

CC-Verknüpfungen an Anode und Kathode

Von Hans J. Schäfer^[*]

Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch Elektrolyse lässt sich die Reaktivität eines Substrates ändern oder sogar umpolen („*Redox-Umpolung*“). Damit werden das Kohlenstoffgerüst und die funktionellen Gruppen eines Synthesebausteins ökonomischer nutzbar, und zugleich lassen sich Reaktionsschritte in mehrstufigen Synthesen einsparen. Als Werkzeug für die Elektrolyse werden die Zelle, die Stromquelle, die Elektroden und der Elektrolyt benötigt, wobei man Elektroden und Elektrolyt nach Kenntnis des Reduktions- oder Oxidationspotentials des Substrates auswählt. Eine Reihe elektroanalytischer Methoden ermöglicht Aussagen über den Mechanismus der Elektrodenreaktion. An der *Anode* dimerisieren Arene, Phenylether und elektro- neneiche Olefine über Radikalkationen als Zwischenstufe. Carbonsäure-Anionen decarboxylieren bei der Kolbe-Elektrolyse zu Radikalen, die kuppeln oder sich an Olefine addie- ren; die Kolbe-Elektrolyse eignet sich auch zur Synthese von Pheromonen. An der *Kathode* lassen sich aktivierte Olefine über Radikal anionen hydrodimerisieren oder mit entspre- chenden Reagentien acylieren, alkylieren und carboxylieren. Pinakole, gekreuzte Hydrodi- mere, cyclische und arylierte Verbindungen sind über kathodisch erzeugte Radikale zugäng-lich, während die Herstellung gespannter Kleinringe oder die reduktive Addition von Halo- geniden an Carbonylverbindungen über intermediäre Carbanionen gelingt.

1. Einleitung

Bei der Elektrolyse werden einem Substrat Elektronen entzogen (*anodische Oxidation*) oder zugefügt (*kathodische Reduktion*). Als reaktive Zwischenstufen bilden sich dabei anodisch Radikalkationen, Radikale, Carbeniumionen und kathodisch Radikal anionen, Radikale, Carbanionen. Durch die Elektronenübertragung wird die Reaktivität des Substrates geändert oder umgepolt^[1]. Das Kohlenstoffgerüst und die funktionellen Gruppen eines Synthesebausteins können so in mehrfacher Hinsicht genutzt werden: als Nucleophil, Radikal oder Elektrophil. Verknüpfungen zwischen Reaktanden gleicher Polarität, die gewöhnlich nur mehrstufig möglich sind, lassen sich elektrochemisch durch eine vorgeschaltete „*Redox-Umpolung*“ einstufig durchführen. So gelingt bei der Hydrodimerisierung von Acrylnitril^[2] die einstufige Kupplung der beiden Elektro- phile durch Reduktion des einen zum Michael-Donor^[3]. Das nucleophile Styrol dimerisiert, nachdem jeweils ein Molekül zum Radikalkation oxidiert wurde^[4].

Verglichen mit chemischen Redox-Reagentien hat die Elektrode *Vorteile*. Verbindungen mit mehreren elektroaktiven Gruppen (*Elektrophore*), deren Halbwellenpotential sich um 200 mV unterscheidet, lassen sich mit der stufenlos einstellbaren Arbeitsspannung der Elektrode selektiv umwandeln^[5]. Die begrenzte Zahl von Redox-Reagentien ermöglicht dies nur eingeschränkt. Die Löslichkeits- und Aufarbeitungsprobleme, wie sie bei Anwendung anorgani- scher Redox-Reagentien häufig auftreten, sind bei Elektrodenreaktionen vermindert; außerdem entstehen keine der oft umweltbelastenden Reagens-Endprodukte. Die Elektrolyse ist billiger, da sie keine der häufig teuren che-

mischen Elektronenüberträger (z. B. OsO₄, Li, Pb(OAc)₄) benötigt, sondern die Elektronen direkt benutzt.

Nachteile sind die oft längeren Reaktionszeiten und we- gen der benötigten Leitfähigkeit der Zwang zu polaren Solventien. Beides fördert konkurrierende, unerwünschte Nebenreaktionen. Die häufige, recht lästige Bedeckung (*Passivierung*) der Elektroden lässt sich meist durch Wech- sel des Elektrolyten, des Elektrodenmaterials oder durch Pulsen des Potentials beheben^[6].

Die vorliegende Übersicht beschränkt sich auf präpara- tive CC-Verknüpfungen an Anode und Kathode. Funktio- nalisierungen sind einer weiteren Zusammenfassung vor- behalten. Elektroanalytische Methoden werden nur be- schrieben, wenn sie synthesebezogen sind. Untersuchun- gen zu Elektrodenmechanismen und zur Reaktivität elektrolytisch erzeugter Radikale und Radikal anionen wurden weitgehend ausgespart.

Bis zum Beginn der siebziger Jahre behandelten nur we- nige Lehrbücher^[7-10] die organische Elektrochemie. Der Klassiker unter ihnen ist der „*Fichter*“^[8], der auch heute noch als Fundgrube für manche interessante Reaktion gilt. Dann erschienen innerhalb von wenigen Jahren mehrere Monographien^[11-20], unter denen die von *Baizer*^[16], *Beck*^[17] und *Weinberg*^[18] die umfassendsten sind. Daneben behan- deln Übersichten knapp^[21-29] oder ausführlicher^[30-34], jähr- liche Zusammenfassungen^[35,36a] und eine Bibliographie^[36b] das Gebiet. Weiterhin gibt es speziellere Artikel, die sich mit der Elektrochemie funktioneller Gruppen^[37-49] oder biologisch aktiver Verbindungen^[50], mit elektroorganis- chen Naturstoffsynthesen^[51,52], mit Anoden-^[53-55] und Kathodenreaktionen^[56-63] sowie mit Elektrodenmechanis- men und Eigenschaften von Radikal anionen^[64-70] befassen. In der vorliegenden Übersicht werden im wesentlichen Elektrosynthesen besprochen, die nach 1973 veröffentlicht worden sind.

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

2. Methodik

2.1. Was wird für die Elektrolyse benötigt?

Fangen wir mit der *Elektrode* an. Sie soll mechanisch stabil und chemisch inert sein und möglichst wenig passivieren. Als Kathoden sind eine Vielzahl von Materialien verwendbar^[71-73]: die Platinmetalle mit niedriger Wasserstoffüberspannung; Kupfer, Silber, Eisen, Aluminium, Titan mit mittlerer und Quecksilber, Blei, Cadmium, Zinn, Blei- und Cadmium-Amalgame sowie Graphit mit hoher Wasserstoffüberspannung. Die Zahl der Anodenmaterialien ist dagegen viel kleiner^[71, 74, 75]: Platin als Blech oder Folie auf Stahl, Kohle oder Titan; Graphit als Kunstkohle, Glaskohlenstoff^[76], Graphitfilz oder Kohlepastelektrode^[77]; Gold ist nur eingeschränkt verwendbar. Ferner sind Bleidioxid^[78-80] auf Graphit oder Titan und Rutheniumdioxid-aktivierte Titananoden^[81-84] verwendbar, wobei mit den letztgenannten allerdings noch keine organischen Elektrosynthesen beschrieben wurden.

Elektroden mit chemisch modifizierten Oberflächen wurden bisher meist nur elektroanalytisch untersucht^[85, 86], und zwar auf ihre Eignung als Elektrokatalysatoren, Sensibilisatoren in der Photoelektrochemie oder als Elektrosensoren. Die stabile Derivatisierung von Platin gelingt durch Adsorption oberflächenaktiver Verbindungen^[87], durch Überziehen mit elektroaktiven Polymeren^[88] oder durch Reaktion von chemisch aktivierte Hydroxy-, Carboxy- oder Oxogruppen an oxidierten Platin-, Graphit-, Rutheniumdioxid- oder Zinndioxid-Elektroden mit Cyanurchlorid^[86], Chlorsilanen^[89, 90], Aminosäuren^[91-94], Aminen^[95], Carbonsäuren^[95] oder Cyclodextrinen^[96]. Die Anwendungen in der organischen Elektrosynthese sind noch gering. So wurde über 10% asymmetrische Induktion bei der Reduktion von 2-Acetylpyridin oder Phenylglyoxylsäure an einer mit optisch aktivem Phenylalanin modifizierten Graphit-Elektrode berichtet^[91-93]; dieser Effekt konnte allerdings von anderen Autoren^[94] nicht reproduziert werden. An einer oberflächenoxidierten Graphitkathode wird das Alkohol:Pinakol-Verhältnis bei der Acetophenon-Reduktion umgekehrt^[94]. Die anodische Chlorierung von Anisol an einer mit Cyclodextrin modifizierten Anode führt wie bei der entsprechenden chemischen Chlorierung^[97] bevorzugt zu *p*-Chloranisol^[96]. Die Vorteile der elektrochemischen Methode sind der kleinere Cyclodextrinverbrauch und die leichtere Produktabtrennung.

Der *Elektrolyt*, bestehend aus Lösungsmittel und Leitsalz, soll gut leitend und leicht abtrennbar sein, ein gutes Lösevermögen für das Substrat sowie ein hohes anodisches oder kathodisches Zersetzungspotential aufweisen. Die wichtigsten Daten und Angaben zur Reinigung von Elektrolyten sind in^[98-102] zusammengefaßt. Die Zersetzungspotentiale einiger Elektrolyte zeigt Tabelle 1.

Für die Untersuchung von Radikalkationen hat sich der Elektrolyt Dichlormethan/Trifluoressigsäure/Bu₄NBF₄^[108] mit Zusätzen von Trifluoracetanhydrid und Aluminiumoxid bewährt^[108, 109]; auch geschmolzenes Aluminiumchlorid/*n*-Butylpyridiniumchlorid wurde bei +40 °C zur Herstellung von Radikalkationen verwendet^[110]. Für Oxidationen bei hohen Anodenpotentialen bieten sich neben Dichlormethan/Trifluoressigsäure auch Trifluormethansulfonsäure^[111], Ethylenkarbonat^[112], Sulfolan^[113] und Schwefel-

Tabelle 1. Zersetzungspotentiale ausgewählter Elektrolyte [103].

Elektrolyt (Solvens/Leitsalz)	Zersetzungspotentiale in Volt [a]	
	kathodisch	anodisch
Methanol/Bu ₄ NCIO ₄	-2.2 (Hg)	+1.3 (Pt), +1.9 (Glas-C)
Acetonitril/Bu ₄ NCIO ₄	-2.6 (Pt)	+2.7 (Pt)
<i>N,N</i> -Dimethylformamid/Et ₄ NCIO ₄	-2.8 (Hg)	+1.9 (Pt) [104]
Dichlormethan/Bu ₄ NCIO ₄	-2.3 (Pt)	+2.45 (Pt) [105]
Tetrahydrofuran/Bu ₄ NCIO ₄	-3.75 (Pt)	+1.75 (Pt) [106]
Pyridin	-2.2 (Hg)	+3.3 (Pt) [104]
Nitromethan/LiClO ₄	-2.8 (Pt)	+2.7 (Pt) [107]

[a] Gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE). In Klammern: Arbeitselektrode. Glas-C bedeutet Glaskohlenstoff.

feldioxid^[114] mit hohen anodischen Zersetzungspotentialen an. Selbst die unpolaren Lösungsmittel Chlorbenzol und Benzol sind in der Cyclovoltammetrie, allerdings nur an Mikroelektroden, verwendbar; sie zeichnen sich durch einen weiten Potentialbereich und Stabilität gegenüber Radikalionen aus^[115]. Für die Erzeugung von Radikalanionen eignet sich flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel^[116]; auch Ethylendiamin bietet sich als Solvens für Reduktionen an^[117]. Durch eine Umlaufapparatur mit einer Aluminiumoxid-Säule läßt sich der Elektrolyt Dimethylformamid/Bu₄NBF₄ so gut reinigen, daß selbst aromatische Di-anionen stabil bleiben^[118].

Mit chiralen Elektrolyten läßt sich optische Aktivität induzieren. Am besten gelingt dies durch Zugabe katalytischer Mengen oberflächenaktiver, chiraler Verbindungen^[119-122]; so wurde mit Strychnin eine optische Ausbeute von fast 50% erzielt. Mit chiralen Leitsalzen^[123, 124] liegen die Induktionen in protonischen Elektrolyten, trotz vielfältiger Variation der Leitsalzstruktur, des pH-Wertes, des Potentials und der Temperatur unter 15%, im aprotischen Medium sind die Induktionen etwas höher^[125]. Bei der Reduktion in chiralen Solventien wurden nur bis zu 6% optische Aktivität induziert^[126].

Das Potential der Arbeitselektrode wird mit einem Potentiostaten^[127] gegenüber einer *Referenzelektrode* konstant gehalten. Für protonische und aprotische Solventien wurden unterschiedliche Referenzelektroden beschrieben^[101, 128-130].

Um die Veränderung von Edukt und Produkt an der Gegenelektrode zu verhindern, werden Kathoden- und Anodenraum, insbesondere bei Reduktionen, durch ein *Diaphragma* aus Ton, Sinterglas, unglasiertem Porzellan, porösem Teflon und Polyethylen oder einer Ionenaustauschermembran getrennt^[131-134].

Ungeteilte und geteilte Zellen wurden für vielfältige Anwendungen entwickelt^[135-139]; beschrieben sind Zellen für Voltammetrie und Coulometrie, für das Arbeiten unter Druck oder Hochvakuum^[140], Zellen mit rotierenden^[141a], vibrierenden^[141b], kontinuierlich geschabten^[141c] oder dreidimensionalen Elektroden^[142], Zellen für die Tieftemperaturvoltammetrie^[143] sowie zur Kombination von elektrochemischen mit ESR-^[144] oder UV-spektroskopischen Methoden^[145]. Die Kapillarspaltzelle, eine ungeteilte Zelle mit kleinem Elektrodenabstand, vermeidet hohe Zellwiderstände und ermöglicht gute Raum-Zeit-Ausbeuten. Sie wurde als Stapelzelle^[146] oder konzentrische Version^[147-149] für Hydrodimerisierungen, Acetoxylierungen, Kolbe-Elektrolysen oder zur Propylenoxid-Herstellung angewendet.

