden. Der Katholyt hat z.B. folgende typische Zusammensetzung: 40% Acrylnitril, 34% Tetraäthylammonium-tosylat, 26% H₂O; der Anolyt besteht aus verdünnter Schwefelsäure. Die technischen Zellen haben einen Querschnitt von ca. einem Quadratmeter und sind vom Filterpressentyp.

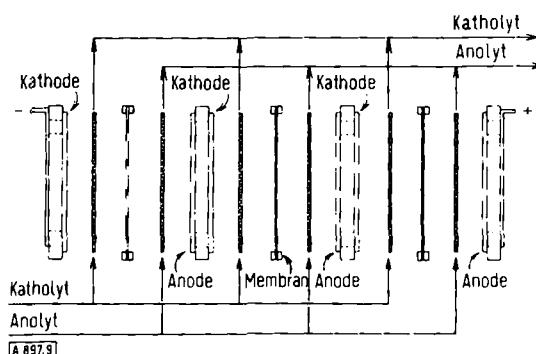


Abb. 9. Filterpressenzelle [58].

Abbildung 9 zeigt eine schematische Darstellung eines Zellenblocks. Die (innengekühlten) bipolaren Elektroden bestehen aus Blei auf der Kathodenseite und aus einer Bleilegierung auf der Anodenseite, die sich im Betrieb durch Ausbildung einer PbO₂-Schicht passiviert. Als Diaphragma dient eine Ionenaustauschermembran auf der Basis Polystyrolsulfonsäure^[56]. Solche Membranen wurden seit dem Aufkommen dieser technischen organischen Elektrosynthese ständig verbessert, so daß heute ihre Lebensdauer befriedigend ist^[57]. Der Vorteil gegenüber einem porösen Diaphragma besteht in einer geringeren Durchmischung des Anolyten mit dem Katholyten und in einer ausgeglicheneren Säure/Basen-Bilanz der Zelle. Katholyt und Anolyt werden getrennt im Kreis gepumpt; die Joulesche Wärme wird intern über die innengekühlten bipolaren Platten abgeführt. Das gesamte Verfahren ist schon vor Jahren eingehend beschrieben worden^[58].

Die Anlage in Decatur, Alabama (USA) ist seit 1965 in Betrieb und wurde 1969 erweitert (Wirtschaftlichkeitsdaten siehe^[59]). Eine Reihe bisher erschienener Patente über technologische Details wie die Abtrennung des quartären Ammoniumsalzes im Elektrolyseaustrag^[42] (das Salz muß möglichst quantitativ zurückgeführt werden, um die Wirtschaftlichkeit nicht zu gefährden), die Herstellung des zur pH-Regelung im Katholyten verwendeten quartären Ammoniumhydroxids durch Elektrodialyse^[60], die Herstellung quartärer Ammoniumsalze^[61], die Abtrennung von Nebenprodukten^[62], die Entfernung von Metallspuren im Katholyten (die im Dauerbetrieb die Wasserstoffüberspannung der Bleikathoden herabsetzen können)^[63], die Entfernung von Oligomeren des Acrylnitrils^[64], die Extraktion von Nitrilen aus dem Anolyten durch höhere Amine zur Verminderung der Anodenkorrosion^[65], die Verbesserung der Ionenaustauschermembran^[66] oder die Stabilisierung der Anode durch Bleilegierungen^[67] unterstreichen die technische Bedeutung des Verfahrens.

Die japanische Firma Asahi Chemical Industries, die ebenso wie Monsanto über große Acrylnitrilanlagen verfügt, hat

ebenfalls ein Verfahren mit geteilten Zellen entwickelt; eine derartige Anlage soll demnächst in Betrieb genommen werden^[68]. Die Erfahrungen der Firma auf dem Gebiet der Ionenaustauschmembranen kamen dieser Entwicklung sehr zugute^[69]. Der Hauptunterschied zum Monsanto-Verfahren besteht darin, daß nichtlyotrope Leitsalze wie Tetramethylammoniumsulfat die Konzentration an gelöstem Acrylnitril in der wäßrigen Phase niedrig (< 5%) halten^[24]. Überschüssiges AN bildet eine Emulsion^[25]. In der organischen Phase ist die Löslichkeit der Reaktionsprodukte gut, die des Leitsalzes jedoch gering, so daß die Aufarbeitung verhältnismäßig einfach ist. Eine typische Katholytzusammensetzung (wässrige Phase) ist folgende: 5% AN, 10% Leitsalz, 85% H₂O^[24]. Auch hier zeugen viele Anmeldungen, z. B. zu Aufarbeitungsfragen^[70, 71] oder zur Entfernung von metallischen Verunreinigungen durch Carbonatsfällung^[72], von der technischen Entwicklung.

Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik hat vorgeschlagen, in homogenen Lösungen bei sehr kleinen Konzentrationen an quartären Ammoniumsalzen zu arbeiten^[73]. Um unter diesen Bedingungen noch mit technischen Stromdichten arbeiten zu können, wurden spezielle Zellen entwickelt, bei denen die flüssigkeitsdurchlässigen Elektroden (Netze, Siebe oder Streckmetalle) direkt auf der Ionenaustauschmembran aufliegen. Die geringen Leitsalzkonzentrationen erleichtern die Aufarbeitung. Ein Colösungsmittel homogenisiert den Katholyten, der z. B. folgende typische Zusammensetzung hat: 77% AN, 10% H₂O, 10% DMF, 3% Tetraäthylammonium-tosylat. Im Prinzip könnte man bei diesen Zellen ganz ohne Leitsalzzusatz auskommen; geringe Konzentrationen sind indessen günstig wegen der schon besprochenen Salzeffekte. Es ist auch schon vorgeschlagen worden^[74], diese Salzeffekte dadurch hervorzurufen, daß unlösliche Verbindungen mit —NR₃-Gruppierungen in die Poren der Graphitkathode eingebracht werden.

Die belgische Firma UCB hat gezeigt^[44], daß gute Ausbeuten auch in Gegenwart von Na- oder K-Salzen (in geteilten oder ungeteilten Zellen) möglich sind, wenn man in wasserarmen Mischungen arbeitet. Eine typische Reaktionsmischung, die bei 20°C an Graphitkathoden umgesetzt wird, hatte die Zusammensetzung 39% DMSO, 27% AN, 26% NaClO₄, 8% H₂O.

3.5. Verfahren in ungeteilten Zellen

Trotz der Fortschritte in der Technologie der Ionenaustauschmembranen wird eine Elektrosynthese in einer diaphragmenlosen Zelle technisch einfacher durchzuführen sein. Sie wird deshalb mit den in Abschnitt 3.4 besprochenen Verfahren um so eher konkurrieren können, je mehr sich die Ausbeuten und die Qualität des Produkts einander nähern.

Es konnte gezeigt werden, daß in McKee-Systemen vorzugsweise das Leitsalz anodisch abgebaut wird^[22]. Zellen mit sehr kleinem Elektrodenabstand ($d \approx 0.2$ mm) in Form von flüssigkeitsdurchlässigen stationären^[75] oder vibrierenden^[32] Elektrodenpaaren sowie Kapillarspaltzellen^[21] ermöglichen in der BASF die Elektrolyse bei technischen Stromdichten trotz einer Leitsalzkonzentration von nur

0.5 Gew.-%. Das Produkt entstand mit Materialausbeuten von 90% bei Stromausbeuten von 80%. Die Zellspannungen waren so günstig, daß der Energiebedarf sich auf weniger als 3 kWh pro kg Produkt belief. Eine typische Zusammensetzung des Elektrolyten ist 55% AN, 28.5% Isopropanol, 16% H₂O, 0.5% Tetraäthylammonium-äthylsulfat. Das Isopropanol schützt das an sich ziemlich stabile Acrylnitril vollständig vor der Oxidation an der PbO₂-Anode, wobei es selbst zu Aceton, CO und CO₂ oxidiert wird. Die Aufarbeitung wird durch die geringen Leitsalzmengen außerordentlich erleichtert.

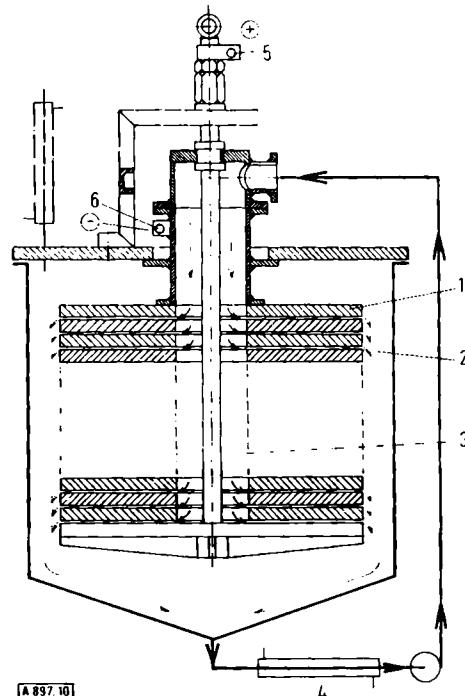


Abb. 10. Kapillarspaltzelle. 1) Bipolare, kreisrunde Elektrodenplatte, 2) Kapillarspalt, 3) Ausbohrung im Zentrum des Stapels, 4) Wärmeaustauscher, 5), 6) Stromzuführungen.

In Abbildung 10 ist eine Ausführungsform der Kapillarspaltzelle wiedergegeben. Sie besteht aus einem Stapel von ausgebohrten kreisrunden Graphitscheiben, die bipolar in Serie geschaltet sind. Die Anodenseite ist mit PbO₂ bedeckt. Der Abstand zwischen den Scheiben beträgt 0.2 mm. Die Reaktionsmischung wird im Kreis gepumpt, wobei die Kapillarspalten radial durchströmt werden. Die Joulesche Wärme wird in einem externen Wärmeaustauscher entfernt. (Zusammenfassend ist diese Zellenentwicklung in^[22, 27] dargestellt.) Die Aufarbeitung ist einfach und besteht im wesentlichen aus Destillationsstufen. Ein Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumhydroxiden^[76], die Verbesserung der Ausbeuten durch Verwendung von Leitsalzmischungen^[43] oder durch geringe Zusätze von Polysäuren^[77] sowie die Herstellung von PbO₂/Ti-Verbundelektroden^[100] sind in diesem Zusammenhang zu nennen.

Knunjanz hat die Elektrolyse von AN an Graphitkathoden in wäßriger Natronlauge vorgeschlagen^[34]. Die Cyanäthylierung des Wassers^[78], die bei 35°C bei pH = 14 mit einer Halbwertszeit von 20 Minuten, bei pH = 12 von 40 Stunden abläuft^[79], wird durch eine Elektrolysetemperatur von 0°C stark verlangsamt. Die Materialausbeute an ADN bleibt unter 80%, auch bei Verwendung von neutralen Elektrolyten (Na₂SO₄)^[80].

Tomilow et al.^[38] haben in einem wäßrigen Phosphatpuffer (1 M K₂HPO₄), der ca. 1% quartäres Ammoniumsalz enthielt, Acrylnitril emulgiert. Die Emulsion wurde turbulent durch eine Zelle mit Graphitkathoden und magnetitbedeckten Eisenanoden gepumpt. Trotz der hohen Wasser- konzentration bei kleiner Acrylnitrilkonzentration entstand das Dimere mit etwa 90% Materialausbeute. Das Verfahren wurde bei der belgischen Firma UCB weiterentwickelt. Als Graphitkathoden dienten die Innenflächen eines ausgebohrten Graphitblocks, in die die zylindrischen Magnetitanoden koaxial eingeführt waren^[51]. Durch Zusätze von Polyphosphaten konnte die Korrosion der Anode um den Faktor 10 vermindert werden^[81]. Die Aufarbeitung erscheint bei diesem Verfahren wesentlich vereinfacht und besteht im wesentlichen aus einer Destillation der organischen Phase. Die Elektrolysetemperatur muß auf dem vergleichsweise niedrigen Niveau von 18–20°C gehalten werden, um die Korrosion der Magnetitanode gering zu halten.

Rhône-Poulenc hat das Leitsalzproblem in der ungeteilten Zelle dadurch gelöst, daß quartäre Ammoniumsalze mit anodisch stabilen Anionen verwendet werden^[82]. In Frage kommen Sulfate, Borate oder Carbonate.