Eine interessante Zellenneuentwicklung ist die „Schweizer Rolle“ aus aufgerollten Metallnetzen und einem isolierenden Kunststoffgewebe^[150]. Geteilte Zellen beschrieben Horner et al.^[151], Cauquis et al.^[152], Bard et al.^[153a] und andere Autoren^[153b].

Für orientierende Laborversuche genügt in den meisten Fällen folgende einfache Apparatur: Ein Becherglas wird mit einem Tonzyylinder als Diaphragma sowie mit Elektroden aus geeignetem Material ausgerüstet; das Potential an der Arbeitselektrode, gemessen mit einem pH-Meter gegen eine Ag/AgCl-Elektrode (chlorierter Silberdraht in gesättigter KCl-Lösung), wird über einen Gleichrichter mit Regeltransformator eingestellt.

2.2. Was muß man wissen, um aussichtsreich zu elektrolysiere?

Zunächst muß man das ungefähre Oxidations- oder Reduktionspotential des Substrates kennen. Abbildung 1 gibt eine Übersicht. Die Potentiale vieler Substanzklassen sind in^[11, 18] sowie speziell für Alkane^[154], Alkene^[155], Arene^[156], Amine^[157], Phenylether und Phenole^[158] zusammengestellt. Die anodischen Oxidations- und photoelektronischen Ionisierungspotentiale korrelieren in vielen Fällen bemerkenswert linear, z. B. für Diene^[159], Arylolefine^[14], Cyclopropane^[160] und andere Substrate^[161], da beide durch die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) bestimmt werden.

2.3. Welche Aussagen über den Reaktionsmechanismus lassen sich erhalten?

Die zur Reaktionsaufklärung geeigneten elektroanalytischen Methoden sind in mehreren Monographien^[162-172] und Übersichten^[173-176] zusammengefaßt. Einen ersten Hinweis auf den Mechanismus gibt die Zahl der übertragenen Elektronen. Sie wird für ein Substrat durch Vergleich des Grenzstroms in der Cyclovoltammetrie (i_p) oder an der rotierenden Scheibenelektrode (i_g) mit dem Grenzstrom von Standardverbindungen (z. B. Ferrocen) oder exakter, aber aufwendiger, durch Coulometrie bei kontrolliertem Potential^[177] ermittelt. Ob die Reaktion im Grenzstrombereich diffusionskontrolliert ist, ergibt sich polarographisch aus $i_G \approx \sqrt{h}$ ^[178] (h = Höhe des Hg-Niveaus über der Kapillarenöffnung), voltammetrisch aus $i_G \approx \sqrt{v}$ ^[179] (v = Spannungsvorschub in V/s) oder an der rotierenden Scheiben-Elektrode aus $i_g \approx \sqrt{\omega}$ ^[180] (ω = Winkelgeschwindigkeit der Scheibe). Welche Reaktanden am geschwindigkeitsbestimmenden elektrochemischen Schritt beteiligt sind, zeigt die elektrochemische Reaktionsordnung v an^[181].

Auskunft über die Lebensdauer der elektrochemisch erzeugten Zwischenstufe gibt die Cyclovoltammetrie^[182] aus dem Verhältnis von anodischem ($i_{p,a}$) und kathodischem Peakstrom ($i_{p,c}$). So indiziert $i_{p,c}/i_{p,a} = 1$, daß ein oxidativ hergestelltes Zwischenprodukt langlebig ist^[183]. Eine Differenz von 59 mV zwischen anodischem ($E_{p,a}$) und kathodischem Peakpotential ($E_{p,c}$) zeigt an, daß die Elektronen-

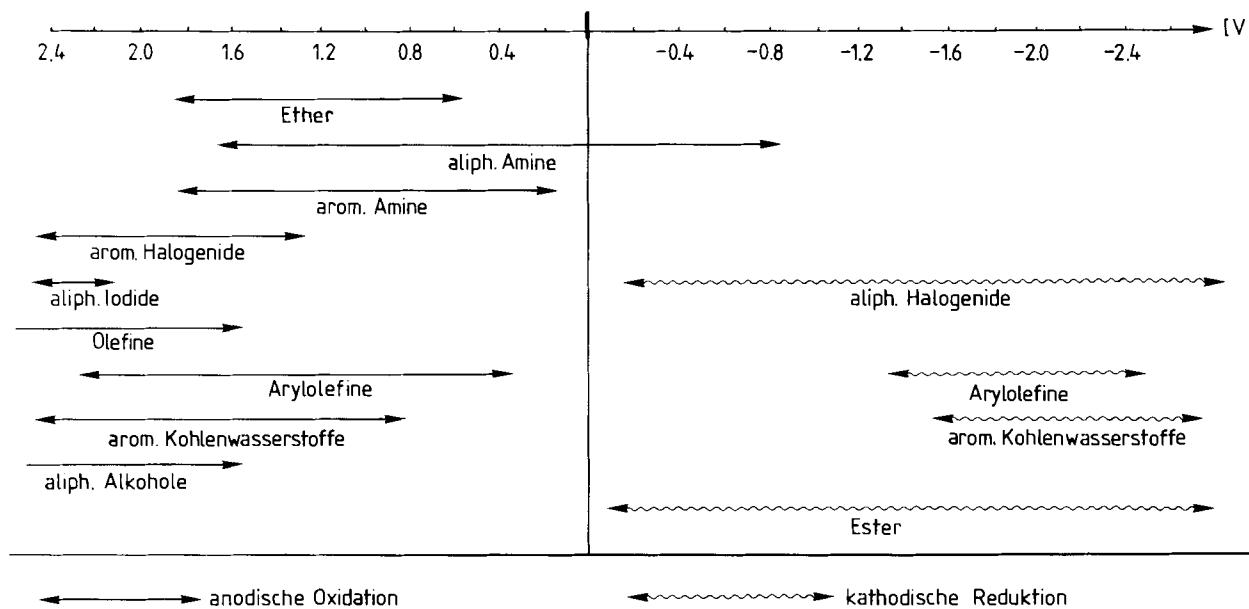
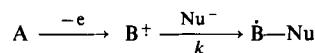


Abb. 1. Potentialbereiche für die Oxidation und Reduktion einiger Elektrophore (gegen SCE, nach [18]).

Mit Kenntnis des Reduktions- oder Oxidationspotentials wird der *Elektrolyt* ausgewählt. Sein Flußpotential soll bei Oxidationen ca. 200 mV anodischer und bei Reduktionen ca. 200 mV kathodischer sein als das Halbwellenpotential des Substrates; ferner soll er gut leitend sein, das Substrat gut lösen und sich destillativ vom Produkt leicht abtrennen lassen.

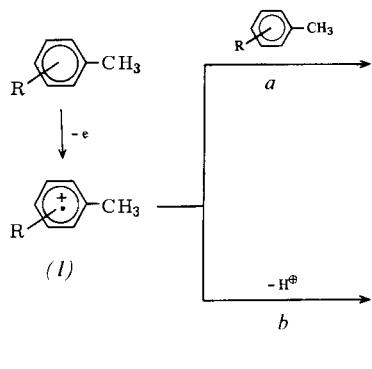
Das *Elektrodenmaterial* wird so ausgesucht, daß die Passivierung minimal ist, daß es nicht korrodiert und daß es eine hohe Überspannung für die Elektrolytzersetzung aufweist.

übertragung rasch erfolgt^[184]. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit k der Zwischenstufe B^+ mit einem Nucleophil Nu^-



kann aus der Änderung des anodischen Peakstroms $i_{p,a}$ bei unterschiedlichen Durchfahrgeschwindigkeiten^[185a] bestimmt werden. Durch Analogdifferenzierung der cyclovoltammetrischen Strom-/Spannungskurven sind die Peakpotentiale auch für sehr hohe Durchfahrgeschwindigkeiten

exakt bestimmbar^[185b]. Aus ihrer kinetischen Verschiebung läßt sich auf den Reaktionsmechanismus schließen^[185c], so daß mit dieser Methode auch sehr rasche Folgereaktionen analysiert werden können. Die Cyclovoltammetrie kann man auch bei tiefen Temperaturen (-80°C) betreiben^[143] und z. B. zur Konformationsanalyse nutzen^[186]. An der rotierenden Scheibenelektrode^[174, 187] bzw. der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode^[188] ist die Kinetik der reaktiven Zwischenstufe aus der Abhängigkeit des Grenzstroms^[189]



bzw. des Übertragungsverhältnisses i_R/i_S ^[190] ($R = \text{Ring}$, $S = \text{Scheibe}$) von der Rotationsgeschwindigkeit bestimmbar. Spektroelektrochemische Methoden ermöglichen eine zusätzliche Aussage über die Struktur der Zwischenstufe. An spektroskopischen Methoden wurden bisher angewendet: Absorptionsspektroskopie (UV-VIS-NIR)^[191], ESR-^[192], IR-^[193], Resonanz-Raman-^[194], NMR-^[195] und Massenspektroskopie^[196].

Redoxpotentiale kurzlebiger Radikale konnten durch Kombination von Puls-Radiolyse und Polarographie bestimmt werden^[197]. Die Adsorption organischer Verbindungen an der Elektrode läßt sich durch Elektrokapillarkurven^[198a], Kapazitätssmessungen^[198b], Isotopenmarkierung^[199], durch die Änderung der Rauheit der Elektrode (Polaromikrotribometrie)^[200a] und andere Techniken^[200b] ermitteln.

3. Präparative Anwendungen: CC-Verknüpfungen an der Anode

Es erscheint vorteilhaft, die CC-Verknüpfungsmethoden nicht nach der Art von Edukt oder Produkt, sondern nach der Art der reaktiven Zwischenstufe zu ordnen. Dadurch werden größere Zusammenhänge und neue Anwendungsmöglichkeiten besser sichtbar. Nachteilig ist allerdings, daß diese Ordnung nicht frei von Willkür ist, da der Mechanismus vieler Elektrosynthesen nicht genau bekannt ist.

3.1. Radikalkationen als Zwischenstufe

Alkylarene^[201] ergeben abhängig von Substitutionsmustern Biphenyl- und/oder Diphenylmethan-Derivate (Tabelle 2). Das zunächst gebildete Radikalkation (1) setzt sich entweder mit dem Edukt zum Biphenyl (2) um (Weg a) oder wird zum Benzylradikal deprotoniert (Weg b), das nach Oxidation mit dem Edukt zum Diphenylmethan (3) reagiert.

Eine niedrige Ladungsdichte an den unsubstituierten C-Atomen von (1) begünstigt Weg a, eine niedrige an den substituierten C-Atomen Weg b. Die intermediären Radikalkationen (1) werden zunehmend stabiler, wenn die positive Ladung gleichmäßig verteilt ist (z. B. in Perylen) oder die reaktiven Stellen blockiert sind (z. B. in 9,10-Diphenylanthracen und Rubren)^[202].

Unsymmetrische Biphenyl-Derivate lassen sich in mäßigen bis guten Ausbeuten durch Coelektrolyse von Naph-

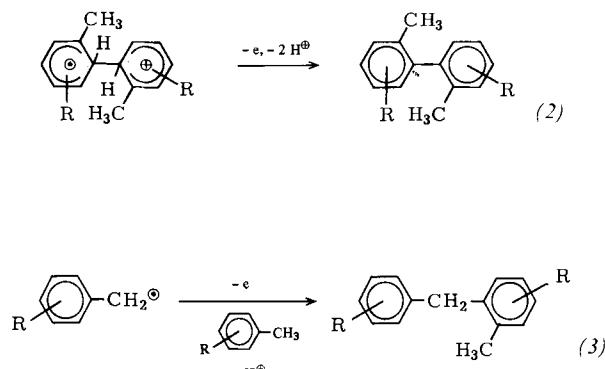
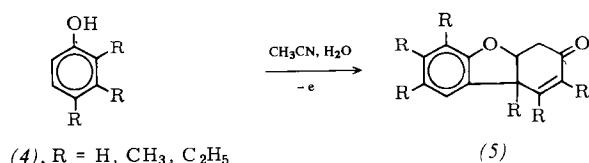


Tabelle 2. Anodische Kupplung von Alkylarenen über Radikalkationen (1) [201].

Alkylaren	(2) : (3)	(2)+(3), Ausb. [%]
1,4-Dimethylbenzol	1 : 99	10
1,2,4-Trimethylbenzol	46 : 54	38
1,3,5-Trimethylbenzol	100 : 0	63
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	0 : 100	32

thalin mit Mesitylen (13%), Tetra- (42%) oder Pentamethylbenzol (56%) gewinnen^[203]. Entsprechend werden unsymmetrische Diphenylmethane in 5–81% Ausbeute durch Elektrolyse von Hexamethylbenzol in Gegenwart von Benzol, Toluol, *p*-Xylol oder Mesitylen zugänglich^[204]. [2.2]-*m*-Cyclophane lassen sich intramolekular zu Pyren-Derivaten^[205] kuppeln.

Über die Oxidation von Phenolen wird zusammenfassend in^[40, 206] berichtet; Phenole dimerisieren^[*] über Radik-

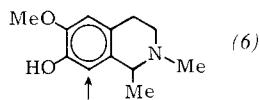


ale, Radikalkationen und Kationen. Im basischen Elektrolyten entstehen aus Phenolaten Phenoxyradikale; sie reagieren unter CC- und CO-Verknüpfung zu Dimeren, die leicht weiter oxidiert werden, was zu wenig brauchbaren Produktgemischen führt^[207]. Durch Blockierung der 2,6- oder der 4-Position werden die Kupplungen selektiver. So dimerisieren die Phenolate (4) in guter Ausbeute zu den Enonen (5)^[208].

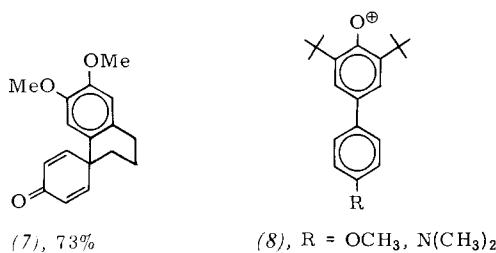
2,4,6-Tri-*tert*-butylphenolat läßt sich reversibel bei -0.2 V zum Phenoxyradikal (Aryl—O[·]) oxidieren, bei höherem

[*] Der Begriff „Dimerisierung“ bezieht sich hier nur auf das Molekülskelett.

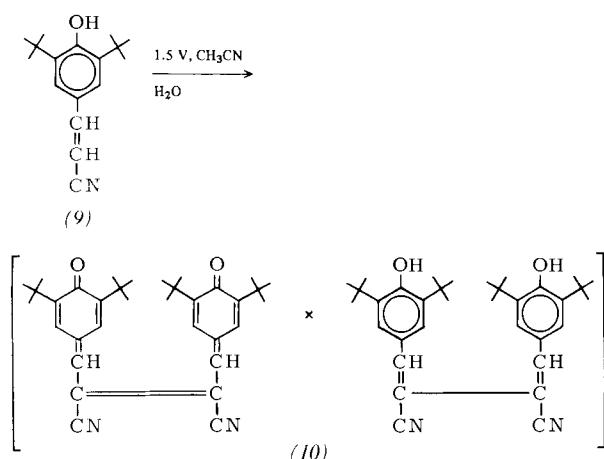
Potential (+1.0 V) entsteht irreversibel das Phenoxylium-Ion (Aryl—O⁺)^[209]. Phenolische Benzylisochinoline kuppeln inter- und intramolekular unter CC- und CO-Verknüpfung^[207, 210]. (6) bildet nur *ein* Diastereomer^[211]. Daraus wird gefolgt, daß (6) über den Benzolring und den Stickstoff an der Anode adsorbiert ist und der Übergangszustand sterisch dann am günstigsten ist, wenn zwei konfigurativ gleiche Radikalkationen kuppeln.



Im neutralen oder sauren Medium bilden sich aus Phenolen Phenoxylium-Ionen, die unter CC-Kupplung intermolekular mit Anisol zum *p*-Methoxyphenylcyclohexadienon^[212] und beim entsprechenden 1,3-Diarylpropan intramolekular zum Spirodienon (7) reagieren^[213]. Das Phenoxylium-Ion (8) läßt sich cyclovoltammetrisch ausgehend vom Phenol oder vom Phenoxyradikal nachweisen und

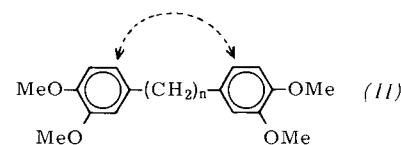


mit Säure aus dem Chinol erzeugen^[214]. Bei der Oxidation des Phenol-Derivats (9) symproportioniert das intermedäre Phenoxylium-Ion zu Phenoxyradikalen, die in 95% Ausbeute zum Chinhidron (10) kuppeln^[215].

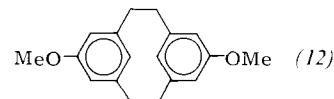


Unblockierte Phenole ergeben erst nach Veretherung gute Dimerenausbeuten^[216]. Als Elektrolyt hat sich für diese Oxidationen Dichlormethan/Trifluoressigsäure (2:1) bewährt, da er das Produkt vor dem oxidativen Abbau schützt^[217]. Der Zusatz von Aluminiumoxid und Trifluoressigsäureanhydrid ist vorteilhaft^[108, 109]. Methoxybibenzyle lassen sich in Acetonitril in schlechter, in Dichlormethan/Trifluoressigsäure (4:1) in fast quantitativer Ausbeute intramolekular kuppeln^[218, 219]. 1, *n*-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)alkane (11) mit *n* = 1–4 cyclisieren fast quantita-

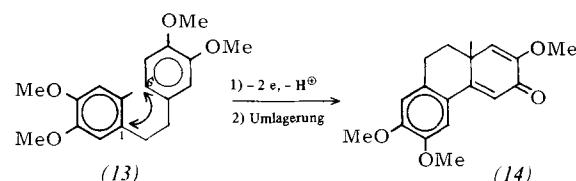
tiv, während sie mit *n* = 6–10 nur in mäßiger Ausbeute und dann intermolekular dimerisieren^[219, 220].



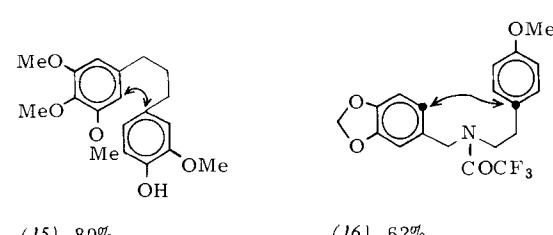
Unsymmetrisch methoxyierte Diphenylkane zeigen cyclovoltammetrisch zwei Oxidationspotentiale, bei denen entweder durch intra- oder durch intermolekulare Reaktion Produkte entstehen, was Rückschlüsse auf den Mechanismus der Dimerisierung ermöglicht^[221]. Im [2.2]-*m*-Cyclophan (12) kuppeln zwei *p*-Methoxyphenyl-Radikalationen in 90% Ausbeute zum Tetrahydropyren-Derivat^[222].



Das Tetramethoxybibenzyl-Derivat (13) cyclisiert unter anodischer 1,6'-Kupplung mit anschließender Dienon/Phenol-Umlagerung in 88–98% Ausbeute zum Dihydrophenanthron (14), das wesentliche Strukturelemente der Ringe B, C, D von Steroiden enthält^[223].

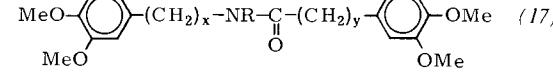


Mit dem entsprechenden Dimethoxybibenzyl-Derivat gelingt der Ringschluß zu einer den Ringen A, B, C analogen Struktur^[224]; allerdings ist die Ausbeute hier wegen der geringeren Arenaktivierung nur mäßig (22%). Ähnliche intramolekulare Arylkupplungen, wie in (15)^[225] und (16)^[226] angedeutet, sind Schritte bei Synthesen von Colchicin bzw. (+)-Oxocrinin. Die Reaktion wurde auch zur Gewinnung von (+)-Cryptopleurin^[227] genutzt. Diarylierte Amide (17) lassen sich dann cyclisieren, wenn das Amid *N,N*-disubstituiert ist und die Carbonyl- sowie die Amino-Gruppe nicht mit den Arylgruppen konjugiert sind (*x*, *y* ≠ 0)^[228].

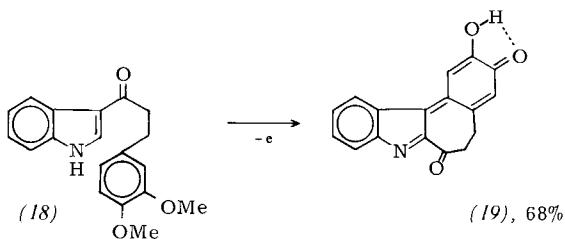


(15), 80%

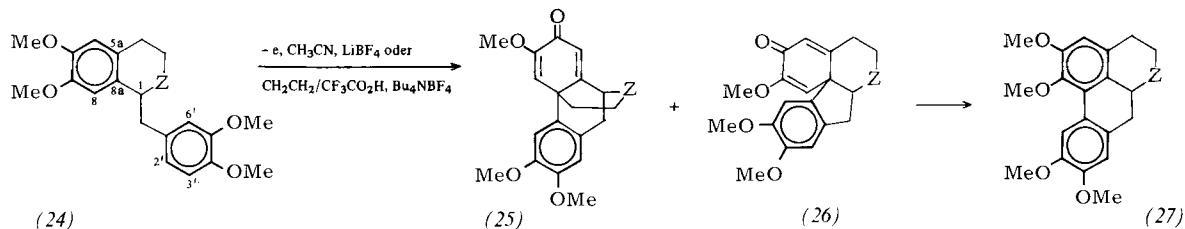
(16), 62%



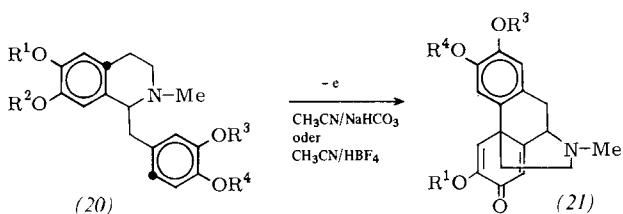
In einer Serie von Indol- und Dihydroindol-Derivaten kuppelte nur (18) intramolekular zu (19)^[229], wahrscheinlich begünstigt durch einen sechsgliedrigen Übergangszustand^[230]; die übrigen Indole dimerisierten meist intermolekular.



Die anodische Cyclisierung von Benzyltetrahydroisochinolinen (20) zum Morphinangerüst ist präparativ besonders interessant, da sie mit chemischen Oxidantien nur unbefriedigend gelingt. (21a) und (21b) lassen sich in Acetonitril/Natriumhydrogencarbonat in einer geteilten Zelle mit guter Ausbeute gewinnen^[224,231-233], (21c-e) sind sogar

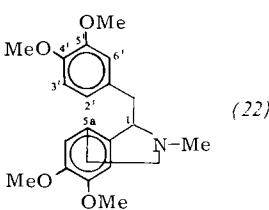


weniger schonend in einer ungeteilten Zelle und in saurem Elektrolyten erhältlich^[234].



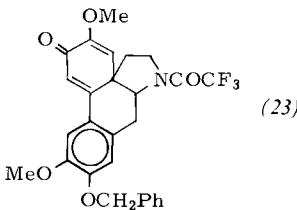
(21a), $R^1 = R^3 = R^4 = CH_3$; *O*-Methylflavinantin (52-85%)
 (21b), $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^4 = PhCH_2$; *O*-Benzylflavinantin (43-63%)
 (21c), $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^4 = H$; Flavinantin (63%)
 (21d), $R^1 = R^4 = CH_3$, $R^3 = H$; Pallidin (50%)
 (21e), $R^1 = CH_3$, $-R^3-R^4- = -OCH_2O-$; Amurin (80%)

Nachteilig ist jedoch, daß in (22) durch den $-I$ -Effekt und die sterische Hinderung der 5'-Methoxygruppe stets eine C2'-C5a-Kupplung zum Flavinantin- und keine C6'-C5a-Kupplung zum gesuchten Morphintyp stattfindet.

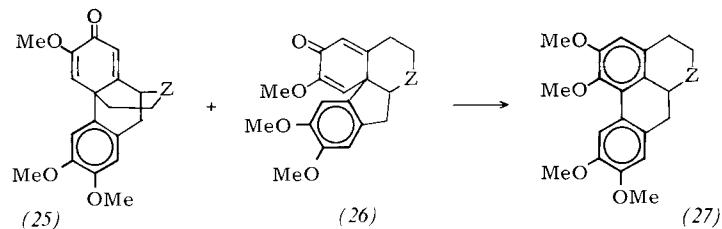


Versuche, die „Morphin-Verknüpfung“ zu erzwingen, glückten bisher nicht^[235, 236]. 2'-Brom-(22) cyclisiert an C2' unter Debromierung^[224], ein 2'-Chlor-^[224, 235], 2'-Nitro- und 2'-N-Acetylamino-Substituent^[236] führt zur Spaltung an C1; 3'-Brom- oder 3'-Iod-Substituenten behindern den C2'-Ringschluß kaum (3'-Br: 89%, 3'-Iod: 29%)^[224, 235]. Aus 3'-Methoxy-(22), bei dem die C2'- und die C6'-Kupplung identisch sind, bilden sich 35–55% Cyclisierungspro-

dukt^[232, 235]. *N*-Acyl-Substituenten beeinflussen die Produktbildung erheblich: Während (22), *N*-Formyl statt *N*-Methyl, an C1 gespalten wird, ergibt (22), *N*-Trifluoracetyl statt *N*-Methyl, in guter Ausbeute das Dienon (23)^[236].

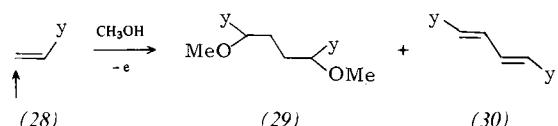


Kohlenstoff-Analoga (24), $Z=CH_2$, von Benzyltetrahydrossochinolinen^[237] kuppeln in guter Ausbeute an C2' und C5a zu (25) oder an C8a zu (26); im sauren Elektrolyten

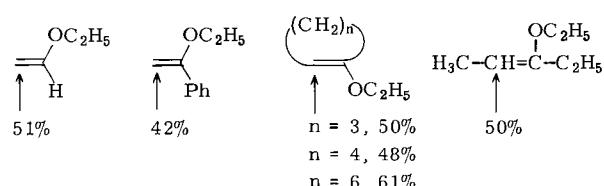


($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) lagert sich das zunächst an C2'—C8a cyclisierte Zwischenprodukt (26) zu (27) um.

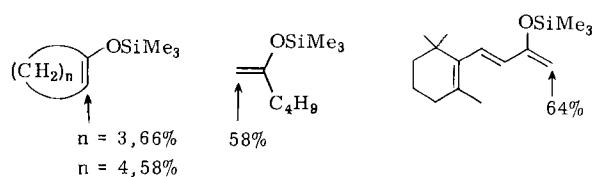
Olefine (28) mit elektronenliefernden Substituenten Y = Alkoxy, Acylamino, Phenyl oder Vinyl lassen sich in Methanol zu 1,4-Dimethoxyverbindungen (29) und/oder Dienen (30) dimerisieren.



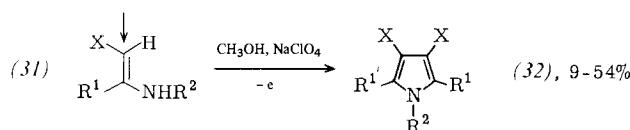
Enolether (28), $Y = OR$, mit Halbwellenpotentialen von $E_{1/2} = +1.2$ bis $+1.8$ V (Ag/AgCl) kuppeln in Methanol/2,6-Lutidin an einer Graphitanode zu Acetalen von 1,4-Dicarbonylverbindungen^[238, 239].



Die Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der Dimere sowie die elektrochemischen Reaktionsordnungen $v_{\text{Enolether}} \approx 1$, $v_{\text{Methanol}} = 0$ machen eine Kupplung über das Radikal-kation wahrscheinlich. Auch Silylenolether (28), $\text{Y} = \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, lassen sich mit guten Ausbeuten zu 1,4-Di-carbonylverbindungen dimerisieren^[240].