3.6. Verfahren mit Alkalimetallamalgam

Wie schon erwähnt worden ist, hat die technische Entwicklung auf diesem Gebiet durch die grundlegenden Arbeiten von Knunjanz^[10–12] eingesetzt, der zeigen konnte, daß eine ca. 10-proz. Lösung von Acrylnitril in verdünnter Mineralsäure mit Na-Amalgam zu Adiponitril mit Materialausbeuten von 65% bei „Amalgamausbeuten“ von 35% hydrodimerisiert werden kann. Wenn auch diese Ergebnisse für eine wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens noch nicht ausreichend waren, so zeigten sie doch die grundsätzliche Möglichkeit der Reaktion.

Katchalskii konnte später durch Zusätze von Polymerisationsinhibitoren die Ausbeute auf 75% anheben^[83]. Dieser Wert galt lange als erreichbare Grenze, bis in der Mitte der sechziger Jahre vor allem durch die Arbeiten bei ICI nachgewiesen werden konnte, daß man durchaus mit Material- und Stromausbeuten von über 90% rechnen kann, wenn man unter folgenden Bedingungen mit Amalgam umsetzt: Abpuffern mit CO₂ statt mit Mineralsäure^[84], Zugabe von quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen^[85], von Dimethylsulfoxid etc.^[86] und von Hexamethylphosphorsäuretriamid^[87]. Besonders günstige Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn man in mit Acetonitril hochverdünn- ten Lösungen arbeitete^[88]. Es wurde die Vermutung geäußert, daß nicht das Na-Amalgam, sondern intermediär gebildetes quartäres Ammoniumamalgam das eigentliche Reduktionsmittel ist^[89, 90]. Die quantitative Abtrennung des in feinster Verteilung anfallenden Natriumhydrogen-carbonats stellte sich im technischen Maßstab als recht schwierig heraus. Auch die Hg-Freiheit der Austräge war ein Problem. Die Arbeiten sind bis heute über das halbtechnische Stadium nicht hinausgewachsen.

Eine Reihe weiterer Patentanmeldungen von anderer Seite haben alle gemeinsam, daß sie bestimmte Zusätze als „Katalysator“ beanspruchen. Sie wirken wohl auch in

der Richtung, daß sie in der Doppelschicht eine optimale Wasserkonzentration einstellen. Beispiele sind: Dimethyl-harnstoff^[91, 92], Biuret^[93], Diäthylacetamid^[94], Urotropin^[95], Tetraalkylarsoniumsalze^[96]. Es ist auch schon vorgeschlagen worden, die Reaktion in flüssigem Ammoniak durchzuführen^[97] oder in DMSO/H₂O ohne Abpuffern mit Säure, so daß man gleichzeitig Alkalimetallhydroxid gewinnt^[98]. In einem bei UCB halbtechnisch entwickelten Verfahren setzt man eine Mischung von AN/H₂O/Formamid mit K-Amalgam um^[99]. Verdünnte H₂SO₄ wird zum Abpuffern zugegeben. Das gebildete K₂SO₄ scheint leichter abtrennbar zu sein als Na₂SO₄ und ist ein Verkaufsprodukt.

Allgemein ist zu den Amalgaverfahren zu bemerken, daß sie gegenüber den direkten Verfahren den Nachteil der Zweistufigkeit haben. Große Mengen an verdünntem (0.1-proz.) Alkalimetallamalgam müssen im Kreis gefahren werden. Die Abtrennung des Alkalimetallsalzes und auch des Quecksilbers von den organischen Verbindungen kann problematisch sein. Ob diese Nachteile durch den Vorteil aufgewogen werden können, daß es technisch einfacher ist, einen Amalgamreaktor zu bauen als eine Elektrolysezelle für eine direkte Elektrosynthese, mag dahingestellt bleiben. Mechanistisch betrachtet ist die direkte Synthese an einer Hg-Kathode der indirekten mit Na-Amalgam weitgehend äquivalent.

3.7. Chemische und katalytische Verfahren

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die technisch wichtige ADN-Synthese durch katalytische hydrierende Dimerisierung unter Einsatz von molekularem Wasserstoff auszuführen. Ru-Katalysatoren (bei 100–200°C und 400–500 at) scheinen sich noch am besten zu eignen, doch sind die Ausbeuten bisher noch gering wegen der überwiegenden Hydrierung zum Propionitril^[101, 102].

Die katalytische Hydrierung verläuft im allgemeinen nach einem radikalischen Mechanismus, wobei die Oberflächenkonzentration am Zwischenprodukt HX· sehr klein ist^[103, 104]. Seine Dimerisierung ist daher unwahrscheinlich. Es sind auch schon ionische Mechanismus vorgeschlagen worden, z.B. bei polaren Substraten wie Nitrobenzol oder Chinon^[105, 106]. Auch mit abnehmendem Bedeckungsgrad an H_{ad} sollte der Mechanismus in einen ionischen umschlagen^[107], bei dem eher eine Dimerisierung zu erwarten wäre.

Auch die homogen katalysierte Hydrodimerisierung von AN in Gegenwart von Carbonylmetall-Verbindungen^[108, 109], ggf. unter Belichtung^[110], verläuft nicht sehr selektiv. Als Nebenprodukt bildet sich u.a. das Kopf-Schwanz-Dimere 1-Methylglutaronitril.

Die Hydrogenolyse des in hoher Ausbeute bei der thermischen Dimerisierung des Acrylnitrils gebildeten cyclischen Dimeren 1,2-Dicyancyclobutan zum Adiponitril ist bisher nur mit unbefriedigenden Ausbeuten gelungen^[111]. Die Hydrodimerisierung mit Metallen als Reduktionsmitteln ist wegen des stöchiometrischen Anfalles von Schwermetallsalzen ohne technische Bedeutung. Mit Mn in DMF wurden nahezu quantitative Materialausbeuten erzielt^[112].

4. Präparative Aspekte

Der eingangs in Schema 1 vorgezeichneten Einteilung folgend werden in diesem Abschnitt die präparativen Aspekte herausgestellt. Ohne auf experimentelle Einzelheiten eingehen zu können, werden die wesentlichen Bedingungen kurz dargestellt und das Resultat, falls möglich, durch die für den Elektrochemiker wesentlichere Stromausbeute (Produktmenge, bezogen auf die nach dem Faradayschen Gesetz zu erwartende Produktmenge) und die Materialausbeute (bezogen auf die umgesetzte Monomerenmenge) charakterisiert.

4.1. Aktivierte Olefine^[113]

4.1.1. α,β -Ungesättigte Nitrile

Einige Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Acrylnitril selbst wurde schon im Abschnitt 3 sehr ausführlich behandelt. Infolge der technischen Bedeutung der Reaktion ist diese Dimerisierung wie wohl keine andere von vielen Autoren eingehend untersucht worden. Sie kann heute, auch unter technischen Bedingungen, mit nahezu

Tabelle 2. Kathodische Dimerisierung von α,β -ungesättigten Nitrilen. Die einklammerten Zahlen beziehen sich auf das Amalgamverfahren.

Reak-	Verb.	Stromausb. [%]	Material- ausb. [%]
(17)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	90	95 (65)
(18)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	75 (0) [a] + 10 [b]	
(19)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	90	(37)
(20)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	90 [a] + 1 [b]	
(21)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$		
(22)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	70	
(23)	$\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$		
(24)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	18 [a] + 50 [b]	
(25)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CN}$	15 [c]	
(26)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\overset{\uparrow}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CN}$	55	

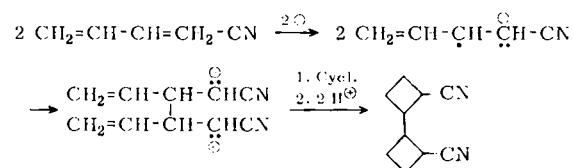
[a] 2,2-Verknüpftes Produkt.

[b] 1,2-Verknüpftes Produkt.

[c] 15% 2,2-Verknüpfung; Hauptprodukt: 2-Amino-1,3,4,5-tetraphenyl-2-cyclopenten-1-carbonitrile.

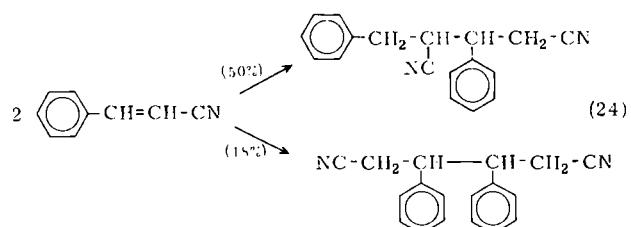
quantitativen Ausbeuten durchgeführt werden. Bei anderen, weniger intensiv untersuchten Reaktionen kann eine weniger gute Ausbeute, über die berichtet wird, durchaus auf fehlende Optimierung zurückzuführen sein. Im Vergleich zu der von Baizer und Anderson^[114] untersuchten direkten Dimerisierung an einer Hg-Kathode schien die indirekte Amalgammethode nach Knunjan^[10-12] wesentlich schlechtere Ausbeuten zu liefern. Jedoch wurden diese Ergebnisse inzwischen optimiert, und in Gegenwart z.B. von quartären Ammoniumsalzen^[196] erhält man ebenso gute Resultate.

Bei Methacrylnitril [Reaktion (18)] verläuft die Dimerisierung nicht ausschließlich in 2,2-Position, sondern zu 10% auch in 1,2-Stellung^[115]. Bei Crotonnitril [Reaktion (20)] beträgt dieser Anteil nur noch 1%. Über die Hydrodimerisierung von Allylcyanid existiert ein Patent^[116]; die Reaktion [(21)] ist gehemmt, denn in Gegenwart von 10% Crotonnitril entsteht nur das Hydrodimere des letzteren^[117]. Die Hydrodimerisierung des Allylamins, die direkt zum Hexamethylendiamin führen würde, ist in $\text{H}_2\text{O}/\text{Tetraäthylammonium-tosylat}$ an Hg-Kathoden nicht gelungen^[118]. 1-Cyan-1,3-butadien, das Vinylöge des Acrylnitrils, ließ sich über die 4-Stellung mit guten Ausbeuten zum Dinitril dimerisieren [Reaktion (22)], das nach Hydrierung der beiden verbleibenden C=C-Doppelbindungen Sebacinsäuredinitril lieferte^[119, 120]. Polarographische Befunde führten zu einer anderen Deutung der Dimerisierung^[121], wonach 2,2'-Dicyan-bicyclobutyl entsteht.

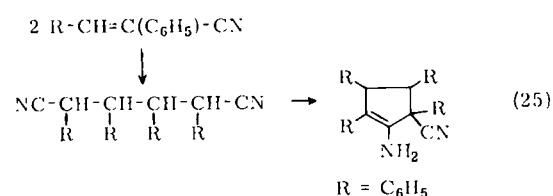


Tetranitrile entstanden durch Hydrodimerisierung von 1,4-Dicyan-1-butene [Reaktion (23)]^[122, 123].

1,2-diaktivierte Olefine zeigen einige Besonderheiten. Zimtsäurenitril [Reaktion (24)] bildet polarographisch in DMF nach reversibler Aufnahme eines Elektrons ein stabiles Radikalion^[121], das nach Untersuchungen von Baizer et al.^[54b] überwiegend in 1,2-Stellung dimerisiert.



Die Substituenten an der C=C-Doppelbindung stabilisieren in folgender Reihe das gebildete Radikalion^[54a]: $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{COOC}_2\text{H}_5 < \text{CN} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, so daß dieses Zwischenprodukt bei zunehmend positiven Potentialen gebildet wird. Bezuglich der Folgereaktionen sind allerdings die nitrilgruppenhaltigen Spezies wesentlich reaktiver als alle anderen^[54a]. Benzoylacrylnitril dimerisiert ausschließlich in 1,1-Stellung [Reaktion (26)]. 1-Phenylzimtsäurenitril gibt das 2,2-Dimere (2,3,4,5-Tetraphenyladiponitril) nur als Nebenprodukt, während das in der Enaminform vorliegende Cyclisierungsprodukt den Hauptteil aus-



macht [Reaktion (25)]^[124]. Der Verlauf der Dimerisierung hängt auch hier von der Größe des Gegenions ab^[140].

Die Nitrilgruppe ist im allgemeinen stabil gegen die Reduktion; beim Acrylnitril wurde allerdings unter bestimmten Bedingungen (Pb, schwefelsaure Lösung) eine selektive Reduktion zum Allylamin festgestellt^[125, 126]. Die Dimerisierung an der C=C-Doppelbindung scheint in Gegenwart von quartären Ammoniumsalzen, ggf. unter Zusatz eines Colösungsmittels, am besten abzulaufen.