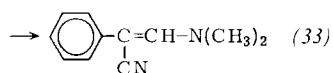


Unsymmetrische Ketone können dadurch einheitlich in α - oder α' -Stellung verknüpft werden, da die entsprechenden Silylenolether regioselektiv herstellbar sind^[241]. Enaminoketone oder -ester (31) ergeben einstufig durch Dimerisierung der Radikalkationen und anschließenden Ringschluß Pyrrol-Derivate (32)^[242].

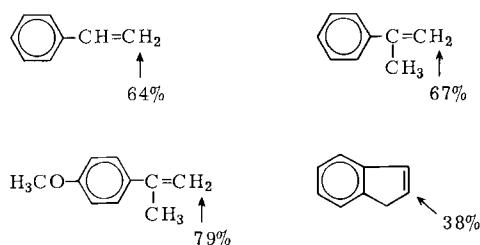


$X = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{COCH}_3, \text{CN};$
 $R^1 = \text{CH}_3, \text{H}, 4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4; R^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$

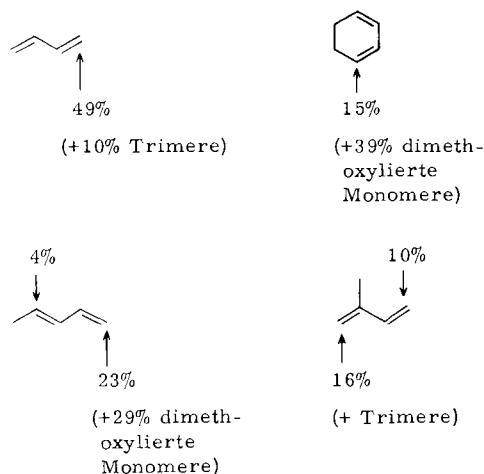
Beim Enaminonitril (33) wird eine Kupplung über den Benzolring beobachtet^[243].



Styrol- und Inden-Derivate (28), Y = Aryl, werden in Gegenwart von Methanol zu 1,4-Dimethoxy-1,4-diphenylbutan- oder 1,4-Diphenylbutadien-Derivaten dimerisiert^[238, 244].



Die Produktverteilung wird in einigen Fällen entscheidend durch das Anodenpotential und das Leitsalz beeinflußt. β -Alkylsubstituenten vermindern die Ausbeute an Dimeren drastisch und begünstigen die Bildung dimethoxylierter Monomere. Für die Dimerisierung von 4,4'-Dimethoxystilben konnte spektroelektrochemisch^[245] sowie an der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode^[246] nachgewiesen werden, daß sich das Produkt durch radikalische Dimeri-

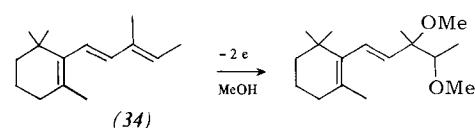


sierung der intermediären Radikalkationen bildet. Durch Austausch des Lösungsmittels Methanol gegen wäßriges Dichlormethan oder Acetonitril werden mit Styrol^[247a] oder α -Methylstyrol^[247b] 2,5-Diphenyltetrahydrofurane er-

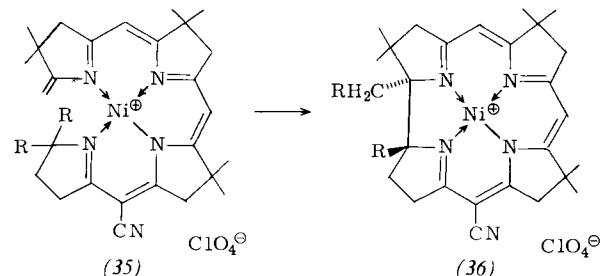
halten. 5,6-Dimethoxyinden ergibt bei der anodischen Acetoxylierung, vermutlich in einer Kettenreaktion über das Radikalkation^[248a], ein [2 + 2]-Cycloaddukt als Nebenprodukt^[248b].

Diene (28), Y = Vinyl, werden an Graphit-, Platin- oder Glaskohlenstoffanoden im Elektrolyten Methanol/Natriumperchlorat zu Dimethoxyoctadienen dimerisiert oder zu Dimethoxybutenen dimethoxyliert^[238, 249].

Die Dimerisierung wird durch Anoden aus Graphit oder Kohletuch, hohe Olefinkonzentrationen und endständig unsubstituierte Diene begünstigt^[249, 250]. Butadienylacetat und das β -Ionon-Derivat (34) ließen sich nicht dimerisieren, sondern ergaben dimethoxylierte Monomere, wobei (34) regioselektiv 73% des α, β -Dimethoxyprodukts bildete^[249].



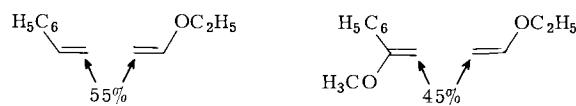
Das Polyen (35) cyclisiert auf folgendem Weg zum Nikkelcorrinkomplex (36): Oxidation zum Radikalkation, 1,16-Wasserstoff-Verschiebung, kathodische Reduktion^[251] (Bedingungen: +1.22 V, -0.3 V; Pt/LiClO4, CH3CN, Ac2O, HOAc; Ausbeute 94% bei R = H).



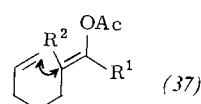
Alkene ohne +M-Substituenten lassen sich nur dann kuppln, wenn sie am einen C-Atom der Doppelbindung dialkyliert, am anderen unsubstituiert sind – ein weiterer Hinweis, daß die Dimerisierung von Radikalkationen auf sterische Hinderung empfindlich anspricht^[252].



Durch Coelektrolyse unterschiedlicher Olefine sind auch unsymmetrische Dimere zugänglich^[235].



Ungesättigte Enolacetate (37) lassen sich in Ausbeuten von 18–40% zu Cyclohexenylketonen cyclisieren^[254].



3.2. Radikale als Zwischenstufe

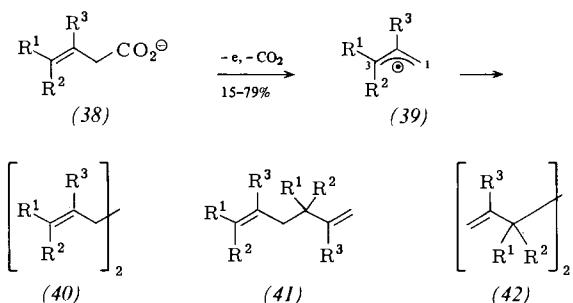
3.2.1. Kupplung von Radikalen

Durch die Kolbe-Elektrolyse werden Radikale experimentell einfach und in präparativen Mengen zugänglich (Zusammenfassungen siehe [16–18, 20, 37, 53, 255]). Carbonsäure-Anionen decarboxylieren durch 1e-Oxidation zu Radikalen oder durch 2e-Oxidation zu Carbeniumionen. Die Radikale kuppeln oder reagieren mit Olefinen zu additiven Dimeren und/oder Monomeren (siehe Abschnitt 3.2.2); aus den Carbeniumionen bilden sich Alkohole, Amide, Ester, Alkene und Umlagerungsprodukte. Der radikalische Weg wird begünstigt durch Anoden aus Platin, zum Teil auch durch Anoden aus Glaskohlenstoff oder gesintertem Graphit [256] (d. h. Materialien mit glatten Oberflächen), weiter durch hohe Stromdichte, sauren Elektrolyten, in dem nur 5–10% der Säure neutralisiert sind, Methanol als Solvens und schließlich Wasserstoff oder elektronenanziehende Substituenten am α -Kohlenstoffatom der Carbonsäure [257]. Tabelle 3 zeigt Beispiele.

Tabelle 3. Beispiele für die Kolbe-Elektrolyse von Carbonsäuren.

Carbonsäure	Dimerenausbeute [%]	Lit.
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$, $n = 5–15$	60–90	[53b]
$\text{RO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$, $n = 4–16$	45–95	[53b]
$(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})\text{CO}_2\text{H}$	67	[258]
$\text{AcO}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$, $n = 3–5$	73–83	[259]
$\text{F}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$, $n = 4–10$	45–70	[260]
$\text{EtCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	75	[261]
Ölsäure	75	[262]
$\text{R}'\text{CO}-\text{CR}^2\text{R}^3\text{CO}_2\text{H}$	≈ 35	[263a]
$\text{F}_2\text{CCl}-\text{CO}_2\text{H}$	45	[263b]

Anionen (38) β,γ -ungesättigter Carbonsäuren lassen sich in Methanol über Allylradikale (39) zu den isomeren 1,5-Dienen (40)–(42) kuppeln [264, 265].



$\text{R}^1 = \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7, (\text{CH}_2)_2(\text{CHCH}_2, \text{H}_3\text{CO}_2\text{CCH}_2, (\text{CH}_2)_2\text{CH}, (\text{CH}_2)_3\text{C}$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$

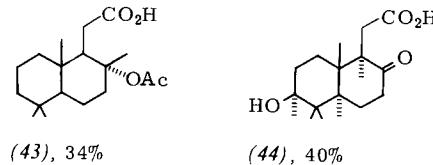
$\text{R}^3 = \text{H}$

$-\text{R}^1-\text{R}^2-, -\text{R}^1-\text{R}^3- = -(\text{CH}_2)_4-$

Die Konfiguration der Doppelbindungen bleibt dabei zu etwa 90% erhalten; manchmal verschieben sich terminale Doppelbindungen, wenn der Elektrolyt alkalisch wird [264]. Das Dien (40) entsteht zunehmend selektiver mit wachsender Größe von R^1 , R^2 , R^3 , vermutlich durch sterische Abschirmung von C3 im Allylradikal (39). Die häufig beobachtete Passivierung lässt sich vermindern und die Ausbeute reproduzierbar steigern, wenn die Carbonsäuren mit Tributyl- oder Triethylamin neutralisiert werden [266]. Bei 4-

Alken-6-insäuren [267] bzw. 6-Heptensäure [264] wird eine mehr oder minder starke Cyclisierung zu Cyclopropylmethyl- bzw. Cyclopentylmethylradikalen gefunden.

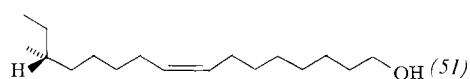
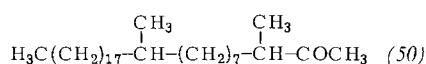
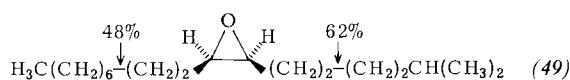
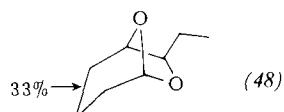
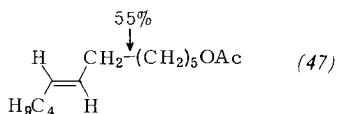
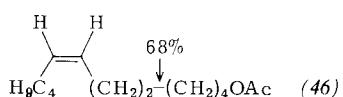
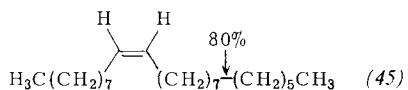
Läßt sich eine Zielverbindung in zwei symmetrische Teile zerlegen, so ist die Kolbe-Elektrolyse eine günstige Methode zu ihrem Aufbau. Beispielsweise ist die Dimerisierung von (43) bzw. (44) Schlüsselschritt einer Pentacyclosqualen [268] bzw. α -Onocerin-Synthese [269].



Durch gemischte Kolbe-Elektrolyse ungleicher Carboxylate werden auch unsymmetrische Verbindungen zugänglich. Die nachteilige, statistisch bedingte Bildung symmetrischer Dimere lässt sich auf die Bildung nur eines Nebenproduktes reduzieren, wenn man die billigere Carbonsäure in 5- bis 10fachem Überschuss verwendet. Auf diese Weise wurden hydrierte Carotinoide, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, optisch aktive ω -Hydroxycarbonsäuren und Zwischenprodukte für die Herstellung von Muscon oder Humulen gewonnen [53b]. Vor kurzem hat man die Methode zur Synthese von Pheromonen angewendet [255]. Beispielsweise ließen sich Muscalure (45) in 40% [270] oder sogar 80% [271] Ausbeute, dessen Antagonist (*Z*)-11-Heneicosen [271], Looplure (46) [272], (*E*)-7-Dodecenylacetat (47) [273], Brevicomin (48) [274], Disparlure (49) [275], der Lockstoff (50) der Deutschen Hausschabe [276] sowie optisch aktives (51), ein *Trogoderma*-Pheromon [277a], synthetisieren (die Pfeile weisen auf die Verknüpfungsstellen). Ferner konnten Alkincarbonsäureester unterschiedlicher Kettenlänge gewonnen werden [271], die wahlweise zu (*E*)- oder (*Z*)-Pheromonen hydrierbar sind. Aus unterschiedlich geschützten Glutaminsäuren wurden C-Analoga von Cystin-Peptiden synthetisiert [277b]. Eine weitere Auswahl gemischter Kolbe-Elektrolysen ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

Es ist recht sicher, daß die intermediären „Kolbe-Radikale“ als freie Radikale reagieren und nicht an das Elektrodenmaterial gebunden sind. Dies folgt aus der Bildung völlig racemischer Produkte bei Elektrolysen mit Carbonsäuren, deren α -Kohlenstoffatom ein Chiralitätszentrum ist, z. B. 2-Methyloctadecansäure [285] oder Ethylmethylmalonsäure-monoethylester [286]. Weiterhin ergeben *cis*- und *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexancarbonsäure die drei stereoisomeren 4,4'-Di-*tert*-butylcyclohexane (*aa*, *ae*, *ee*) im statistischen Verhältnis 1:2:1 [287]. Ferner entstehen bei der Addition von Methoxycarbonylmethyl-Radikalen aus Malonsäurehalbester an β -Methylstyrol die additiven Dimere und Monomere in ähnlichem Verhältnis wie bei der reduktiven Herstellung in homogener Lösung aus dem H₂O₂-Addukt von Acetondicarbonsäure-dimethylester [288].

Neben den Carboxylaten lassen sich an der Anode auch andere Anionen, vermutlich gleichfalls über Radikale, dimerisieren. Anionisierte 1,3-Dicarbonylverbindungen und CH-acide Heteroanaloga kuppeln in befriedigender Ausbeute [289]. Bei einigen Substraten wird die Ausbeute mit Iodid als Leitsalz erheblich verbessert; wahrscheinlich läuft hier eine indirekte Elektrolyse mit Iod als Elektrokatalysator ab. In einem der seltenen Beispiele, in dem sowohl an der Arbeitselektrode als auch an der Gegenelektrode ein



sieren kann, wird (52) zum Kation oxidiert, das intra- bzw. intermolekular mit Nucleophilen zu (56) bzw. (57) reagiert.