4.1.2. α, β -Ungesättigte Carbonylverbindungen

In Tabelle 3 sind repräsentative Beispiele für die Hydrodimerisierung α, β -ungesättigter Ketone, Ester, Säuren und Amide zusammengestellt (andere Ketone und Aldehyde siehe Abschnitt 4.2). Zwar ist hier der reduktive Angriff

den^[129], daß bei der Reduktion von Methylvinylketon an Hg-Kathoden bei ca. -1.4 V (gegen die gesättigte Kalomel-elektrode) das Diketon als Hauptprodukt entstand [Reaktion (27)], unabhängig davon, ob in wäßrig-alkoholischem Alkalimetallacetatpuffer oder mit Tetraäthylammoniumtosylat in Acetonitril/Wasser gearbeitet wurde. Unter den zuletzt genannten Bedingungen cyclisierte das Diketon teilweise zu einem Cyclopentenderivat.

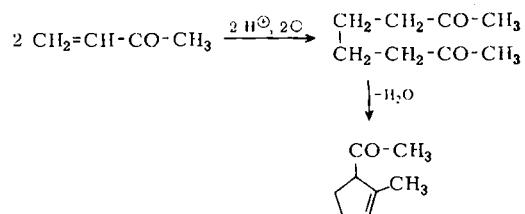


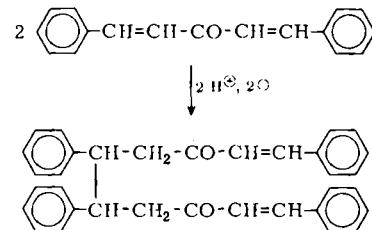
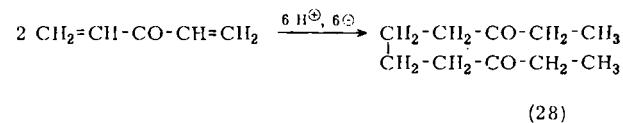
Tabelle 3. Kathodische Dimerisierung von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen.

Reak-tion	Verb.	Stromausb. [%]	Material- ausb. [%]
(27)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	80	
(28)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	45	
(29)		80	
(30)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	bis 90	
(31)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\uparrow}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	74	
(32)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	87	
(33)	$\text{H}_3\text{C}_2\text{OOC}-\overset{\uparrow}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	62	
(34)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	70	
(35)		93	
(36)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	73	
(37)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\uparrow}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	40	

auf die C=O-Gruppe nicht ganz auszuschließen, jedoch wird in den allermeisten Fällen in 4,4-Stellung gekuppelt, dem normalen Schema folgend, nur in untergeordneter Weise in 2,2-Stellung oder auch in 2,4-Stellung. Pasternak^[127] hat auf diese Tatsache aufgrund von polarographischen Ergebnissen schon früher hingewiesen. Die in der älteren Literatur bei diesen Verbindungen gefundenen „Pinakone“ waren also in den meisten Fällen 1,6-Diketone.

Die Elektrolyse wurde früher oft in saurer Lösung durchgeführt und verlief radikalisch. In neuerer Zeit hat sich auch hier die Arbeitsweise in neutraler Lösung mit quartären Ammoniumsalzen als vorteilhaft erwiesen, jedoch ist der Unterschied in den Ausbeuten viel kleiner als bei den Nitrilen^[128]. Wiemann und Bouguerra haben z.B. gefun-

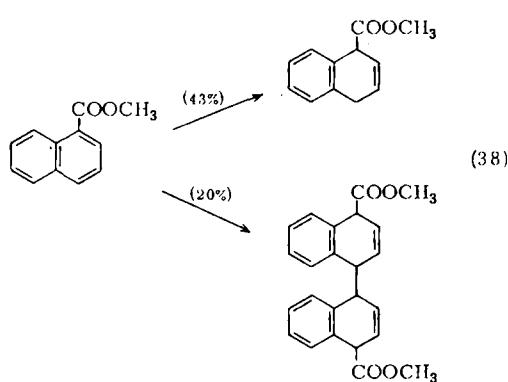
Simonet diskutiert die intermediäre Bildung von Hg-Verbindungen^[130]. Divinylketon liefert mit Zn/Essigsäure als Hauptprodukt 3,8-Decandion, d.h. die zweite Vinylgruppe wird hydriert^[131]. Beim analogen Dibenzylidenacetan bleiben zwei Doppelbindungen erhalten^[132, 133].



Auch die reduktive Dimerisierung des Cyclohexenons [Reaktion (29)]^[134 a] oder des 4,4-Dimethylcyclohexenons^[134 b] folgt überwiegend dem 4,4-Schema, ebenso die seit den Arbeiten von Law (1912)^[135 a] bekannte Hydrodimerisierung des Mesityloxids^[130, 135 b – 135 d]. Wiemann und Bouguerra^[135 b] konnten auch Furanderivate in größeren Mengen isolieren. Benzylidenacetan [Reaktion (31)]^[135 a, 127] und Dibenzoylähthylen^[54 b] sind weitere Beispiele.

Äthylacrylat [Reaktion (32)]^[114, 136 a, 136 b] und Methylacrylat^[136 c] konnten mit hohen Ausbeuten zu den Adipinsäureestern hydrodimerisiert werden. Auch die Dimerisierung der Acrylsäure ist jetzt gelungen^[137]. Freie Zimtsäure [Reaktion (34)] wurde schon 1943 von Wilson und Wilson^[138, 139] in guter Ausbeute in saurer, wäßrig-alkoholischer Lösung umgesetzt. Cumarin als ungesättigtes Lacton dimerisiert nahezu quantitativ in 4,4-Stellung [Reaktion (35)]^[140, 141]. Über die Dimerisierung von α, β -ungesättigten Aldehyden, die relativ uneinheitlich verlief, berichtete Misono^[142, 143]. Die Umsetzung von α, β -ungesättigten Amiden wie Acrylsäurediäthylamid (Reaktion (36))^[114], Zimtsäuredimethylamid (Reaktion (37))^[54 b] oder Cyclohexencarbonsäureamid^[144] verlief in 4,4-Stellung selektiv.

Ein Beispiel für eine vinylogische Umsetzung kann am 1-Naphthoësäuremethylester studiert werden [Reaktion (38)]. Neben der 1,4-Dihydroverbindung entsteht bei der Reduktion mit Na-Amalgam das 4,4-Hydrodimer [145].



4.1.3. α, β -Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden im allgemeinen erst bei sehr stark negativen Potentialen reduziert. Die entstehenden Radikalanionen sind extrem starke Basen, so daß sie auch noch bei sehr kleiner Protonenaktivität des Lösungsmittels eher zum Hydrierungsprodukt protoniert werden als dimerisieren. Deshalb gibt es bisher in dieser Reihe erst wenige Beispiele (Tabelle 4).

Wawzonek^[146] konnte Stilben in DMF [Reaktion (39)] (nicht aber in Acetonitril) an Hg-Kathoden in Gegenwart von Tetrabutylammonium-jodid mit 30% Ausbeute hydrodimerisieren. Unter ähnlichen Bedingungen gelang auch die Hydrodimerisierung von Phenanthren^[147]. Baizer^[148]

dimerisierte 9-Benzylidenfluoren nach Reaktion (41) mit 66% Ausbeute; aus 2-Phenyl-1,3-butadien konnten nur noch 8% Hydrodimeres erhalten werden. 2- und 4-Vinylpyridin lassen sich wiederum mit hohen Ausbeuten zum Dimeren umsetzen^[149]. Als elektrolytisches Dimerisierungsprodukt von N-Vinylcarbazol wird ein Cyclobutanlderivat formuliert^[150].

Tabelle 4. Kathodische Dimerisierung von α, β -ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Reak-	Verb.	Stromausb. [%]	Materialausb. [%]
(39)	$C_6H_5-\overset{\uparrow}{CH=CH}-C_6H_5$		30
(40)		82	
(41)		66	

4.2. Ketone und Aldehyde

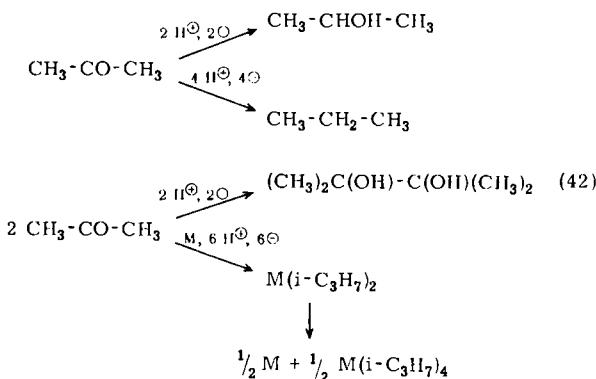
Die schon lange bekannte Hydrodimerisierung von Ketonen und Aldehyden führt zu Pinakolen, d.h. Derivaten des Äthylenglykols. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, besteht schon in der Ausbeute ein erheblicher Unterschied zwischen der aliphatischen und der aromatischen Reihe (α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen siehe Abschnitt 4.1.2).

Tabelle 5. Kathodische Dimerisierung von Ketonen und Aldehyden.

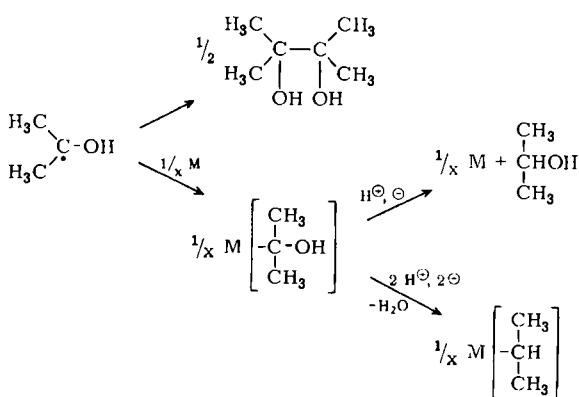
Reaktion	Verb.	Kathode	Stromausb. [%]	Materialausb. [%]
(42)	$CH_3-CO-CH_3$	Pb/Sn, Pb/Cu, C(H ₂ SO ₄)	13	60
(43)	$C_2H_5-CO-CH_3$	Zn (NaOH)	8	25
(44)	$(CH_3)_2CH-CO-CH(CH_3)_2$	Zn		11
(45)		Pb		30
(46)	CH_3-CH_2-CHO	Hg	20	60
(47)	$CH_2OH-CHOH-CHO$	Zn		82
(48)	$C_6H_5-CO-CH_3$	Pb, Hg, Zn	97	96
(49)	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	Hg	95	
(50)		Hg, Cu		98
(51)		Hg	70	
(52)	$C_6H_5-CO-CH_2-CO-C_6H_5$	Hg		90
(53)		Hg		95
(54)		Hg		≈ 50
(55)	C_6H_5-CHO	Hg		80

4.2.1. Aliphatische Ketone und Aldehyde

Über die Hydrodimerisierung des Acetons kann man sich bis heute, trotz der vielen, z.T. schon lange zurückliegenden Untersuchungen, kein klares Bild machen. Die Ursache mag in der Vielfalt der möglichen Reaktionswege liegen.



Ein radikalischer Mechanismus ist aufgrund von polarographischen Messungen, die insbesondere an aromatischen Ketonen durchgeführt worden sind, sichergestellt. Ein zentrales Zwischenprodukt ist das in saurer Lösung bei relativ positiven Potentialen gebildete Radikal anion vom Ketyltyp, das je nach dem pH-Wert über ep oder pe entsteht. Eine umfassende Darstellung der komplizierten Sachverhalte geben Zuman et al.^[6] (siehe auch^[5] und^[127]). Es ist schon vermutet worden, daß Isopropanol an Hg oder Pb grundsätzlich über die Organometall-Verbindung



entsteht, da die Mengen beider Nebenprodukte voneinander abhängen^[151].