Befriedigende bis gute Adduktausbeuten werden für Styrole (Y = Phenyl), konjugierte Diene (Y = Vinyl) und Enolether (Y = Alkoxy) erhalten, besonders dann, wenn sie am β -Kohlenstoffatom unsubstituiert sind. Nichtaktivierte Alkene reagieren weniger befriedigend. In vicinal disubstituierten Styrolen sinken bei der Addition des Kolbe-Radikals $\text{MeO}_2\text{CCH}_2^\bullet$ die Adduktausbeuten mit zunehmender Größe des β -Substituenten: H = 42%, Me = 27%, Et = 11%, $i\text{Pr}$ = 5%, $t\text{Bu}$ = 2%^[288]. Die Ausbeuten hängen ferner von der Reaktivität des Radikals ab; so ergibt Cyclohexen mit dem N_3^\bullet -Radikal 18% Addukte^[209], mit $\text{EtO}_2\text{C}^\bullet$ 9%^[302], während sich das stabile $\text{NO}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet$ -Radikal nicht mehr addiert^[299b]. Das Verhältnis additive Dimere (53): Monomere (54) lässt sich teilweise über die Stromdichte (i) beeinflussen. Mit Butadien und Oxalsäuremonoethylester (Tabelle 5, Nr. 9) ist (53):(54) = 15.6 für $i = 0.025 \text{ mA/cm}^2$, aber nur noch 0.67 für $i = 0.66 \text{ mA/cm}^2$. Offenbar werden bei niedriger Stromdichte die Radikale R^\bullet überwiegend vom Olefin zu (52) ($\rightarrow 1/2$ (53)) abgefangen, was bei höherer Stromdichte, d. h. höherer Radikalkonzentration, nicht mehr gelingt, so daß jetzt die gemischte Kupplung zu (54) begünstigt wird. Bei der Oxidation anionisierter 1,3-Dicarbonylverbindungen (Tabelle 5, Nr. 1-4) zwischen 0.6 und 1.4 V (gegen SCE) gewinnt man

Tabelle 4. Beispiele für die gemischte Kolbe-Elektrolyse von Carbonsäuren.

A	Carbonsäuren	B	Produkt A-B [%]	Lit.
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$		38	[278]
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$		35	[279]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{Me}$		35	[280]
$\text{EtO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	$\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$		54	[281]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ ($n = 1, 2, 4$)			[282]
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$		46	[283]
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{H}$		68	[284]

nützliches Produkt erzeugt wird (*gekoppelte Elektrosynthese*), dimerisieren Diethylmalonat an der Anode zu Ethantetracarbonsäure-tetraethylester und Acrylsäure-ethylester an der Kathode zu Adipinsäure-diethylester in jeweils über 90% Ausbeute^[290, 291]. Ferner wurden Anionen von Nitroaliphaten zu vicinalen Dinitroalkanen^[292], Grignard-Verbindungen^[293] und Borate^[294] zu Alkanen, Acetylide zu Diacetylenen^[295] und Amide zu Azoalkanen^[296] gekuppelt.

3.2.2. Addition von Radikalen an Doppelbindungen

Werden Anionen R^\bullet in Gegenwart von Olefinen oxidiert, so erhält man additive Dimere (53) und substituierte Monomere (54), (56), (57). Tabelle 5 enthält Beispiele.

Für diese Produkte erscheint als Bildungsweg plausibel: Das durch 1e-Oxidation aus dem Anion R^\bullet erzeugte Radikal R^\bullet addiert sich an das Alken zum Primäraddukt (52); dieses dimerisiert zum additiven Dimer (53) mit regiospezifischer Kopf-Kopf-Verknüpfung der Olefinbestandteile oder kuppelt mit R^\bullet zum additiven Monomer (54). Wenn der Olefinsubstituent Y ein Carbeniumion stabi-

in Gegenwart von Butadien nur additive Dimere (53), mit Vinylethylether entstehen nur disubstituierte Monomere (56) oder (57), und mit Styrol bilden sich beide Produkttypen (53) und (56). Der Befund macht wahrscheinlich, daß das Primäraddukt (52) als Ethoxymethylradikal (Y = OEt) unter 0.6 V, als Allylradikal (Y = Vinyl) über 1.4 V und als Benzylradikal (Y = Phenyl) in diesem Potentialbereich zum Carbeniumion oxidiert wird^[297]. Bei der Addition an Buta-

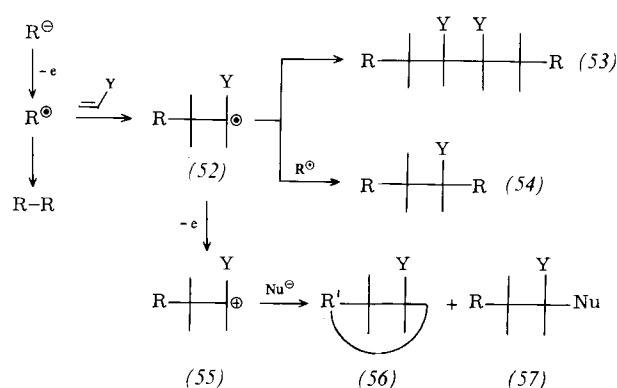
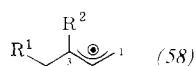


Tabelle 5. Addition anodisch erzeugter Radikale an Alkene zu Addukten vom Typ (53), (54), (56) und (57). Y = Vinyl, Alkyl, Phenyl, Alkoxy; Nu[⊖] = CH₃O[⊖].

Nr.	Anion R [⊖]	Alken —CH=CY—	Typ (53)	Typ (54), (56), (57)	Lit.
1	MeO ₂ C— [⊖] CH—COMe	H ₂ C=CHOEt		 36%	[297]
2	(MeO ₂ C) ₂ CH [⊖]	H ₂ C=CHOEt		 37%	[297]
3	(MeO ₂ C) ₂ CH [⊖]	H ₂ C=CHPh	$[(MeO_2C)_2CH-CH_2-CH=CHPh]_2$ 10%	 40% 17%	[297]
4	(MeCO) ₂ CH [⊖]	H ₂ C—CH—CH=CH ₂	$[(MeCO)_2CH-CH_2-CH=CH-CH_2]_2$ + Isomere, 46%		[297]
5	MeO ₂ C— [⊖] CH—CN	H ₂ C—CHOEt		 19%	[298]
6	(CH ₃) ₂ C [⊖] NO ₂	H ₂ C=CHPh		 43%	[299]
7	nBu—MgBr	H ₂ C=CHPh	$[nBu-CH_2-CH=CHPh]_2$ 29%		[300]
8	(C ₆ H ₁₃) ₃ B [⊖] OMe	H ₂ C=CH—CH=CH ₂	$[H_{13}C_6-CH_2-CH=CH-CH=CH_2]_2$ + Isomere, 5%	H ₁₃ C ₆ —CH ₂ —CH=CH—CH=CH ₂ —C ₆ H ₁₃ Typ (54) H ₁₃ C ₆ —CH ₂ —CH=CH—CH=CH ₂ OMe Typ (56), + Isomere, 14%	[301]
9	EtO ₂ CCO ₂ [⊖]	H ₂ C=CH—CH=CH ₂	$[EtO_2C-CH_2-CH=CH-CH=CH_2]_2$ + Isomere, 66%	EtO ₂ C—CH ₂ —CH=CH—CH=CH ₂ —CO ₂ Et 4%, Typ (54)	[302]
10	MeO ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ [⊖]	H ₂ C=CH ₂		MeO ₂ C(CH ₂) ₁₀ CO ₂ Me 4–14%, Typ (54)	[304]
11	MeO ₂ CCH ₂ CO ₂ [⊖]	H ₂ C=CHOEt	$[MeO_2C-CH_2-CH_2-CH(OEt)]_2$ 35%		[303]
12	MeO ₂ CCH ₂ CO ₂ [⊖]	H ₂ C=CHPh	$[MeO_2C-CH_2-CH_2-CHPh]_2$ 38%		[302]
13	MeO ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ [⊖]	H ₂ C=CH—CH=CH ₂	$[MeO_2C(CH_2)_4CH_2-CH=CH-CH=CH_2]_2$ 47%	MeO ₂ C(CH ₂) ₄ —CH ₂ —CH=CH—CH=CH ₂ — CH ₂) ₄ CO ₂ Me 47%, Typ (54)	[305]
14	F ₃ CC ₂ [⊖]	HC≡C—(CH ₂) ₃ CH ₃ [a]		F ₃ CCH=—C(F ₃)—(CH ₂) ₃ CH ₃ Typ (54)	[306]
15	H ₃ CCO ₂ [⊖]	H ₂ C=C(CH ₃)—CHO	$[H_3C-CH_2-C(CH_3)(CHO)]_2$ 80%		[307]
16	N ₃ [⊖]	H ₂ C=CHPh	$[N_3-CH_2-CH=CHPh]_2$ 57%		[308]
17	N ₃ [⊖]	cis-Cycloocten		 24% 15% 17%	[309]
18	N ₃ [⊖]	cis,cis-1,5-Cyclooctadien	 35%	 8%	[309]

[a] Zu Vergleichszwecken wurde ein Alkin in die Tabelle aufgenommen.

dien entsteht ein Allylradikal (58), das an C1 und C3 zu isomeren 1,5-Dienen kuppelt [vgl. (40)–(42)]. Aus dem höheren Anteil an 1,1'-verknüpften Dimeren folgt, daß C1 etwa 2.7mal schneller als C3 reagiert, wahrscheinlich bedingt durch die größere Abschirmung von C3^[297].



Bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Reaktivitäten kuppeln die Allylradikale jedoch fast statistisch zu den 1,1'-, 1,3'- und 3,3'-Dimeren^[297]. Mit voluminöseren Substituenten, z. B. $R^1 = NO_2(CH_3)_2C$ und $R^2 = CH_3$, kann sich das Reaktivitätsverhältnis C1:C3 auf über 15 erhöhen^[299b]. Bei der Addition von Kolbe-Radikalen $MeO_2C(CH_2)_{n-1}CH_2^\bullet$ an Butadien (Tabelle 5, Nr. 9 bzw. 13) ist die Isomerenverteilung unabhängig von der Kettenlänge ($n = 0-4$). Angaben, wonach mit Adipinsäurehalbester ausschließlich unverzweigte additive Dimere entstehen^[305], ließen sich nicht bestätigen^[310].

Die präparativen Vorteile der anodischen Addition sind einfache Reaktionsführung und kurze Wege zu komplexen Verbindungen. Nachteilig sind die Isomerenbildung durch Reaktionsverzweigungen und die nicht regioselektive Kupplung der intermediären Allylradikale. Von präparativem Interesse könnten die einstufige Herstellung der Dihydrofurane (Tabelle 5, Nr. 1), der Diendiester (Nr. 9, 13), der 1,4-Dicarbonylverbindungen (Nr. 15) oder der Diazide (Nr. 16, 18) sein.

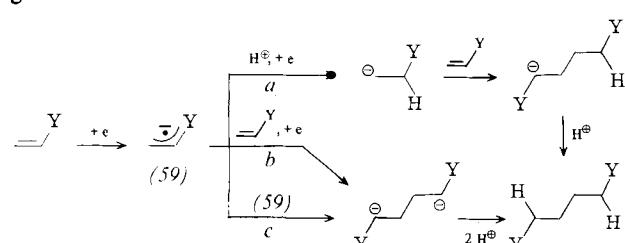
4. Präparative Anwendungen: CC-Verknüpfungen an der Kathode

An der Kathode lassen sich reduktiv Radikal anionen, Carbanionen und Radikale erzeugen, deren Reaktion mit Elektrophilen oder deren Kupplung zur Knüpfung neuer CC-Bindungen führt.

4.1. Radikal anionen als Zwischenstufe

Olefine, die durch elektronenanziehende Substituenten aktiviert sind, bilden kathodisch, vermutlich über Radikal anionen, Schwanz-Schwanz-verknüpfte Hydrodimere. Diese Hydrodimerisierung^[12, 16–18, 61, 62] wurde, insbesondere von Baizer et al., zu einer großtechnischen Adipodinitrilsynthese^[311, 312] ausgebaut, auf zahlreiche Olefine übertragen^[313] und für gemischte Kupplungen und intramolekulare Cyclisierungen angewendet^[57, 59, 61]. Tabelle 6 faßt einige Beispiele zusammen.

Das intermediäre Radikal anion (59) kann auf drei Wege dimerisieren.



$Y = -C=O, -CO_2R, -C\equiv N$

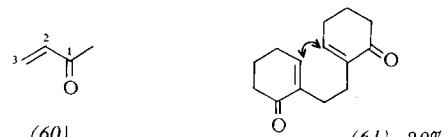
Tabelle 6. Hydrodimerisierung aktivierter Olefine an den durch Pfeilen markierten Stellen.

Olefin	Ausb. [%] [a]	Lit.
<i>Nitrile</i>		
$\downarrow CH_2=CHCN$	90 (95)	[313]
$\downarrow (CH_3)_2C=CHCN$	90	[313]
$\downarrow CH_2=C(CH_3)CN$	75	[313]
$\downarrow CH_2=CH-CH=CHCN$		[314]
$\downarrow PhCO-CH=CH-CN$	(55)	[315]
<i>α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen</i>		
$\downarrow CH_2=CHCOCH_3$	(80)	[316]
\downarrow	(80)	[317]
$\downarrow (CH_3)_2C=CHCOCH_3$	(90)	[318]
$\downarrow ArylCO-CH=CHCl$	(30–50)	[319]
$\downarrow CH_2=CHCO_2Et$	(87)	[313]
$\downarrow PhCH=CHCO_2H$	(70)	[320]
\downarrow	(93)	[321]
\downarrow		[322]

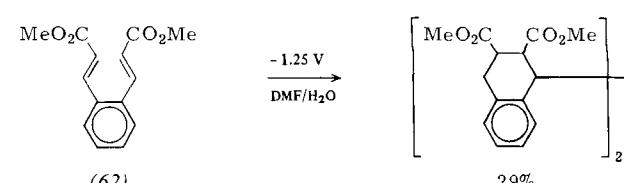
[a] Stromausbeute; eingeklammerte Zahlen: Materialausbeute.