Charakteristisch ist die außerordentlich starke Abhängigkeit der Ergebnisse von Art und Zustand des Kathodenmaterials. Für die Pinakolbildung am besten geeignet scheinen Hg, Pb, Pb/Cu^[151] und Pb/Sn-Legierungen^[152] zu sein, die schon in alten Patenten empfohlen worden sind^[153]. Die Stromausbeuten sind jedoch mit 13% bescheiden^{[151], [152]}, die in den alten Arbeiten angegebenen hohen Werte konnten nicht reproduziert werden. Graphit ist ebenfalls geeignet^{[154], [155]}; dieses Material hat den Vorteil, daß die Bildung von Organometall-Verbindungen nicht möglich ist. Eine Patentschrift über die Pinakolsynthese mit Na-Amalgam (80% Materialausbeute) beschreibt in Wirklichkeit eine Elektrolyse an Graphit, denn die Kohle ist gleichzeitig in Kontakt mit dem Na-Amalgam und der alkalischen Reaktionsmischung^[156]. Auch an Hg im Al-

kalischen wurde eine Materialausbeute von 60% gefunden^[157].

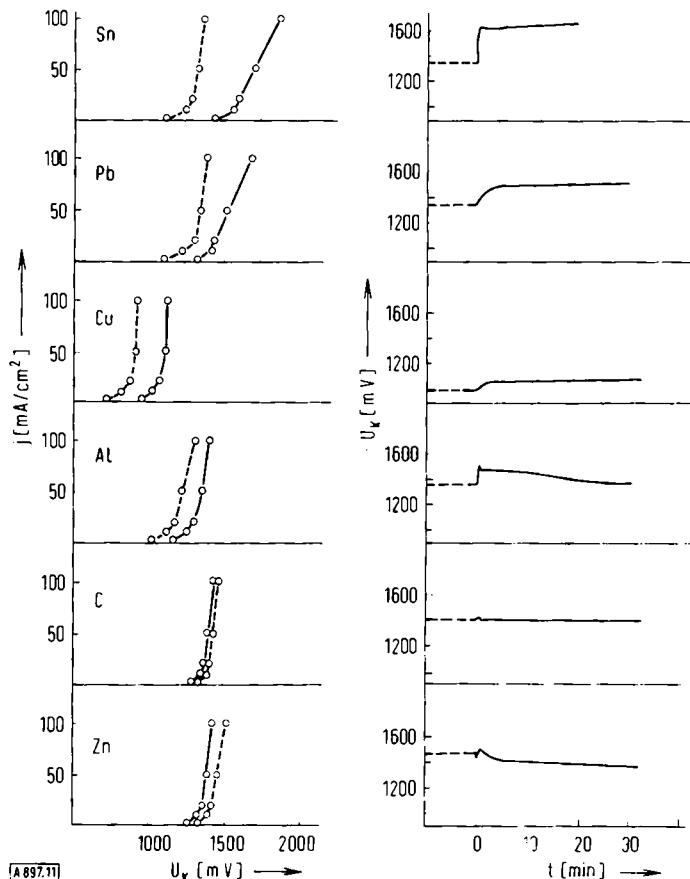


Abb. 11. Elektroreduktion von Aceton in wässriger Schwefelsäure. Links: Stromspannungskurven, rechts: Spannungszeitkurven. (- - -): 1 N H_2SO_4 ; (—): 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol/l Aceton}$. Stromdichte $j = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Die starke Wechselwirkung des Acetons mit der Kathode geht aus Abbildung 11 hervor. An mehreren Metallen wurde die kathodische Stromspannungskurve im Grundelektrolyten aufgenommen. Man beobachtet Wasserstoffentwicklung. Nach Zugabe von Aceton bei konstanter Stromdichte verschiebt sich das Potential in den meisten Fällen in negativer Richtung, und die H_2 -Entwicklung hört auf. Nach einigen Minuten ist ein neuer stationärer Wert erreicht. Diese unerwartete Verschiebung der Stromspannungskurve, die auch schon von japanischen Autoren beobachtet worden ist^[158], kann mit einer festen Adsorption von Zwischenprodukten gedeutet werden, welche die Wasserstoffentwicklung völlig blockiert und die Folgereaktionen der Zwischenprodukte erst bei negativen Potentialen zuläßt.

Slotterbeck^[159] konnte an Kupferelektroden, die auf galvanischem Wege frisch mit Blei beschichtet waren, kurzzeitig 60% Materialausbeute bei 50% Stromausbeute erhalten, aber schon nach einem Tag waren diese Werte stark abgefallen. Es wurde festgestellt^[160], daß bei galvanisch verzinkten Kathoden das Ergebnis von der Unterlage abhängig ist, was vielleicht auf Orientierungseffekte zurückgeführt werden kann.

Die Elektrosynthese von Pinakol war über Jahrzehnte hinweg von technischem Interesse, da sie den direkten Zugang

zum 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, einem Zwischenprodukt zum Methylkautschuk, ermöglichte. Die vielen älteren Patente zeugen von den Entwicklungsarbeiten. Eine originelle Zelle mit überschichtetem Katholyten, die ohne Diaphragma auskommt, ist Gegenstand eines dieser Patente^[161]. Andere aliphatische Ketone wie Methyläthylketon^[162] [Reaktion (43)], Diäthylketon^[163], Diisopropylketon [Reaktion (44)]^[164] oder Cyclohexanon [Reaktion (45)]^[165], geben die Pinakole ebenfalls nur in mäßiger Ausbeute.

Dies gilt auch für aliphatische Aldehyde wie Acetaldehyd oder Propionaldehyd [Reaktion (46)^[166]; Glycerinaldehyd kann jedoch nach einem russischen Patent^[167] mit hoher Ausbeute zum Hexit hydrodimerisiert werden [Reaktion (47)]. Glyoxalsäure (die aus Oxalsäure elektrochemisch zugänglich ist), läßt sich zu Weinsäure umsetzen^[168].

4.2.2. Aromatische Ketone und Aldehyde

In der aromatischen Reihe sind die bei der Reduktion als Zwischenprodukte auftretenden Ketyle durch das aromatische System stabilisiert. Die Neigung zur Bildung von Organometall-Verbindungen ist zwar viel geringer als in der aliphatischen Reihe, jedoch ist die Reaktivität gerade so groß, daß die Dimerisierung bevorzugt abläuft. Das Ketyl des Benzophenons kann durch ESR-Spektroskopie^[169], mit der rotierenden Ring-Scheibenelektrode^[170], durch cyclische Voltammetrie und sogar polarographisch^[171] bequem nachgewiesen und verfolgt werden.

Nahezu quantitative Ausbeuten werden bei Acetophenon [Reaktion (48)]^[172-174], Propiophenon^[175, 176] und den höheren Alkylphenonen^[176] erzielt. Stocker et al.^[174] untersuchten am Acetophenon die Stereoselektivität der Pinakolbildung: Im Alkalischen konnte das DL/meso-Verhältnis auf 3 gesteigert werden, unabhängig vom Kathodenmaterial. Weitere Beispiele sind 2-Acetyl furan^[177], 2-Acetylthiophen^[178] sowie 2- und 3-Acetylpyridin^{[179](*)}, das auch schon technisch als pharmazeutisches Zwischenprodukt synthetisiert wurde^[180]. Dasselbe gilt auch für p-Hydroxy-propiophenon^[181, 182], das mit 50% Materialausbeute technisch zum Glykol dimerisiert worden ist.

Diketone wie Dimedon [Reaktion (51)]^[183], 1,3-Diphenyl-1,3-propandion [Reaktion (52)]^[184] und Phenylglyoxylester^[185] werden dank der gegenseitigen Aktivierung der CO-Gruppen ebenfalls glatt dimerisiert. Auch Ketogruppen in gekreuzt konjugierten Systemen wie Cyclohexadionen^[186] oder Krokonsäure [Reaktion (54)]^[187] (vgl. Tabelle 5) werden in hohen Ausbeuten zum Pinakol umgesetzt. Infolge der zweifachen Aktivierung der CO-Gruppe erfolgt die Dimerisierung in 2,2-Stellung und nicht in 4,4-Stellung.

Benzaldehyd geht in Hydrobenzoin über, das bekanntlich auch durch Reduktion des chemisch erhaltenen Kondensationsproduktes entsteht. Das DL/meso-Verhältnis kann bis auf 3.25 steigen^[188]. Ausgehend von Vanillin erhält man aus sterischen Gründen die reine meso-Form des Hydrovanilloins^[189]. Salicylaldehyd liefert ebenfalls das Pinakol^[190].

[*] An 2-Acetylpyridin wird, im Gegensatz zum Acetophenon, eine Abhängigkeit des DL/meso-Verhältnisses vom Elektrodenmaterial gefunden.

Die Ausbeute nimmt mit zunehmender Substratkonzentration zu.

4.3. Azomethine

Die kathodische Hydrodimerisierung von Azomethinen führt zu Derivaten des Äthylendiamins (vgl. Tabelle 6). Die Hydrolyse des Monomeren muß durch Arbeiten bei tieferen Temperaturen in neutraler oder alkalischer Lösung zurückgedrängt werden^[191]. Bei N-Benzylidenanilin werden an Hg-Kathoden mittlere Ausbeuten [Reaktion (56)]^[192], bei der Reduktion mit Alkalimetall jedoch nahezu quantitative Ausbeuten erhalten^[193]. Bei der Reduktion von N-(*o*-Methylbenzyliden)benzylamin an Hg-Kathoden in Gegenwart von chiralen Leitsalzen konnte eine asymmetrische optische Induktion beobachtet werden [Reaktion (57)]^[194]. An Bleikathoden entsteht das Hydrodimere

Tabelle 6. Kathodische Dimerisierung von Azomethinen.

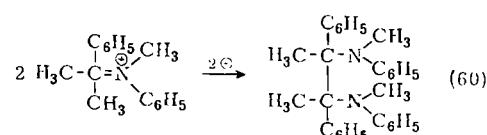
Reak-tion	Verb.	Materialeausb. [%]
(56)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}}{\underset{\uparrow}{\text{N}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	99
(57)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\uparrow}{\text{C}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	
(58)		
(59)		

vor allem in alkalischer Lösung^[195]. Chinazolin ist eine cyclische Verbindung mit einer aktivierten C=N-Bindung^[196]. Das in 4,4-Stellung gebildete Dimere [Reaktion (58)] läßt sich leicht oxidativ zurückspalten. Bei den in 3-Stellung alkylierten Chinoxalonen erfolgt die Dimerisierung über eine N—N-Verknüpfung [Reaktion (59)], die sich ebenfalls leicht wieder spalten läßt^[197].

4.4. Kationen

4.4.1. Immonium-Ionen

Die Hydrodimerisierung von Immonium-Ionen ähnelt der Hydrodimerisierung von Azomethinen. Andrieux und Savéant^[198, 199] haben dieses Gebiet eingehend untersucht.

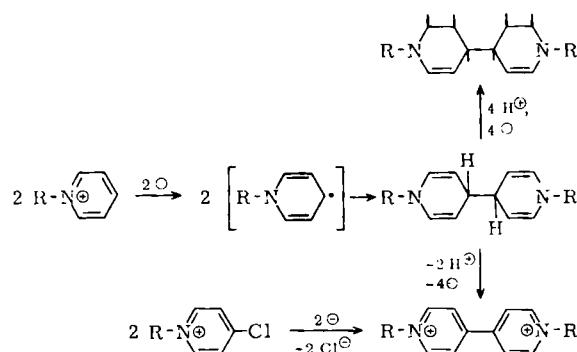


Bei der Entladung entstehen Radikale, die durch Cyclovoltammetrie^[199] und ESR-Spektroskopie^[200] nachgewiesen werden können. In den meisten Fällen, z. B. bei Reak-

tion (60), ist der primäre Elektronenübergang irreversibel, und es entsteht nach einem radikalischen Mechanismus das Dimere. Aromatisch hochsubstituierte Kationen werden reversibel zu stabilen Radikalen entladen. Die Elektrolyse muß wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Immonium-Ionen in Acetonitril durchgeführt werden.

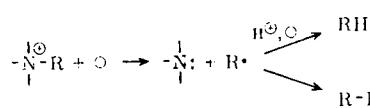
4.4.2. Pyridinium(Chinolinium)-Ionen

Dieser Typ von kathodischer Dimerisierung ähnelt ebenfalls der Reaktion mit Azomethinen. Schon *Emmert* konnte zeigen, daß bei der Reduktion von Pyridinium- oder Chinoliniumsalzen an Blei in schwefelsaurer Lösung das Tetrahydropipyridyl bzw. Tetrahydrochinolyl entsteht^[201], wobei intermediär tieffarbige Radikale gebildet werden. Die Dimerisierung erfolgt in 4,4,2,2- und untergeordnet in 2,4-Stellung. Das Tetrahydropipyridyl kann weiterreduziert werden zum Oktahydroprodukt, aber auch z.B. mit Luft oxidiert werden zum Dikation; wegen der herbiziden Wirksamkeit dieser Verbindungen ist sowohl die Reduktion von Pyridiniumsalzen mit Alkalimetallamalgam oder kathodisch an Blei in alkalischer Lösung^[202, 203] als auch die Oxidation zum Dikation^[204] Gegenstand neuerer Entwicklungsarbeiten. Durch reversible Aufnahme eines Elektrons kann es zu einem Radikal-Kation reduziert werden^[205, 206]. Außerdem konnte es in einer Stufe erhalten werden, und zwar durch Reduktion von 4-Chlor- oder 4-Cyan-pyridiniumsalzen; die Substituenten werden als Anionen eliminiert^[207, 208].



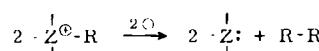
4.4.3. Andere Kationen

Die reduktive Spaltung von quartären Ammonium-Ionen ist schon von *Emmert* gefunden worden^[209]. *Horner* hat später eine Haftfestigkeitsreihe für die abgespaltenen Gruppen aufstellen können^[210]. In wässriger Lösung entsteht nur das hydrierte Produkt^[210].



In DMF^[211] und Hexamethylphosphorsäuretriamid^[212] wurde dagegen die Bildung von Dimeren beobachtet (vgl. Tabelle 7). Mit Phosphonium-^[213] und Sulfoniumsalzen^[214] erhält man auch Ylide. Die Spaltung des Dimethyl-p-nitrobenzylsulfonium-Ions erfolgt schon bei solch

Tabelle 7. Kathodische Dimerisierung von Ammonium-, Phosphonium- und Sulfonium-Ionen.

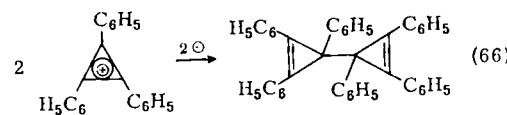
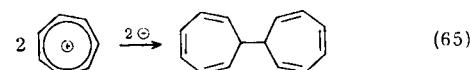


Reaktion	Verb.	Materialausb. [%]
(61)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	35
(62)	$(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	30
(63)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	31
(64)	$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{S}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(p)$	

positiven Potentialen (0.7 V), daß die Nitrogruppe nicht angegriffen wird und das dimere Produkt *p,p'*-Dinitro-bibenzyli isoliert werden kann^[215].

4.4.4. Cyclische Kationen

Wie aus den Reaktionen (65) und (66) hervorgeht, dimerisieren cyclische Kationen wie das Tropylium-Ion^[216, 217] bzw. das Triphenylcyclopropenylum-Ion^[218, 219] quantitativ, wenn man sie kathodisch oder mit Reduktionsmitteln entlädt.



4.5. Halogenverbindungen

Die elektrochemische Reduktion von Halogenverbindungen kann unter Eliminierung von Halogenid-Ionen zu dimeren Produkten führen. Die häufig beobachtete Bildung von Organometall-Verbindungen spricht für einen radikalischen Mechanismus. Die industriell bedeutsame Dimerisierung von β-Chloropropionitrit [Reaktion (67)] zu Adiponitrit mit Na-Amalgam^[220, 221] oder kathodisch^[222, 223] ist Gegenstand mehrerer Patente. Ein Nachteil ist das zwangsläufig anfallende Chlorid. Die Dimerisierung von Benzylbromid^[224] und von Nitrobenzylbromid [Reaktion (68)]^[225] ist ebenfalls eingehend untersucht

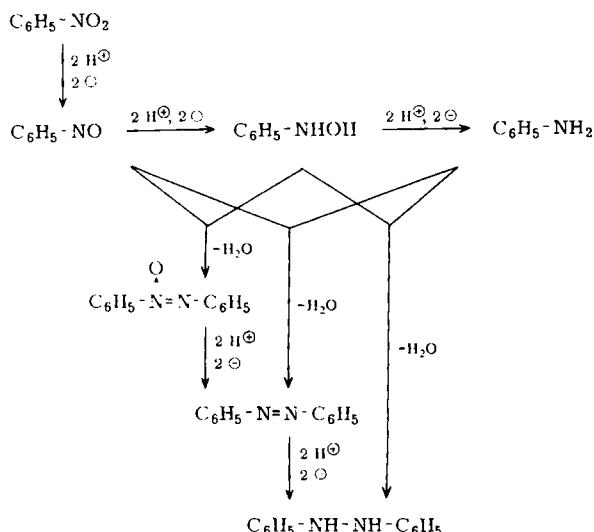
Tabelle 8. Kathodische Dimerisierung von Halogenverbindungen.
 $2\text{R-Hal} \xrightarrow{2\ominus} \text{R}-\text{R} + 2\text{Hal}^{\ominus}$

Reaktion	Verb.	Materialausb. [%]
(67)	$\text{NC}-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$	90
(68)	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Br}$	
(69)	$\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$	
(70)	$(p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$	

worden. Letztere wurde in Acetonitril mit Tetraäthylammonium-perchlorat durchgeführt. In einer älteren Arbeit^[226] wurde aus 1,1-Di-p-tolyl-2-chloräthan das Dimeren erhalten [Reaktion (70)] (vgl. Tabelle 8). β -Chlorketone führen zu Diketonen^[227].

4.6. Nitroaromataten

Die klassische reduktive Dimerisierung von aromatischen Nitroverbindungen^[228] zu Azoxybenzol-, Azobenzol- und Hydrazobenzolderivaten (vgl. Schema 4) kann formal als Kondensation der Zwischenprodukte aufgefaßt werden. Die besten Ausbeuten werden in alkalischer Lösung erhalten; in wäßriger Lösung kann das Zwischenprodukt Azoxybenzol gefaßt werden, da es schwer löslich ist und deshalb der Weiterreduktion entzogen wird. Wie jedoch

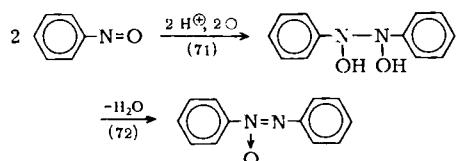


Schema 4. Kathodische Dimerisierung von Nitroaromataten am Beispiel von Nitrobenzol.

schon Haber in seiner richtungweisenden Untersuchung zeigen konnte^[229], entsteht Azoxybenzol auch in alkoholisch-wäßriger Lösung (mit 76% Stromausbeute), wenn

man bei konstantem Potential ($U_K = -0.84$ V) elektrolysiert. Hydroxylamin reagiert mit Nitrosobenzol sehr schnell zu Azoxybenzol. Ein elektrochemischer Mechanismus, z. B. nach Reaktion (71) und (72), erscheint daher nicht ausgeschlossen. Trifluornitrosomethan kann kathodisch dimerisiert werden^[273]. Die Knüpfung einer N—N-Bindung über die Hydrodimerisierung einer C=N-Bindung wurde in Abschnitt 4.3 erwähnt.

Hydrazobenzol ist als Zwischenprodukt zur Herstellung von Benzidin schon in technischem Maßstab mit 90% Stromausbeute hergestellt worden. Die geteilten Zellen waren mit bleischwammbedeckten Stahlkathoden ausgestattet^[230–232].

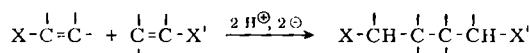


4.7. Gemischte Dimere mit gleichen aktivierten Gruppen

Bei der gemischten Dimerisation zweier aktiver Olefine oder zweier Ketone A und B sollte bevorzugt das gemischte Dimere AB entstehen, wenn man in der Nähe des Potentials der leichter reduzierbaren Komponente (A) arbeitet und den anderen Partner (B) in hohem Überschuß anbietet^[233]. In den meisten Fällen scheint ein ionischer Mechanismus vorzuliegen. A wird an der Kathode zu einem anionischen Zwischenprodukt ($A^{\cdot-}$, $AH^{\cdot-}$) umgesetzt, das nucleophil mit dem Acceptor-Molekül B reagiert. Radikalische Mechanismen, z.B. bei den Ketonen, sind nicht auszuschließen.

In Tabelle 9 sind einige charakteristische Beispiele zusammengestellt. Äthylacrylat und Acrylnitril, deren Reduktionspotentiale nur um 0.1 Volt differieren, werden mit 60% Materialausbeute kathodisch^[233, 234] oder mit Natriumamalgam^[235] zum Cyanester umgesetzt [Reaktion (73)]. Auch in ungeteilten Zellen konnte diese Elektrolyse

Tabelle 9. Kathodische Codimerisierung von Verbindungen mit gleichen aktivierten Gruppen.



Donor (A) Acceptor (B)

Reaktion	Donor	Acceptor	Materialausb. [%]
(73)	$H_3C_2OCO-CH=\overset{ }{C}H_2$	$\overset{ }{C}H_2=CH-CN$	60
(74)	$H_3C_2OCO-CH=\overset{ }{C}H-CN$	$\overset{ }{C}H_2=CH-CN$	23
(75)	$NC-\overset{ }{C}H=CH-CH=\overset{ }{C}H_2$	$\overset{ }{C}H_2=CH-CN$	55
(76)	$CH_3-CO-CH=\overset{ }{C}(CH_3)_2$	$\overset{ }{C}H_2=CH-CN$	
(77)	$NC-\overset{ }{C}H=CH_2$		
(78)	$(CH_3)_2N-\overset{ }{C}H-CO-CH_3$	$CH_3O-\overset{ }{C}H-CO-CH_3$	35
(79)	$C_6H_5-CO-C_6H_5$	$CH_3-CO-CH_3$	18

durchgeführt werden^[236]. Bei der Coreduktion von Diäthylmaleinat und Acrylnitril, deren Reduktionspotentiale besonders weit (0.5 V) auseinanderliegen, wurde von Baizer die interessante Feststellung gemacht, daß die Ausbeute an gemischem Dimerem mit negativer werdendem Potential stark ansteigt [Reaktion (74)]^[237]. Dieser Befund konnte an anderen Beispielen erhärtet werden^[238]. Es wurde sogar beim Potential der schwerer reduzierbaren Verbindung gearbeitet und trotzdem viel gemischtes Produkt erhalten. Zur Deutung wird angenommen, daß die Reaktivität des Acceptors durch einen Feldeffekt mit zunehmendem Potential ansteigt. Außerdem ist die Konzentration des Acceptors in der Diffusionsschicht viel höher als die des elektroaktiven Teilchens, das gegebenenfalls mit Grenzstromdichte umgesetzt wird. Auch die spezifische Adsorption des Acceptors kann eine Rolle spielen.

Weitere Beispiele sind die Reaktion von Acrylnitril mit 1,4-Dicyan-1-butene^[239], Vinylpyridin^[240] und Mesityloxid [Reaktion (76)]^[241]; bei der zuletzt genannten Kombination entstehen mehrere cyclische Produkte^[242]. Mit 9-Benzylidenfluoren [Reaktion (77)^[243]] spielt das Acrylnitril eher die Rolle des Donors; interessant ist die zweifache Anlagerung, bei der sich 9-Cyanäthyl-9-(α -cyanäthyl-benzyl)fluoren bildet.

In der Reihe der Ketone hat Allen schon früher einige gemischte Hydrodimerisierungen ausgeführt, z.B. von *p*-Dimethylaminoacetophenon und *p*-Methoxyacetophenon [Reaktion (78)]^[244]. Nicolas und Pallaud kombinierten vor kurzem Aceton mit Benzophenon [Reaktion (79)]^[245].

4.8. Gemischte Dimere mit verschiedenen aktivierten Gruppen

Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet betreffen die Umsetzung von Aceton mit einem aktivierten Olefin (vgl. Tabelle 10). Aceton selbst dimerisiert, wie schon gezeigt, nur mit schlechten Ausbeuten. Schon 1965 haben Sugino und

Nonaka mitgeteilt, daß Aceton und Acrylnitril in schwefelsaurer Lösung das gemischte Hydrodimere in guten Ausbeuten liefern [Reaktion (80)]^[246, 247]. Brown und Lister konnten durch kinetische Messungen einen radikalischen Mechanismus nachweisen^[248]: Schon bei $U_K = -1.3$ V bilden sich Ketyle, die sich an das Acrylnitril addieren.