Weg a, die Protonierung und Reduktion zum β -substituierten Carbanion, wird für die Hydrodimerisierung von Acrylnitril angenommen^[62]; Weg b, die Michael-Addition des Radikal anions an das Edukt, wird für die kathodische Hydrocyclisierung diskutiert^[323]; Weg c schließlich wurde für die radikalische Dimerisierung des Maleinsäuredimethylester-Radikal anions^[324] wahrscheinlich gemacht.

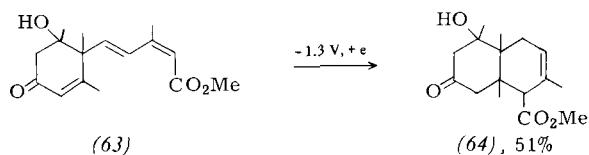
α,β -ungesättigte Ketone und Aldehyde (60) ergeben in neutralem Medium meist 3,3'-verknüpfte Dimere (Tabelle 6), während in saurem Medium größere Anteile bis ausschließlich 1,1'- und 1,3'-Dimere entstehen^[325]. Das Dienion (61), das durch Kolbe-Dimerisierung des Hagemann-



Esters erhältlich ist, führt regio- und stereospezifisch zum potentiellen Steroidbaustein *trans,trans*-Perhydrophenanthren^[326]. Ein intramolekularer Ringschluß mit anschließender Dimerisierung wird beim Diendiester (62) in Dimethylformamid/Wasser beobachtet^[327].



Ebenfalls intramolekular cyclisiert Abscissäure-methyl-ester (63) in einer 6-*exo-trig*-Reaktion^[328] zum Decalin-Derivat (64)^[329].



Bei Cyclopropylketonen wird nur die Carbonylgruppe hydriert oder zum Pinakol gekuppelt; nur wenn der Drei- ring zusätzlich phenylsubstituiert ist, kann er auch hydrierend gespalten werden^[330].

Acylierungen, Carboxylierungen und Alkylierungen aktivierter Alkene werden durch Reaktion der intermediären Radikal anionen (59) mit den entsprechenden Elektrophilen E möglich (Tabelle 7).

Tabelle 7. Acylierung, Carboxylierung und Alkylierung kathodisch erzeugter Radikalanionen.

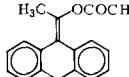
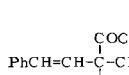
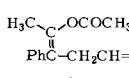
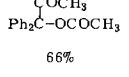
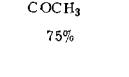
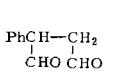
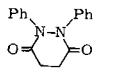
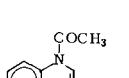
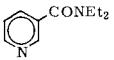
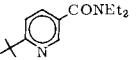
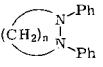
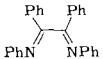
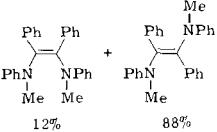
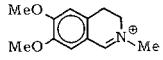
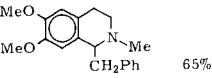
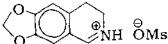
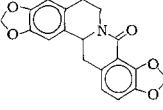
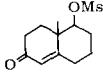
Substrat	Elektrophil	Produkt	Lit.
<i>Acylierung</i>			
Anthracen	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		[331]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ [a]	$\text{H}_3\text{C}\text{COCH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ 62%	[332]
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ [a]	$\text{H}_3\text{C}\text{CO}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ 64%	
2-Styrylpyridin	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		[333]
$\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		[333]
PhCOPh	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		[334]
$\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		[335]
α -Methylstyrol	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{PhCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$ 68% [c]	[336]
Styrol	$\text{Me}_2\text{N}-\text{CHO}$		[336]
Azobenzol	$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$		[337]
Chinoxalin	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		[338]
<i>Carboxylierung</i>			
Maleinsäuredimethylester	CO_2 , -1.84 V (2. Halbwelle), CH_3I	$[(\text{MeO}_2\text{C})_2\text{CH}_2-\text{CH}_2]$ 31%	[339]
Maleinsäuredimethylester	CO_2 , -1.65 V (1. Halbwelle), CH_3I		[340]

Tabelle 7. (Forts.)

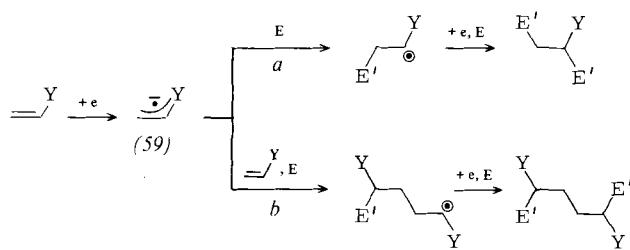
Substrat	Elektrophil	Produkt	Lit.
$[\text{MeO}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_2]\text{CH}_2$	$\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{I}$	 50%	[340]
$\text{PhCH}=\text{CHR}$ $\text{R}=\text{CN, COMe, CO}_2\text{Et}$	CO_2	$\text{PhCH}=\text{CH}_2\text{R}$ CO_2H 38-70%	[341]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	CO_2	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	[342]
$\text{PhCH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$	CO_2	$\text{Ph}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$	[343]
<i>Alkylierung</i>			
Naphthalin	$t\text{BuCl}$ $t\text{BuN}^+\text{Me}_3$	 und tert-Butyldihydroisomere 70%	[344, 349]
Pyren	$t\text{BuCl}$ $t\text{BuN}^+\text{Me}_3$	 52%	[345]
$\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	$\text{RBr, R}=\text{nBu, sBu, tBu, cC}_6\text{H}_{11}, \text{nC}_8\text{H}_{17}$	$\text{EtO}_2\text{CCHR}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ 22-45%	[346, 348]
$\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	$n\text{BuBr}$	$\text{PhCH}(\text{nBu})-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ 1.7%	[346]
		$\text{PhCH}_2-\text{C}(\text{nBu})\text{HCO}_2\text{Et}$ 28%	
<i>trans</i> - $\text{PhCH}=\text{CHCN}$	$t\text{BuBr}$	 29% 38%	[347a]
$\text{PhCO}-\text{CPh}=\text{CPh}$	Me_2SO_4	$\left[\text{PhC}(\text{OMe})=\text{CPh}-\text{CH}(\text{Ph})\right]_2$	[347b]
$\text{PhC}(\text{OMe})=\text{CPh}$	$t\text{BuCl}$	 47%	[347a]
$\text{PhCR}^1=\text{CHR}^2$ $\text{R}^1, \text{R}^2=\text{H, Me}$	CH_3I	$\text{PhCR}^1(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{R}^2)\text{CH}_3$ 33-45%	[348]
PhCOPh	$t\text{BuS}^+\text{Me}_2$	 34% 24%	[349]
$\text{PhCH}=\text{CHSO}_2\text{Me}$	$t\text{BuBr}$	 35% und tert-butylierte Spaltprodukte 31%	[351]
Cyclopropylmethylketon	Et_4NBr	2-Pentanon, 2-Pentanol, 3-Methyl-3-hexanol 70-75%	[350]
$\text{PhCH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	RBr $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph, CH}_2\text{CO}_2\text{Et,}$ $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CR}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$ 15-86%	[352]

Tabelle 7. (Forts.)

Substrat	Elektrophil	Produkt	Lit.
PhCH=NPPh	Br(CH ₂) ₄ Br	 59%	[353]
Chinolin	EtBr, nBuBr	1,2-Dihydro-1,2-dialkyl- und 1,4-Dihydro-1,4-dialkyl-Derivate	[354]
	tBuCl	 22%	[355]
PhN=NPPh	Br(CH ₂) _n Br	 n = 3: 62%; n = 4: 81%; n = 5: 58%; n = 6: 14%	[356a]
	CH ₃ Cl	 12% + 88%	[356b]
	PhCH ₂ Br	 65%	[356c]
<i>Alkylierung</i>			
		 85%	[356c]
		 74%	[356d]
PhCS ₂ R	RX	 [357b]	
CS ₂	CH ₃ I	 [357c]	
SO ₂	H ₂ C=CH-CH ₂ Br + CH ₃ Br	CH ₂ =CH-CH ₂ -SO ₂ Me 42%	[357a]
S	PhCH ₂ Cl	(PhCH ₂) ₂ S	[357b]

[a] Ähnlich mit (nPrCO)₂O und (iPrCO)₂O. [b] Analoge Umsetzungen mit Benzaldehyd und Acetophenon gelingen nicht. [c] Analoge Reduktion auch mit Lithium möglich. [d] Isoliert als Bismethoxim.

Das Radikal anion (59) reagiert in einem CEC-Schritt^[*] zu einem acylierten oder dicarboxylierten Monomer^[32, 33, 34] (Weg a); didecarboxylierte Dimere entstehen auf Weg b aus Verbindungen mit zweifach aktivierten Doppelbindungen oder durch Reduktion zweistufig reduzierbarer Olefine beim Potential der ersten Stufe^[342]. Ist das Reduktionspotential des Olefins kathodischer als das

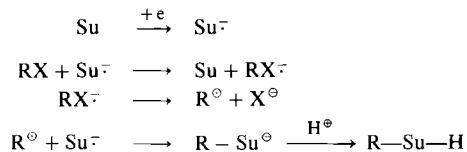


[*] Unter einem CEC-Schritt versteht man eine Reaktionsfolge mit chemischem, elektrochemischem und chemischem Schritt.

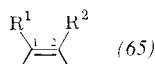
E ≈ RCOX, CO₂; Y = -C=O, -CO₂R, -Aryl

von CO_2 ($E_{1/2} = -2.3$ V), kann CO_2 zum Radikal anion reduziert werden und mit dem Olefin als Elektrophil reagieren. Mit CO_2 sind Dicarboxylierungen die Regel; Diacylierungen, z. B. Diformylierungen, sind die Ausnahme^[336]. Acylierungen lassen sich als Umpolungsreaktionen vom Typ d^3 klassifizieren^[11].

Die reduktive Alkylierung von Doppelbindungen mit Alkylhalogeniden oder Oniumsalzen verläuft zum Großteil über eine Elektronenübertragung in Lösung (SET = solution electron transfer)^[347a, 358].

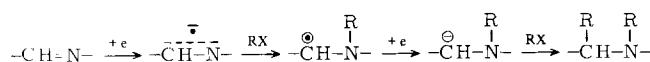


Das Substratradikal anion Su^- reduziert das Alkylhalogenid zu RX^- , das zum Alkyradikal dissoziiert, welches mit Su^- zum Alkylierungsprodukt kuppelt. Eine S_N2 -Substitution mit Su^- als Nucleophil lässt sich ausschließen, da mit den *tert*-Butylhalogeniden die besten Ausbeuten erhalten werden^[344] und bei gemischten Oniumsalzen mit einer *tert*-Butylgruppe nur diese übertragen wird^[349]. Aktivierte Doppelbindungen (65) mit $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$ oder



$\text{R}^1 = \text{Phenyl}$, $\text{R}^2 = \text{SO}_2\text{Me}$ werden selektiv an C1 alkyliert, während die Alkylierung bei $\text{R}^1 = \text{Phenyl}$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$ nur unspezifisch geschieht^[346, 347a, 351].

Schiff-Basen^[353] und Chinolin^[354] reagieren mit primären Halogeniden nach einem ECEC-Mechanismus.



Die reduktiven Alkylierungen verdienen vor allem präparatives Interesse zur *tert*-Alkylierung von Arenen und Alkenen sowie zur Herstellung α -alkylierter Aminosäuren und von Stickstoffheterocyclen.

Die reduktive Oligomerisierung von CO_2 ist zum Aufbau größerer Kohlenstoffeinheiten auch technisch von potentiellem Interesse und wurde deshalb häufiger bearbeitet. Bei der Reduktion in wäßrigem Elektrolyten entsteht Ameisensäure^[359]. Die Herstellung längerkettiger Hydroxycarbonsäuren^[360] ließ sich teils nicht reproduzieren^[359], teils wurden jedoch bei pH 10 an einer Quecksilberkathode 70% Äpfelsäure gewonnen^[361]. In teilaprotonischen Medien bilden sich Ameisen- und Oxalsäure oder durch Folgereduktion Glycol-, Glyoxyl-, Wein- und Äpfelsäure^[359, 362]. In aprotischen Medien entstehen bis zu 90% Oxalsäure^[359, 363].

4.2. Radikale als Zwischenstufe

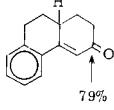
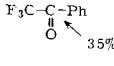
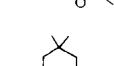
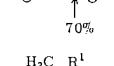
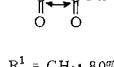
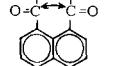
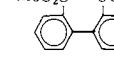
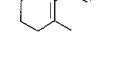
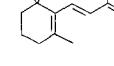
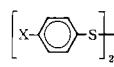
Aldehyde und Ketone lassen sich kathodisch zu Pinakolen hydrodimerisieren; in saurer Lösung sind dabei Hydroxyalkylradikale als Zwischenstufen wahrscheinlich^[364].

Während man mit aromatischen Carbonylverbindungen im allgemeinen gute Pinakolausbeuten erhält, sind sie mit aliphatischen nur mäßig, da hier die Reduktion zu Alkoholen und Kohlenwasserstoffen konkurriert. Die Pinakolbildung wird durch eine hohe Konzentration an Carbonylverbindung, ein saures Medium und durch Kathoden mit niedriger Wasserstoffüberspannung begünstigt^[365]. Ältere Arbeiten sind in^[366] besprochen. Tabelle 8 enthält neuere Befunde.