In neutralen Lösungen in Gegenwart von quartären Ammoniumsalzen konnte Baizer jüngst das gemischte Hydrodimere sogar mit 85% Materialausbeute erhalten^[238]. Da das nichtprotonierte Aceton erst bei $U_K = -2.4$ V reduziert wird, sind hier die Rollen vertauscht.

Nicolas und Pallaud haben Aceton mit Kohlenwasserstoffen wie Styrol [Reaktion (81)], Butadien oder Cyclohexen coelektrolysiert und erhielten mit mäßigen Ausbeuten tertiäre Alkohole^[236, 249]. Analoge Coelektrolysen des Acetons mit Pyridin [Reaktion (82)]^[250] und Benzophenon^[240] sind beschrieben worden. Mit Allylalkohol entsteht mit sehr guten Ausbeuten 4-Methyl-1,4-pentandiol, das mit verdünnter Schwefelsäure zu 2,2-Dimethyltetrahydrofuran cyclisiert wird^[251, 252].

Die gemischte Dimerisierung von Acrylnitril mit Halogenverbindungen wie β -Chlorpropionitril (\rightarrow Adiponitril) [Reaktion (85)]^[220, 253] oder Chlorketonen^[254] ist schon eingehend untersucht worden.

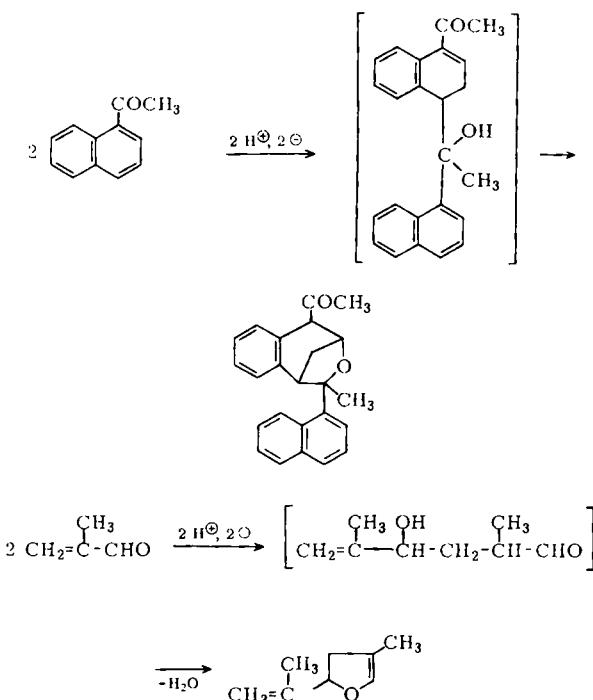
Die bei der Spaltung von quartären Phosphonium-Ionen [Reaktion (86)]^[255, 256] und tertiären Sulfonium-Ionen^[257] entstehenden Zwischenprodukte können an Acrylnitril und dgl. angelagert werden. Die gemischte Kupplung von aktivierte Olefinen mit Azomethinen oder Azoverbindungen führt zu cyclischen Produkten^[113, 258].

In einer japanischen Patentschrift wird die gemischte Dimerisierung von Acrylnitril und Acetonitril zu Glutaronitril beschrieben^[259].

Zwei Beispiele erweisen sich erst bei näherem Hinsehen als zu diesem Abschnitt gehörig, nämlich die Hydrodimerisierung des 1-Acetylnapthalins [Reaktion (87)]^[260] und die Hydrodimerisierung des Methacroleins [Reaktion (88)]^[261].

Tabelle 10. Kathodische Codimerisierung von Verbindungen mit verschiedenen aktivierten Gruppen.

			$\xrightarrow[2\text{ H}^{\oplus}, 2\ominus]$	
	Donor (A)	Acceptor (B)		
Reaktion	Donor	Acceptor	Stromausb. [%]	Materialausb. [%]
(80)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 	70	70
(81)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 	25	42
(82)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$			73
(83)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 	70	95
(84)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 		15
(85)	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 	90	90
(86)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 		10



4.9. Cyclisierungen

Bei elektrochemischen Cyclisierungen kann im Prinzip jede der bisher besprochenen Dimerisierungsreaktionen *intramolekular* ablaufen, falls es die sterischen Verhältnisse im Molekül zulassen. In Tabelle 11 sind einige Beispiele zu-

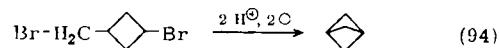
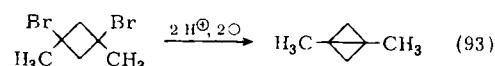
Tabelle 11. Kathodische Cyclisierungen. R = Alkyl.

Reak-tion	Verb.	Stromausb. [%]	Material- ausb. [%]
(89)		90	
(90)		86	
(91)		50	
(92)		95	

sammengestellt; eine ausführliche Zusammenschau des Gebiets ist 1969 erschienen^[262].

Der Ringschluß kann an aktivierten Bisolefinen, z.T. mit hohen Ausbeuten ausgeführt werden [vgl. Reaktion (89) und (90)]^[263-265]. Die Pinakolbildung zwischen zwei Ketogruppen ist ebenfalls schon zur Cyclisierung herangezogen worden [Reaktion (91)]^[266]. Analog wurde schon sehr früh gezeigt, daß nach Reaktion (92) aus der Dinitroverbindung das Cinnolin (N=N-Verknüpfung) entsteht^[267].

Die kathodische Halogenabspaltung wurde häufig für Ringschlußreaktionen herangezogen; während Dibromdimethylcyclobutan nach Reaktion (93) glatt zum Bicyclus (94% Materialausbeute) reduziert werden kann^[268-270].



entsteht aus sterischen Gründen aus Brom-brommethylcyclobutan nur mit 4% Materialausbeute das Bicyclo[1.1.1]-pentan [Reaktion (94)]. Das Produkt der Ringöffnung, 1,4-Pentadien, ist das Hauptprodukt^[271].

5. Schlußbemerkung

Während das Gebiet der elektrochemischen „Homodimerisierungen“ durch die stürmische Entwicklung der vergangenen zehn Jahre zu einem gewissen Abschluß gelangt ist, stehen wir auf dem Gebiet der „Heterodimerisierungen“ sicherlich erst am Anfang (vgl. Abschnitt 4.7 und 4.8). Die Zahl der Variationsmöglichkeiten ist ungeheuer groß. Die Anwendung des Prinzips der „Coelektrolyse“, bei der mindestens zwei organische Substrate gemeinsam in einer Elektrolysezelle umgesetzt werden, wobei eines davon an der Elektrode zu reaktiven Zwischenprodukten umgewandelt wird, die mit der zweiten Komponente weiterreagieren, wird in Zukunft noch viele wertvolle präparative Ergebnisse bringen. Spezifische elektrochemische Faktoren wie Leitsalzeffekte, Konzentrationsprofile in der Grenzschicht oder Adsorption werden dabei zu unerwarteten Produkten führen. Zusammen mit den unverkennbaren technologischen Vorteilen dieser Reaktionstechnik wird dies wesentlich dazu beitragen, die organische Elektrosynthese weiter nach vorne zu bringen.

Eingegangen am 13. Juli 1971 [A 897]

- [1] M. M. Baizer u. J. P. Petrowitsch, Progr. Phys. Org. Chem. 7, 189 (1970).
- [2] L. Eberson u. H. Schäfer, Fortschr. Chem. Forsch. 21 (1971).
- [3] I. L. Knunjanz u. N. P. Gambarian, Usp. Khim. 23, 781 (1954).
- [4] M. E. Peover in A. J. Bard: Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York 1967, Bd. 2, S. 1.
- [5] P. J. Elving u. J. T. Leone, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1021 (1958).
- [6] P. Zuman, D. Barnes u. A. Rivolot-Keharowa, Discuss. Faraday Soc. 45, 87 (1968).
- [7] Y. Arad, M. Levy u. D. Vofsi, J. Org. Chem. 34, 11 (1969).
- [8] P. H. Gitter in H. Berg: Tagungsberichte zum 1. Jenaer Symposium (1962) über Polarographie in Chemotherapie, Biochemie und Biologie. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
- [9] B. Kastening, Chem.-Ing.-Tech. 42, 190 (1970).
- [10] I. L. Knunjanz et al., UdSSR-Pat. 105286 (1954).
- [11] I. L. Knunjanz u. N. S. Wjasankin: Berichte zum 4. Elektrochem. Kongreß Moskau 1956. Nauka-Verlag, Moskau 1959, S. 227.
- [12] I. L. Knunjanz u. N. S. Wjasankin, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim. Nauk 1957, 238.
- [13] M. M. Baizer, Belg. Pat. 623657 und 623691 (1962), vgl. US-Pat. 3193480/81, Monsanto.
- [14] M. M. Baizer, Tetrahedron Lett. 1963, 973.

- [15] M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc. 111, 215 (1964).
- [16] W. Löb, Z. Elektrochem. 1, 293 (1895).
- [17] F. Fichter: Organische Elektrochemie. Steinkopff, Leipzig 1942.
- [18] A. P. Tomilow, V. A. Klimow u. S. L. Warschawskii. Khim. Prom. SSSR, 1966, 12.
- [19] US-Pat. 3332970 (1964), Shell; I. N. Brago, L. V. Kabaak u. A. P. Tomilow, Zh. Vses. Khim. Obshchest. 12, 472 (1967).
- [20] Belg. Pat. 649625 (1963), Du Pont.
- [21] Belg. Pat. 729856, DOS 1804809 (1968), BASF.
- [22] F. Beck, Vortrag auf der Tagung der Electrochemical Society, Los Angeles 1970; vgl. J. Appl. Electrochem. 2, 59 (1972).
- [23] L. G. Feoktistow, A. P. Tomilow u. I. G. Sewastjanowa, Elektrokhimiya 1, 165 (1965).
- [24] Franz. Pat. 1503244 (1965), Asahi.
- [25] Holl. Pat. 6708254-56 (1966), Asahi.
- [26] F. Beck, Chem.-Ing.-Tech. 37, 607 (1965).
- [27] F. Beck u. H. Guthke, Chem.-Ing.-Tech. 41, 943 (1969).
- [28] F. Beck, Chem.-Ing.-Tech. 42, 153 (1970).
- [29] M. M. Baizer u. J. D. Anderson, J. Org. Chem. 30, 1351 (1965).
- [30] F. Beck u. H. Leitner, Angew. Makromol. Chem. 2, 51 (1968).
- [31] Jap. Pat. 26 489/68 (1965), Asahi.
- [32] DBP 1298087 (1966), BASF.
- [33] US-Pat. 3492209 (1966), Hooker.
- [34] I. L. Knunjanz, S. L. Warschawskii, A. P. Tomilow u. L. V. Kabaak, Franz. Pat. 1401175 (1963).
- [35] F. Beck u. J. G. Floß, unveröffentlichte Arbeiten.
- [36] R. H. McKee et al., Trans. Electrochem. Soc. 62, 203 (1936); 65, 301, 327 (1934); 68, 229 (1935).
- [37] A. Dobry-Duclaux, Chem.-Ztg. 76, 805 (1952).
- [38] A. P. Tomilow et al., Holl. Pat. 6610378 (1965).
- [39] F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 380 (1968).
- [40] J. P. Petrowitsch u. M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc. 118, 447 (1971).
- [41] J. Gillet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2919; vgl. Chem.-Ing.-Tech. 40, 573 (1968).
- [42] DOS 1543196 (1964), Monsanto.
- [43] Belg. Pat. 726519 (1968), BASF.
- [44] Holl. Pat. 6704123 (1966), UCB.
- [45] M. Ja. Fioschin u. A. P. Tomilow, Khim. Prom. SSSR 40, 649 (1964).
- [46] K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik. Springer, Berlin 1961.
- [47] H. Rösler, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1966.
- [48] M. Figeys u. M. P. Figeys, Tetrahedron 24, 1097 (1968).
- [49] L. G. Feoktistow u. S. I. Schadanow, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1962, 2127; Electrochim. Acta 10, 657 (1965).
- [50] O. R. Brown u. J. A. Harrison, J. Electroanal. Chem. 21, 387 (1969).
- [51] C. van Eygen, A. Hendrickx, J. Ramioulle, J. Walravens u. A. Verheyden, Chim. Ind. Belg. 104, 71 (1971).
- [52] T. Asahara, M. Seno u. T. Arai, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 1316 (1969).
- [53] A. P. Tomilow u. V. A. Klimow, Elektrokhimiya 3, 232 (1967).
- [54] a) J. P. Petrowitsch, M. M. Baizer u. M. R. Ort, J. Electrochem. Soc. 116, 743 (1969); b) 116, 749 (1969).
- [55] J. P. Petrowitsch, J. D. Anderson u. M. M. Baizer, J. Org. Chem. 31, 3897 (1966).
- [56] Belg. Pat. 643247 (1964), Monsanto; Holl. Pat. 6707472 (1966), Monsanto.
- [57] M. Ja. Fioschin in: Der Fortschritt auf dem Gebiet der Elektrochemie von organischen Verbindungen. Nauka-Verlag, Moskau 1969, Bd. 1, S. 250.
- [58] J. H. Prescott, Chem. Eng. 72, 238 (1965).
- [59] Eur. Chem. News vom 1. 5. 1970.
- [60] Brit. Pat. 1911265 (1968), Monsanto.
- [61] US-Pat. 3193510 (1961), Monsanto.
- [62] Holl. Pat. 6601722 (1965), Monsanto.
- [63] Holl. Pat. 6607654 (1965), Monsanto.
- [64] Holl. Pat. 6801294 (1967), Monsanto.
- [65] Holl. Pat. 6610248 (1965), Monsanto.
- [66] Brit. Pat. 1906545 (1968), Monsanto.
- [67] DOS 1903656 (1969), Monsanto.
- [68] Chem. Eng. News 45, Nr. 42, S. 58 (1967).
- [69] M. Seko, Dechema Monograph. 47, 575 (1962).
- [70] Jap. Pat. 10106/66 (1966), Asahi.
- [71] Holl. Pat. 6715362 (1966), Asahi.
- [72] Brit. Pat. 1932037 (1968), Asahi.
- [73] Franz. Pat. 1476162 (1965), BASF.
- [74] A. P. Tomilow, Belg. Pat. 739354 (1969), UCB.
- [75] DOS 1518570 (1965), BASF.
- [76] Franz. Pat. 1546227 (1966), BASF.
- [77] DOS 1643700 (1967), BASF.
- [78] Vgl. O. Bayer, Angew. Chem. 61, 229 (1961).
- [79] F. Beck u. J. G. Floß, unveröffentlichte Arbeiten.
- [80] I. L. Knunjanz et al., UdSSR-Pat. 178807 (1963).
- [81] DOS 1928748 (1968), UCB.
- [82] Franz. Pat. 1491516 (1966), Rhône Poulenc.
- [83] A. Katchalskii et al., Franz. Pat. 1289071 (1961).
- [84] Brit. Pat. 1182248 (1966), ICI.
- [85] Holl. Pat. 6515603 (1964), ICI.
- [86] Holl. Pat. 6515216 (1964), ICI.
- [87] Holl. Pat. 6615188 (1965), ICI.
- [88] Franz. Pat. 1555206 (1967), ICI.
- [89] Franz. Pat. 1554242 (1967), ICI.
- [90] J. D. Littlehailes u. B. J. Woodhall, Discuss. Faraday Soc. 45, 187 (1968).
- [91] Jap. Pat. 8648/69 (1966), Mitsui Toatsu.
- [92] F. Matsuda, Tetrahedron Lett. 1966, 6193.
- [93] Jap. Pat. 2966/69 (1966), Mitsui Toatsu.
- [94] Jap. Pat. 8844/69 (1966), Mitsui Toatsu.
- [95] Belg. Pat. 716833 (1968), BASF.
- [96] Franz. Pat. 1541272 (1966), Toyo Koatsu.
- [97] Holl. Pat. 6803625 (1967), UCB.
- [98] Holl. Pat. 6702922 (1966), UCB.
- [99] Belg. Pat. 683650 (1966), UCB.
- [100] Franz. Pat. 1534453 (1966), BASF.
- [101] Franz. Pat. 1451443 (1965), Rhône Poulenc.
- [102] Holl. Pat. 6704251 (1966), Du Pont.
- [103] F. Beck u. H. Gerischer, Z. Elektrochem. 65, 504 (1961).
- [104] F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 199 (1965).
- [105] F. Nagy, Acta Chim. (Budapest) 37, 295 (1963).
- [106] C. Wagner u. Z. Takehara, Elektrochim. Acta 15, 987, 999 (1970).
- [107] T. C. Franklin u. M. Naito, Tetrahedron Lett. 1968, 5723.
- [108] Franz. Pat. 1377425 (1963), Rhône Poulenc.
- [109] A. Misono, Y. Uchida, K. Tamai u. M. Hidai, Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 931 (1967).
- [110] Jap. Pat. 22287/68 (1965), Toyo Rayon.
- [111] Patente von Du Pont und BASF.
- [112] G. Agnes et al., Chem. Commun. 1968, 1515.
- [113] M. M. Baizer, J. D. Anderson, J. H. Wagenknecht, M. R. Ort u. J. P. Petrowitsch, Elektrochim. Acta 12, 1377 (1967).
- [114] M. M. Baizer u. J. D. Anderson, J. Electrochem. Soc. 111, 223 (1964).
- [115] G. C. Jones u. T. H. Ledford, Tetrahedron Lett. 1967, 615.
- [116] Franz. Pat. 1446919 (1964), Monsanto.
- [117] M. R. Ort u. M. M. Baizer, J. Org. Chem. 31, 1646 (1966).
- [118] F. Beck u. J. G. Floß, unveröffentlichte Arbeiten.
- [119] Holl. Pat. 332916 (1963), Monsanto.
- [120] M. M. Baizer u. J. D. Anderson, J. Electrochem. Soc. 111, 226 (1964).
- [121] J. G. Sewastjanowa u. A. P. Tomilow, Sov. Electrochem. 3, 494 (1967).
- [122] A. P. Tomilow, J. D. Smirnow, S. K. Smirnow u. S. L. Warszawskii, Zh. Org. Khim. 3, 954 (1967); J. D. Smirnow, S. K. Smirnow u. A. P. Tomilow, ibid. 4, 216 (1968).
- [123] A. P. Tomilow, UdSSR-Pat. 213021 (1966).
- [124] S. Wawzonek, A. R. Zigman u. G. R. Hansen, J. Electrochem. Soc. 117, 1351 (1970).
- [125] S. L. Warszawskii, UdSSR-Pat. 181656 (1965).
- [126] T. Nonaka u. K. Sugino, J. Electrochem. Soc. 114, 1255 (1967).
- [127] R. Pasternak, Helv. Chim. Acta 31, 753 (1948).
- [128] A. P. Tomilow, E. V. Kryukowa, V. Aklimow u. J. N. Brago, Elektrokhimiya 3, 12 (1967).

- [129] J. Wiemann u. M. L. Bouguerra, Ann. Chim. (Paris) [14] 3, 215 (1968).
- [130] J. Simonet, C. R. Acad. Sci. C 267, 1548 (1968).
- [131] J. Wiemann u. M. Bouyer, C. R. Acad. Sci. C 262, 1271 (1966).
- [132] J. Simonet, C. R. Acad. Sci. C 263, 685 (1966).
- [133] M. Bouyer, C. R. Acad. Sci. C 263, 1072 (1966).
- [134] a) E. Touboul, F. Weisbuch u. J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 4291; b) J. Wiemann, S. Risso u. P. F. Calsals, ibid. 1966, 381.
- [135] a) H. D. Law, J. Chem. Soc. 101, 1016, 1544 (1912); b) J. Wiemann u. M. L. Bouguerra, Ann. Chim. (Paris) [14] 2, 35 (1967); Franz. Pat. 1532273 (1966), CNRS; c) P. Martinet u. J. Simonet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 3533; d) US-Pat. 3274084 (1962), Monsanto.
- [136] a) US-Pat. 3193482 (1964), Monsanto; b) M. L. Bouguerra u. J. Wiemann, C. R. Acad. Sci. C 263, 782 (1966); c) I. N. Brago, L. V. Kabaak u. A. P. Tomilow, Zh. Prikl. Khim. 42, 1194 (1969).
- [137] Belg. Pat. 718211 (1968), UCB.
- [138] C. L. Wilson, Trans. Electrochem. Soc. 84, 153 (1943).
- [139] L. Wilson u. K. B. Wilson, Brit. Pat. 553765 (1943), ICI.
- [140] R. N. Gourley, J. Grimshaw u. P. G. Millar, Chem. Commun. 1967, 1278.
- [141] L. N. Lawriszewska, T. A. Volodina u. V. N. Bolot, Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. 57, 106 (1968).
- [142] A. Misono, T. Osa u. T. Ueno, Nippon Kagaku Zasshi 88, 1182 (1967).
- [143] A. Misono, T. Osa u. T. Yamagishi, Kogyo Kagaku Zasshi 69 (5), 945 (1966).
- [144] US-Pat. 3193475 (1962), Monsanto.
- [145] G. T. Mondodoer, N. M. Przialgovskaja u. V. N. Below, Zh. Org. Khim. 1, 2008 (1965).
- [146] S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkey u. M. E. Runner, J. Electrochem. Soc. 102, 235 (1955).
- [147] S. Wawzonek u. D. Wearing, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2067 (1959).
- [148] M. M. Baizer u. J. D. Anderson, J. Org. Chem. 30, 1348 (1965).
- [149] J. D. Anderson, M. M. Baizer u. E. J. Prill, J. Org. Chem. 30, 1645 (1965).
- [150] J. W. Breitenbach, O. F. Olaj u. F. Wehmann, Monatsh. Chem. 95, 1007 (1964).
- [151] A. P. Tomilow u. B. L. Kljuew, Sov. Electrochem. 3, 1042 (1967).
- [152] A. P. Tomilow u. B. L. Kljuew, Sov. Electrochem. 2, 1284 (1966); Elektrokhimiya 2, 1405 (1966).
- [153] Fr. Müller in *Houben-Weyl*: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1955, 4. Aufl., Bd. 4/2, S. 499.
- [154] DRP 113719 (1899), Merck.
- [155] DRP 324920 (1918/1920), Bayer.
- [156] DBP 890643 (1953), Bayer.
- [157] C. L. Wilson u. K. B. Wilson, Trans. Electrochem. Soc. 80, 151 (1941).
- [158] T. Sekine, A. Yamura u. K. Sugino, J. Electrochem. Soc. 112, 439 (1965).
- [159] O. Slotterbeck, Trans. Electrochem. Soc. 92, 11 (1947).
- [160] A. P. Tomilow, B. L. Kljuew, J. D. Smirnow u. E. L. Galperin, Elektrokhimiya 5, 1307 (1969).
- [161] DRP 310023 (1920), Bayer.
- [162] A. P. Tomilow u. M. I. Kalitina, Zh. Prikl. Khim. 38, 1574 (1965).
- [163] A. P. Tomilow u. L. A. Ignat'eva, Zh. Prikl. Khim. 38, 2715 (1965).
- [164] S. Swann jr., D. K. Eads u. L. H. Krone jr., J. Electrochem. Soc. 113, 274 (1966).
- [165] T. Arai, Denki Kagaku 30, 31 (1962); Chem. Abstr. 62, 15760 (1965).
- [166] V. G. Chomjakov, A. P. Tomilow, B. G. Soldatov u. I. P. Tkacova, Elektrokhimiya 6, 1094 (1970).
- [167] S. L. Varshavskii, UdSSR-Pat. 167847 (1961).
- [168] A. Cox, Brit. Pat. 12467 (1912); Chem. Abstr. 7, 3719 (1913).
- [169] K. Uniemoto, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1058 (1967).
- [170] L. N. Nekrasov u. A. D. Korsun, Elektrokhimiya 6, 1753 (1970).
- [171] S. Wawzonek u. A. Gundersen, J. Electrochem. Soc. 107, 537 (1960).
- [172] B. E. Conway, E. J. Rudd u. L. G. M. Gordon, Discuss. Faraday Soc. 45, 87 (1968).
- [173] J. H. Stocker u. R. M. Jenevein, J. Org. Chem. 33, 294 (1968).
- [174] J. H. Stocker, R. M. Jenevein u. D. H. Kern, J. Org. Chem. 34, 2810 (1969).
- [175] S. Piekarski, F. Meziou u. P. Federlin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 4063.
- [176] I. A. Arruckaja, S. F. Belevskij, M. J. Fiosin u. Nguyen Van Tchan, Elektrokhimiya 6, 683 (1970).
- [177] C. Caullet, M. Salaün u. M. Hébert, C. R. Acad. Sci. C 264, 2006 (1967); J. P. Morizur u. J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 1619.
- [178] C. Caullet, M. Salaün u. M. Hébert, C. R. Acad. Sci. C 264, 228 (1967).
- [179] J. H. Stocker u. R. M. Jenevein, J. Org. Chem. 34, 2807 (1969).
- [180] US-Pat. 3200053 (1961), Ciba; Franz. Pat. 1312848 (1961), Ciba.
- [181] J. E. Slager u. P. W. Staal, Vortrag auf dem ECS-Meeting, Dallas 1967.
- [182] M. J. Fiosin, I. A. Arruckaja, L. E. Gerasimova u. Nguyen Van Tchan, Elektrokhimiya 5, 1371 (1969).
- [183] E. Kariv, J. Hermolin u. E. Gileadi, J. Electrochem. Soc. 117, 342 (1970).
- [184] D. H. Evans u. E. C. Woodbury, J. Org. Chem. 32, 2158 (1967); R. C. Buchta u. D. H. Evans, Anal. Chem. 40, 2181 (1968).
- [185] A. P. Tomilow, E. A. Mordvinceva u. E. V. Krjukova, Zh. Prikl. Khim. 41, 2524 (1968); J. Armand, G. Dana u. F. Valentini, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 4581; J. Armand, P. Souchay u. F. Valentini, C. R. Acad. Sci. C 265, 1267 (1967).
- [186] A. Mazenga, D. Lomnitz, J. Villegas u. C. J. Polowczyk, Tetrahedron Lett. 1969, 1665.
- [187] M.-B. Fleury, P. Souchay, M. Gouzerh u. P. Gacian, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2562.
- [188] J. H. Stocker u. R. M. Jenevein, J. Org. Chem. 33, 2145 (1968).
- [189] J. Grimshaw u. J. S. Ramsey, J. Chem. Soc. C 1966, 653.
- [190] L. N. Lawriszewska, T. A. Volodina u. V. N. Belot, Zh. Org. Khim. 2, 2167 (1966).
- [191] US-Pat. 3410769 (1965), Monsanto.
- [192] L. Horner u. D. H. Skaletz, Tetrahedron Lett. 1970, 1103.
- [193] J. J. Eisch, D. D. Kaska u. C. J. Peterson, J. Org. Chem. 31, 453 (1966).
- [194] L. Horner u. D. H. Skaletz, Tetrahedron Lett. 1970, 3679.
- [195] M. Matsuoka, M. Imaki u. T. Shirakura, Denki Kagaku 36, 369 (1968).
- [196] H. Lund, Acta Chem. Scand. 18, 1984 (1964).
- [197] P. Pflegl u. G. Wagner, Z. Chem. 8, 179 (1968).
- [198] C. P. Andrieux u. J. M. Savéant, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 4671.
- [199] C. P. Andrieux u. J. M. Savéant, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 26, 223 (1970).
- [200] C. P. Andrieux u. J. M. Savéant, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 28, 448 (1970).
- [201] B. Emmert, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1997 (1909); 46, 1716 (1913); 52, 1351 (1919); 53, 376 (1920); Fr. Müller in *Houben-Weyl*: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1955, 4. Aufl., Bd. 4/2, S. 502.
- [202] Brit. Pat. 1073082, Holl. Pat. 6604612, Belg. Pat. 679246, alle (1965), ICI; US-Pat. 3478042 (1966), ICI.
- [203] J. N. Burnett u. A. L. Underwood, J. Org. Chem. 30, 1154 (1965).
- [204] Holl. Pat. 6904975 (1968), ICI.
- [205] C. S. Johnson jr., R. E. Visco, H. S. Gutowsky u. A. M. Hartley, J. Chem. Phys. 37, 1580 (1962).
- [206] J. Volke u. V. Volkova, Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 2037 (1969).
- [207] Brit. Pat. 1913149 (1968), ICI; Holl. Pat. 6903978 (1968), ICI.
- [208] E. M. Kosower u. J. L. Cotter, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5524 (1964).
- [209] B. Emmert, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1507 (1909).
- [210] L. Horner u. A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 49 (1961).
- [211] S. D. Ross, M. Finkelstein u. R. C. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1582 (1960).
- [212] J. E. Duhois, A. Moncarnay u. P. C. Lacaze, Electrochim. Acta 15, 315 (1970).
- [213] J. H. Wagenknecht u. M. M. Baizer, J. Org. Chem. 31, 3885 (1966).
- [214] T. Shono u. M. Mitani, Tetrahedron Lett. 1969, 687.
- [215] US-Pat. 3480527 (1967), Dow Chemical.
- [216] R. W. Murray u. M. L. Kaplan, J. Org. Chem. 31, 962 (1966).
- [217] A. M. Khopin u. S. J. Zhadanow, Elektrokhimiya 4, 228 (1968).
- [218] T. Shono, T. Toda u. R. Oda, Tetrahedron Lett. 1970, 369.
- [219] R. Breslow, W. Bahary u. W. Reinmuth, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1763 (1961).