Tetrahydrophenanthrone (Tabelle 8, Nr. 1) kuppeln mehr oder minder bevorzugt zu (*R,R*)- und (*S,S*)-Diolen, was mit einer Adsorption der intermediären Radikale begründet wird (siehe auch^[211]). Während Ketone mit Heterosubstituenten in α -Stellung in wäßrig-saurem Medium keine Pinakole bilden, sondern den Heterosubstituenten abspalten, erhält man Pinakole in aprotischer (Acetonitril), neutraler oder schwach basischer Lösung (Tabelle 8, Nr. 2, 3). 1,3-Diketone reagieren intramolekular in aprotischem Medium^[372] und in schwach saurer, auch protonischer Lösung zu Cyclopropadiolen; günstig, aber nicht Voraussetzung, sind dafür zwei Alkylgruppen in 2-Stellung (Tabelle 8, Nr. 5). Als Zwischenstufe wird hier ein α -Hydroxycarbanion diskutiert, das sich nucleophil an die Carbonylgruppe addiert. 1,8-Dibenzoylnaphthalin (Tabelle 8, Nr. 6) bildet in saurem Medium stereoselektiv ein *cis*-Acenaphthendiol, was durch eine Wasserstoffbrückenbindung erklärt wird; die Entstehung des *trans*-Diols im basischen Milieu wird durch elektrostatische Abstoßung der intermediären Ketyle gedeutet. α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen hydrodimerisieren meist zu 1,6-Diketonen (Tabelle 7); wenn die Doppelbindung jedoch sterisch abgeschirmt ist, wie im β -Ionon oder Retinal, kuppeln sie zu 1,2-Diolen (Tabelle 8, Nr. 8a, 8b). Die Ausbeuten lassen sich durch Zugabe von Chrom(III)-Salzen^[376], die vermutlich als Komplexbildner wirken, noch besser aber durch Austausch des Coelektrolyten Essigsäure gegen die schwache CH-Säure Malonsäure-diethylester steigern^[377a]. Die von Baizer gefundene gekreuzte Hydrodimerisierung^[379] zwischen einer Carbonylverbindung und einem zweiten Elektrophil (Tabelle 8, Nr. 9–13b) verläuft in stark saurem Medium besonders günstig, in schwach saurem oder neutralem Elektrolyten vermindern sich die Ausbeuten. Als Bildungsweg wird die radikalische^[380] bzw. nucleophile Addition^[378a] von $\text{R}_2(\text{HO})\text{C}^\circ$ bzw. $\text{R}_2(\text{HO})\text{C}^\circ$ an das Elektrophil diskutiert. Unsymmetrische Pinakole lassen sich alternativ zur Elektrolyse zweier Ketone^[382c] durch Coelektrolyse von aromatischen Ketonen und Enolestern gewinnen (Tabelle 8, Nr. 14). Präparativ interessant und bemerkenswert stereoselektiv verläuft die Cyclisierung δ - oder ϵ -ungesättigter Ketone zu Cyclopentanolen bzw. -hexanolen mit *cis*-ständigen Alkylgruppen (Tabelle 8, Nr. 15). Als Bildungsweg wird ein radikalischer Angriff des Ketals auf die Doppelbindung angenommen. Entsprechend werden mit Alkinylketonen *exo*-Cycloalkenole gebildet (Tabelle 8, Nr. 16). Schiff-Basen hydrodimerisieren zu Diaminen oder reagieren gekreuzt mit Carbonylverbindungen zu (verkappten) α -Aminoalkoholen (Tabelle 8, Nr. 17–19).

Benzyl-, Allyl- und sogar Alkylbromide werden durch indirekte Elektrolyse mit Chrom(II)-chlorid^[385] oder Eisenpentandionat^[386] als Elektronenüberträger, vermutlich über Radikale als Zwischenstufe, dimerisiert. Geeignete Arylhalogenide lassen sich zu σ -Radikalen spalten, die

Tabelle 8. Kathodische Pinakolbildung von Carbonylverbindungen und analoge Reaktionen von Schiff-Basen an den durch Pfeile markierten Stellen sowie gekreuzte Hydromerisierung und Cyclisierungsreaktionen.

Nr.	Substrat (Dimerenausbeute)	Lit.
Pinakolbildung		
1		[367]
2		[368]
3		[369]
4		[370]
5		[371]
	$R^1 = CH_3: 80\%; R^1 = H: 80\%$	
6		[373]
7		[374]
8a		[375]
8b		[375, 377a]
8c		[377b]
	$X = OCH_3, CH_3, H, Cl, CH_3CO$	

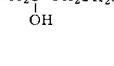
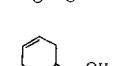
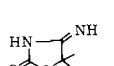
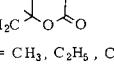
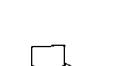
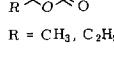
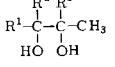
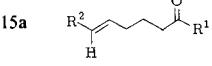
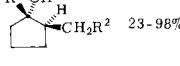
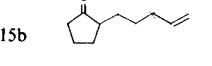
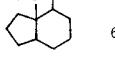
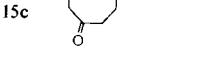
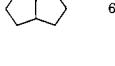
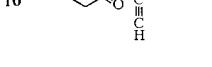
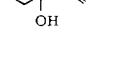
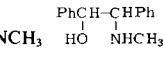
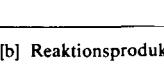
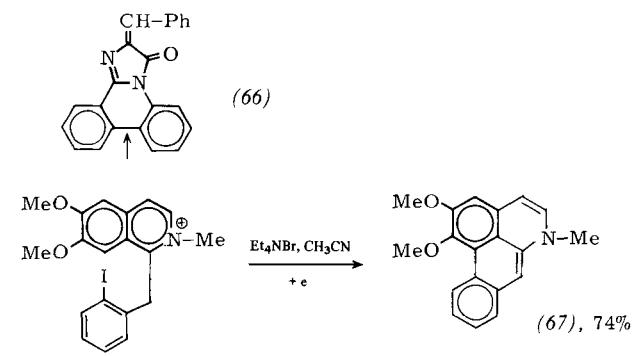
Nr.	Substrat	Produkt	Lit.
Gekreuzte Hydromerisierung			
9	$(CH_3)_2C=O, H_2C=CHCN$		[378]
10	$(CH_3)_2C=O, H_2C=CHCO_2H$		[378a]
11	$(CH_3)_2C=O, Pyridin$		[378a]
12	$(CH_3)_2C=O, H_2N-CO-NHCN$		[378a]
13a	$H_3CCO-CH_2R, H_2C=CHCO_2Et$ $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_5H_{11}$		[381a, 378b]
13b	$RCHO, H_2C=CHCO_2Me$ $R = CH_3, C_2H_5$		[381b]

Tabelle 8.

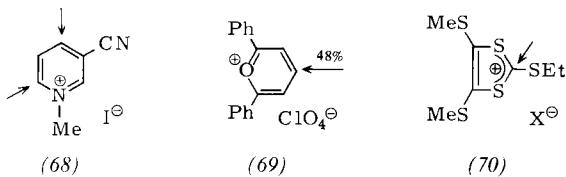
Nr.	Substrat	Produkt	Lit.
14	$R^1R^2C=O, CH_2=CR^3OCOCH_3$ $R^1 = Ph, R^2 = R^3 = H, CH_3, Ph, Furyl, Pyridyl$		[382a]
Cyclisierung			
15a			[382b]
15b			[382b]
15c			[382b]
16			[382c]
Schiff-Basen			
17	$PhCH=N-cC_6H_11$		[383]
18	$PhCHO$		[383]
19	$(CH_3)_2C=O$		[384]

[a] Intramolekulare Reaktion. [b] Reaktionsprodukt 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-diol.

durch intramolekulare Aryladdition zu Azaphenanthrenen (66)^[387a] oder zu Aporphinen (67)^[387b] cyclisieren. Die letztere Synthese ist der bisher kürzeste Zugang zu dieser biologisch aktiven Verbindungsklasse.



Kationen werden kathodisch zu Radikalen reduziert, die anschließend dimerisieren. So entstehen aus dem Nicotinamid-Modell (68) vier stereoisomere Hydrodimere^[388], aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat (69) wird das entsprechende substituierte Bipyrryl erhalten^[389], Tropyliumtetrafluoroborat ergibt quantitativ 7,7-Bitropylyl^[390], und das Sulfoniumsalz (70) lässt sich zu einer Tetrathiafulvalen-Vorstufe^[391] kuppln. Diazoniumsalze von 2-Aminophenylzimtsäuren werden unter Stickstoffabspaltung zu Radik-

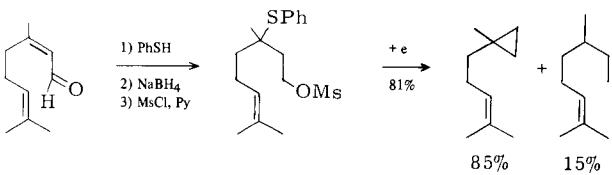


kalen reduziert, die mit besserer Ausbeute (> 90%) als bei der alternativen Pschorr-Reaktion zu Phenanthren-Derivaten cyclisieren^[392a]. Benzyl-, Cinnamyl- und Polyenylreste in Phosphoniumsalzen lassen sich in 6–56% Ausbeute dimersisieren^[392b].

4.3. Carbanionen als Zwischenstufe

Carbanionen werden meist durch kathodische Spaltung von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen gewonnen und zur Herstellung kleiner Ringe (durch intramolekulare Substitution), für Additionen an Carbonylverbindungen und aktivierte Doppelbindungen sowie als Basen für Deprotonierungen verwendet.

Kathodische 1,3-Eliminierungen haben sich mehrfach für die Herstellung von Cyclopropanen bewährt^[393]. Nach diesem Prinzip lassen sich auch α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen in Cyclopropane umwandeln, wenn man sie zuvor durch Thiophenol-Addition, Reduktion der Carbonylgruppe und Mesylierung modifiziert^[394].

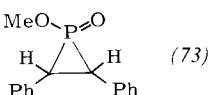


Durch eine 1,3-Eliminierung sollte aus 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon Tetramethylcyclopropanon (72) zugänglich sein. In Acetonitril/Ethanol entstand trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen und Afbangreagentien ein komplexes Produktgemisch, das auf das intermediäre Zwitterion (71) zurückgeführt wurde^[395]. Im Gegensatz dazu ließ sich ausgehend vom gleichen Dibromid in Methanol das Methylhalbacetal von (72) fast quantitativ gewinnen^[396]. Die unterschiedlichen Ergebnisse hat man mit einer lösungsmittelabhängigen Lage des Gleichgewichts (71) \rightleftharpoons (72) gedeutet.

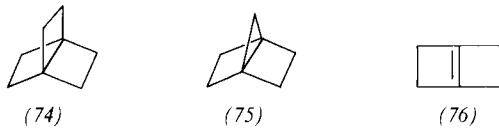


Das cyclische Phosphinat (73) wird als Zwischenstufe bei der Reduktion des entsprechenden α,α' -Dihalogenphosphinats zu *cis*- und *trans*-Stilben angenommen^[397].

Zum Mechanismus der 1,3-Eliminierung sind die Befunde kontrovers. Während 1,3-Dihalogenide stärker anodische Reduktionspotentiale als Monohalogenide erfordern – was auf einen Synchronmechanismus hinweist^[398a]



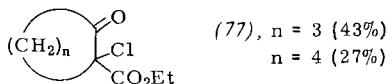
- stützt die Stereochemie der Cyclopropanbildung einen zweistufigen Weg über ein Carbanion und eine S_N2-Substitution^[398b]. Für die Cyclisierung von *endo,endo*-2,6-Dibromnorbornan zum Nortricyclen, bei dem eine S_N2-Substitution sterisch nicht möglich ist, wird ein Diradikal als Zwischenstufe vorgeschlagen^[399]. Durch 1,n-Eliminierung wurden einige gespannte, reaktive Kohlenwasserstoffe hergestellt. Zwar glückte die Synthese von [2.2.1]Propellan (75) noch nicht^[400], doch ließ sich [2.2.2]Propellan (74) (allerdings nur in 12% Ausbeute) aus 1,4-Dibrombicyclo[2.2.2]octan gewinnen^[401]. Durch Elektrolyse von 1-Brom-4-chlorbicyclo[2.2.0]hexan erzeugtes [2.2.0]Bicyclohexen (76) wurde als Cyclopentadienaddukt abgefangen^[402].



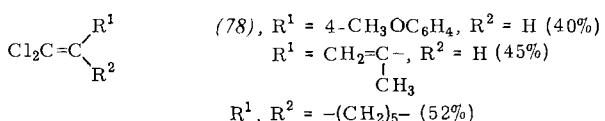
Eine 1,4- und eine nachfolgende 1,2-Eliminierung an o-Xylylideneacetophenon führt zu Benzocyclobutadien, das als Diels-Alder-Dimer isoliert wird^[403]. Cyclische Dicarbonsäurediester sind in befriedigenden bis guten Ausbeuten aus 2,(n – 1)-Dibromdisäurediestern zugänglich: n = 3 (74%), 4 (32%), 5 (52%), 6 (60%), 7 (20%)^[404]. Aus Trimethylchlorsilan lässt sich, vermutlich über eine 2e-Reduktion zum Silicium-Anion, Hexamethyldisilan gewinnen^[405]. Durch reduktive 1,1-Eliminierung und α -Eliminierung mit kathodisch erzeugter Base werden aus Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tribromfluormethan und Alkenen Dichlorcyclopropane^[406] und Bromfluorcyclopropane^[407] in Stromausbeuten bis 80% zugänglich, was gegenüber den ursprünglichen Ausbeuten von nur 8%^[408a] eine erhebliche Verbesserung bedeutet. An 1,1-Diaryl-2,2-dihalogenethylenen lässt sich kathodisch eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung auslösen, durch welche 1,2-Diarylacetylene in 85–92% Ausbeute erhalten werden^[408b]. Tosyl^[409] und Alkoxycarbonylnitrene^[410] sind kathodisch aus den entsprechenden Dichlorvorstufen zugänglich und können als Insertionsprodukte mit Dioxan in 2–32% Ausbeute abgefangen werden.

Kathodisch aus Halogeniden erzeugte Carbanionen wurden mit Carbonylverbindungen, aktivierten Doppelbindungen oder anderen Elektrophilen umgesetzt. Allylhalogenide bilden mit Aceton isomere Homoallylalkohole, wobei die Produktverteilung geringfügig vom Elektrodenmaterial abhängt^[411]. Tetrachlorkohlenstoff und 1,1,1-Trichlorethan ergeben mit Aldehyden und Ketonen 2,2,2-Trichlorethyl^[412a, 418b] und 2,2-Dichlorpropylalkohole^[412b], die Ausbeuten werden durch Zugabe von Magnesiumperchlorat zum Teil erheblich gesteigert^[413]. Mit Trichloressigsäure-ethylester und cyclischen Ketonen entstehen unter Ringerweiterung die β -Ketoester (77)^[412a]. Durch Reduktion von Trichlormethyl- bzw. Dichlorethoxycarbonylmethyl-phosphonaten in Gegenwart von Carbonylverbindungen sind die in einer Wittig-Horner-Reaktion ohne Verwendung von Base die Dichlorolefine (78) bzw. α -Chloracrylester herstellbar^[414].