- [220] Belg. Pat. 618095 (1961), Knapsack-Griesheim.
- [221] Jap. Pat. 13448/67 (1965), Toyo Rayon.
- [222] US-Pat. 3475298 (1966), Du Pont.
- [223] Franz. Pat. 1489206 (1966), Solvay.
- [224] J. Grimshaw u. J. S. Ramsey, J. Chem. Soc. B 1968, 60.
- [225] J. G. Lawless, D. E. Bartak u. M. D. Hawley, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7121 (1969).
- [226] K. Brand u. M. Matsui, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2939 (1913).
- [227] J. K. Mogto, J. Kossanyi u. J. Wiemann, C. R. Acad. Sci. C 267, 779 (1968).
- [228] W. H. Harwood, R. M. Hurd u. W. H. Jordan jr., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 2, 72 (1963).
- [229] F. Haber, Z. Elektrochem. 4, 506 (1898).
- [230] M. J. Fiosin u. A. P. Tomilow, Khim. Prom. SSSR 43, 243 (1967).
- [231] K. Udupa, G. Subramanian u. H. Udupa, J. Electrochem. Soc. 108, 373 (1961).
- [232] T. D. Balakrishnan, K. S. Udupa, G. S. Subramanian u. H. V. K. Upuda, Chem.-Ing.-Tech. 41, 776 (1969).
- [233] M. M. Baizer, J. Org. Chem. 29, 1670 (1964).
- [234] K. Sugino, K. Shiray u. T. Nonaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1895 (1964).
- [235] H. Rosen, Y. Arad, M. Levy u. D. Vafsi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1425 (1969).
- [236] S. M. Makarokina u. A. P. Tomilow, Zh. Obshch. Khim. 40, 3676 (1970).
- [237] M. M. Baizer, J. P. Petrovich u. D. A. Tysse, J. Electrochem. Soc. 117, 173 (1970).
- [238] M. M. Baizer u. J. L. Chruma, J. Electrochem. Soc. 118, 450 (1971).
- [239] A. P. Tomilow et al., UdSSR-Pat. 194088 (1966).
- [240] US-Pat. 3218245 (1963), Monsanto.
- [241] M. M. Baizer u. J. D. Anderson, J. Org. Chem. 30, 3138 (1965).
- [242] J. Wiemann u. M. L. Bouguerra, C. R. Acad. Sci. C 265, 751 (1967).
- [243] M. M. Baizer u. J. D. Anderson, J. Org. Chem. 30, 1348 (1965).
- [244] M. J. Allen u. M. J. Levine, J. Chem. Soc. 1952, 254; M. J. Allen J. A. Siragusa u. W. Pierson, ibid. 1960, 1045; M. J. Allen et al., ibid. 1961, 757, 2081.
- [245] M. Nicolas u. R. Pallaud, C. R. Acad. Sci. C 267, 1834 (1968).
- [246] K. Sugino u. T. Nonaka, J. Electrochem. Soc. 112, 1241 (1965).
- [247] K. Sugino, Jap. Pat. 14446/68 (1965).
- [248] O. R. Brown u. K. Lister, Discuss. Faraday Soc. 45, 106 (1968).
- [249] M. Nicolas u. R. Pallaud, C. R. Acad. Sci. C 265, 1044 (1967); C 267, 1834 (1968).
- [250] T. Nonaka u. K. Sugino, J. Electrochem. Soc. 116, 615 (1969).
- [251] A. P. Tomilow u. B. L. Kljuet, Zh. Obshch. Khim. 39, 470 (1969).
- [252] A. P. Tomilow et al., UdSSR-Pat. 233651 (1967).
- [253] Jap. Pat. 9658/69 (1965), Asahi Glass Co. Ltd.
- [254] Jap. Pat. 9886/69 (1965), Asahi Glass K. K.
- [255] US-Pat. 3440154 (1966), Monsanto.
- [256] J. H. Wagenknecht u. M. M. Baizer, J. Org. Chem. 31, 3885 (1966).
- [257] M. M. Baizer, J. Org. Chem. 31, 3847 (1966).
- [258] US-Pat. 3438877 (1966), Monsanto.
- [259] Jap. Pat. 2965/69 (1966), Asahi Chem. Ind. Co. Ltd.
- [260] J. Grimshaw u. E. J. F. Rea, J. Chem. Soc. C 1967, 2628.
- [261] A. Misono, T. Osa u. T. Ueno, Nippon Kagaku Zasshi 88, 1184 (1967); Chem. Abstr. 69, 58794 C (1968).
- [262] J. D. Anderson, J. P. Petrovich u. M. M. Baizer, Advan. Org. Chem. 6, 257 (1969).
- [263] J. D. Anderson u. M. M. Baizer, Tetrahedron Lett. 1966, 511.
- [264] J. D. Anderson, M. M. Baizer u. J. P. Petrovich, J. Org. Chem. 31, 3890 (1966).
- [265] US-Pat. 3413202 (1964), Monsanto.
- [266] R. N. Gourley u. J. Grimshaw, J. Chem. Soc. C 1968, 2388.
- [267] T. Wohlfahrt, J. Prakt. Chem. [2] 65, 295 (1902).
- [268] K. Griesbaum u. P. E. Butler, Angew. Chem. 79, 467 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 444 (1967).
- [269] M. R. Rifi, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4442 (1967).
- [270] M. R. Rifi, Tetrahedron Lett. 1969, 1043.
- [271] K. B. Wiberg u. D. S. Connor, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4437 (1966).
- [272] A. J. Bard, Diskussionsbemerkung auf der EUCHEM-Konferenz in Ronneby (Schweden), Juni 1971.
- [273] J. L. Gerlock u. E. G. Janzen, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1652 (1968).

ZUSCHRIFTEN

Neue dihydroxyboryl-substituierte Polymere zur säulenchromatographischen Trennung von Ribonucleosid-/Desoxyribonucleosid-Gemischen^[**]

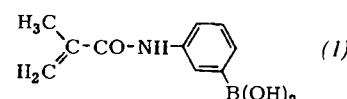
Von Herbert Schott^[*]

Zur Trennung von Gemischen aus Ribo- und Desoxyribonucleinsäure-Bausteinen durch Papierchromatographie oder Elektrophorese wird die Komplexbildung von Borsäure mit *cis*-Glykolgruppen genutzt^[1]. Dieses Prinzip ist inzwischen auch zur säulenchromatographischen Trennung dieser Gemische im analytischen Maßstab an Borsäureträgern^[2] verwendet worden.

[*] Dr. H. Schott
Institut für Biologie III
Universität Freiburg
Schänzlestraße 9–11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Für präparative Trennungen erscheinen jedoch dihydroxyboryl-substituierte Polymere („Borsäuregele“), die aus polymerisationsfähigen Borsäure-Derivaten synthetisiert werden, geeigneter als Borsäureträger, denn Borsäuregele können im Gegensatz zu Borsäureträgern prinzipiell mit beliebig großen Ausschlußgrenzen und bedeutend höherem Gehalt an Borsäureresten dargestellt werden.



Bisher war die Synthese der Borsäuregele^[3] aufwendig, und es ist unklar, ob sich diese Gele zur Trennung von Nucleinsäure-Bausteinen eignen. Wir haben einen einfachen Weg zur Darstellung von Borsäuregeleien ausgearbeitet und deren Trennwirkung an Ribonucleosid-