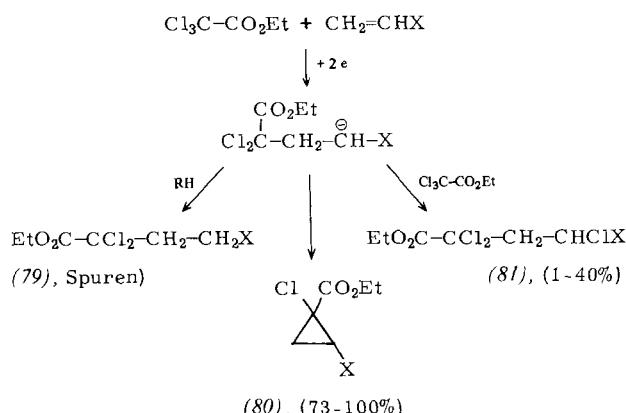
β -Halogenester^[415] und α, β -ungesättigte Ester^[416] lassen sich kathodisch in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid in befriedigenden bis guten Ausbeuten an Aldehyde und Ke-



(77), $n = 3$ (43%)
 $n = 4$ (27%)



tone zu γ -Lactonen anlagern. Benzylchloride werden mit Säurechloriden zu Benzylketonen acyliert^[417]. Trichloressigsäure-ethylester addiert sich kathodisch an aktivierte Doppelbindungen; dabei bilden sich neben dem Addukt (79) durch intramolekulare Substitution der Cyclopropancarbonsäureester (80) und durch nucleophilen Angriff am Edukt der trichlorierte Ester (81)^[418a].



Beim Dichloressigsäure-ethylester initiiert die Elektrolyse eine Kettenaddition^[418a], ein Prinzip, das später auch auf die Addition von Chloroform an Carbonylverbindungen angewendet wurde^[418b]. Acrylester werden durch Alkylborane in ungeteilter Zelle in sehr guten Ausbeuten alkyliert^[419a]. Es wird angenommen, daß die Borane mit Iod, das anodisch aus dem Leitsalz Natriumiodid entsteht, zu Alkyliodiden reagieren, die sich kathodisch an den aktivierte Ester anlagern. Katalysiert durch Vitamin B₁₂ lassen sich Brommethylencyclohexenone in guter Ausbeute kathodisch cyclisieren^[419b].

Während Dichlormethan mit Dialkylboranen reduktiv in guter Ausbeute Dialkylmethane liefert^[420], ist die entsprechende Reaktion von Benzylidenchlorid und CO₂ zu Mandelsäure nur wenig ergiebig^[421].

Mit kathodisch erzeugten Basen konnten präparativ interessante nucleophile Substitutionen, Eliminierungen und Additionen erreicht werden. Beispielsweise wurden Nitroaliphate^[422], Nitrite^[423] und endständige Alkine^[424a] mit Trialkylboranen in ungeteilter Zelle alkyliert. Man diskutiert wie oben, daß die Alkylborane mit anodisch erzeugtem Iod Alkyliodide bilden und die kathodisch anionisierten CH-Säuren alkylieren. Die Reduktion in Gegenwart von Alkylhalogeniden führt zu den entsprechenden Produkten^[424b]. Das Cyanmethanid-Ion reagiert mit Benzaldehyd und Phenylketonen zu phenylierten Propio- und Glutaronitrilen^[425]. Analog setzen sich Ester und Amide^[426] um. Während Allylphosphoniumsalze durch direkte Reduktion vorwiegend gespalten werden, lassen sie sich mit einer kathodisch erzeugten Base, etwa dem Radikal anion

von 9-(Dicyanvinyliden)fluoren, zu Yliden deprotonieren und mit Carbonylverbindungen zu Polyenen umsetzen^[376a]. 2,2'-Di-*tert*-butylazobenzol und Ethylenetetracarbonsäure-tetrabutylester sind günstige Probasen, die, kathodisch zu Dianionen reduziert, schwache CH-Säuren deprotonieren. So konnten in Gegenwart dieser Probasen Phenyllessigsäure-ethylester und 9-Phenylfluoren mit CO₂ in hoher Ausbeute carboxyliert werden. Die Dianionen sind durch sterische Hinderung (*tert*- und *n*-Butylgruppen) gegen den Angriff des Elektrophils weitgehend geschützt; die protonierten Basen können durch Luftoxidation oder anodisch zur Probase regeneriert werden^[427]. Mit obigen Probasen wurde beispielsweise Diglycolsäure-*N*-methylimid in 85-88% Ausbeute zur *O*-Carboxymethyltartronsäure, einem potentiellen Detergents, carboxyliert^[428].

5. Schlußbetrachtung

Elektrochemische Methoden zur CC-Verknüpfung haben gegenüber klassischen chemischen Methoden einige deutliche Vorteile. Die Reaktivität eines Synthesebausteines lässt sich ohne Umwandlung der funktionellen Gruppen allein durch Elektronenübertragung ändern, was Reaktionsstufen einspart. Polifunktionelle Verbindungen können potentialselektiv umgesetzt werden. Der Reaktionsmaßstab lässt sich meist problemlos vergrößern. Diesen Vorteilen stehen Nachteile gegenüber, die bei der Syntheseplanung zu berücksichtigen sind. Bei der Elektrolyse reagiert das Substrat häufig mit seinem umgepolten Folgeprodukt, so daß selektive Kupplungen zu unsymmetrischen Verbindungen erschwert werden. Die notwendige Leitfähigkeit erfordert polare Solventien, deren Protonenaktivität, Elektrophilie und Nucleophilie bei reaktiven anionischen oder kationischen Zwischenstufen zu Störungen führen kann. Umsetzungen bei tiefen Temperaturen, die besonders bei Reaktionen mit Organometall-Verbindungen bemerkenswert selektiv verlaufen, lassen sich bei präparativen Elektrolysen meist nur bis -50°C durchführen. Kurze Reaktionszeiten und damit verminderte nichtelektrochemische Konkurrenzreaktionen sind in neuen Zelltypen prinzipiell möglich; gleichermaßen lässt sich die Passivierung wirksam unterdrücken. Die praktische Lösung im Einzelfall kann aber auch hier Probleme aufwerfen.

Die hier zitierten eigenen Arbeiten waren nur durch engagierte Mitarbeiter und die wirksame Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der chemischen Industrie und die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen möglich. Ihnen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Eingegangen am 29. Juni 1981 [A 388]

- [1] Zur chemischen Umpolung: D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979); zur elektrochemischen Umpolung: H. Schäfer: 25 Jahre Fonds der chemischen Industrie 1950-1975, Verband der chemischen Industrie, Frankfurt 1975, S. 73; Habilitationsarbeit, Göttingen 1970.
- [2] M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc. 111, 215 (1964).
- [3] F. Beck, Angew. Chem. 84, 798 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 760 (1972).
- [4] R. Engels, H. J. Schäfer, E. Steckhan, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 204.
- [5] A. J. Fry, M. Mitnick, R. A. Reed, J. Org. Chem. 35, 1232 (1970).

- [6] H. Schäfer, A. Al Azrak, *Chem. Ber.* **105**, 2398 (1972).
- [7] C. J. Brockmann: *Electro-organic Chemistry*, Wiley, New York 1926.
- [8] F. Fichter, *Organische Elektrochemie in K. F. Bonhoeffer: Die Chemische Reaktion*, Band VI, Theodor Steinkopff, Leipzig 1942.
- [9] S. Swann, Jr. in A. Weissberger: *Technique of Organic Chemistry*, Band 2, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1956, S. 385.
- [10] M. J. Allen: *Organic Electrode Processes*, Reinhold, New York 1958.
- [11] C. K. Mann, K. K. Barnes: *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Dekker, New York 1970.
- [12] L. Eberson, H. Schäfer, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)* **21**, 1 (1971).
- [13] E. Yeager, A. J. Salkind: *Techniques in Electrochemistry*, Wiley, New York 1972.
- [14] A. P. Tomilov, S. G. Mairanovskii, M. Y. Fioshin, V. A. Sirnov: *The Electrochemistry of Organic Compounds*, Halsted Press, New York 1972.
- [15] A. J. Fry: *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper and Row, New York 1972.
- [16] M. M. Baizer: *Organic Electrochemistry*, Dekker, New York 1973.
- [17] F. Beck: *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [18] N. L. Weinberg: *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part I, II in *Techniques of Chemistry*, Vol. 5, Wiley-Interscience, New York 1974.
- [19] M. Risi, F. H. Covitz: *Introduction to Organic Electrochemistry*, Dekker, New York 1974.
- [20] S. D. Ross, M. Finkelstein, E. J. Rudd: *Anodic Oxidation*, Academic Press, New York 1975.
- [21] S. Wawzonek, *Science* **155**, 39 (1967).
- [22] M. M. Baizer, *Naturwissenschaften* **56**, 405 (1969).
- [23] P. E. Iversen, *Chem. Unserer Zeit* **5**, 178 (1971).
- [24] F. Beck, *Chem. Ing. Tech.* **42**, 153 (1970).
- [25] L. Eberson, N. L. Weinberg, *Chem. Eng. News* **49**, 3, S. 40 (1971).
- [26] F. Beck, *Metallooberfläche* *Angew. Elektrochem.* **26**, 214 (1972).
- [27] J. H. P. Utley, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 230.
- [28] G. Popp, *Eastman Org. Chem. Bull.* **45**, (3), 1 (1973).
- [29] K. A. Korinek, *Chem. Ind. (London)* **1976**, 931.
- [30] F. Müller in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Band 4, Teil 2, Thieme, Stuttgart 1955.
- [31] N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.* **68**, 449 (1968).
- [32] S. Wawzonek, *Synthesis* **1971**, 285.
- [33] J. Chang, R. F. Large, G. Popp in A. Weissberger, B. Rossiter: *Physical Methods of Chemistry*, Vol. I, Part II B, Wiley, New York 1971.
- [34] a) L. Eberson, K. Nyberg, *Tetrahedron* **32**, 2185 (1976); b) L. Eberson in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods* 1980, Salle und Sauerländer, Frankfurt/M. 1980; c) M. Y. Fioshin, *Sov. Electrochem.* **13**, 1 (1977).
- [35] *Electrochemistry, A Specialist Periodical Report*, The Chemical Society, London.
- [36] a) *Annu. Rep. Prog. Chem.*, Sect. B, The Chemical Society, London; b) S. Swann, Jr., R. Alkire: *Bibliography of Electroorganic Syntheses 1801-1975*, The Electrochemical Society, Princeton 1980.
- [37] L. Eberson in S. Patai: *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, Wiley-Interscience, New York 1969, Kap. 2.
- [38] H. Lund in S. Patai: *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Wiley-Interscience, New York 1970, Kap. 11.
- [39] H. Lund, *Adv. Heterocycl. Chem.* **12**, 213 (1970).
- [40] H. Lund in S. Patai: *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Vol. 1, Wiley, London 1971, Kap. 5.
- [41] J. H. P. Utley, R. Lines in S. Patai: *The Chemistry of the Carbon-Carbon-Triple Bond*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1978, Kap. 17.
- [42] A. J. Fry in S. Patai: *The Chemistry of the Diazo- and Diazonium group*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1978, Kap. 10.
- [43] J. Casanova, L. Eberson in S. Patai: *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Vol. 2, Wiley, New York 1973, Kap. 15.
- [44] J. Q. Chambers in S. Patai: *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, Part 2, Wiley, New York 1974, Kap. 14.
- [45] F. G. Thomas, K. G. Boto in S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Vol. 1, Wiley, New York 1975, Kap. 12.
- [46] H. Lund in S. Patai: *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Wiley, New York 1975, Kap. 5.
- [47] A. J. Fry, R. G. Reed in S. Patai: *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Vol. 1, Wiley, New York 1977, Kap. 5.
- [48] O. Hammerich, V. D. Parker in S. Patai: *The Chemistry of Cyanates and Their Thioderivatives*, Vol. 1, Wiley, New York 1977, Kap. 9.
- [49] A. J. Bard, H. Lund: *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 11-13, Dekker, New York 1978, 1979.
- [50] L. Underwood, R. W. Burnett, *Electroanal. Chem.* **6**, 1 (1973).
- [51] J. M. Bobbitt, *Heterocycles* **1**, 181 (1973).
- [52] H. J. Schäfer, *Chem. Weekbl.* **1977**, 536.
- [53] a) G. E. Svidkovskaya, S. A. Voitkevich, *Russ. Chem. Rev.* **29**, 161 (1960); b) B. C. L. Weedon, *Adv. Org. Chem.* **1**, 1 (1963).
- [54] A. P. Tomilov, *Russ. Chem. Rev.* **30**, 639 (1961).
- [55] K. Sasaki, W. J. Newby, *J. Electroanal. Chem.* **20**, 137 (1969).
- [56] F. D. Popp, H. P. Schultz, *Chem. Rev.* **62**, 19 (1962).
- [57] M. M. Baizer, J. D. Anderson, J. H. Wagenknecht, M. R. Ort, J. P. Petrovich, *Electrochim. Acta* **12**, 1377 (1967).
- [58] O. R. Brown, J. A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.* **21**, 387 (1969).
- [59] J. D. Anderson, J. P. Petrovich, M. M. Baizer, *Adv. Org. Chem.* **6**, 257 (1969).
- [60] G. J. Hoytink, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **7**, 221 (1970).
- [61] M. M. Baizer, J. P. Petrovich, *Prog. Phys. Org. Chem.* **7**, 189 (1970).
- [62] F. Beck, *Angew. Chem.* **84**, 798 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 760 (1972).
- [63] Ph. J. Elving, *Can. J. Chem.* **55**, 3392 (1977).
- [64] A. P. Tomilov, M. Y. Fioshin, *Russ. Chem. Rev.* **32**, 30 (1962).
- [65] R. N. Adams, *Acc. Chem. Res.* **2**, 175 (1969).
- [66] L. L. Miller, *J. Chem. Educ.* **48**, 168 (1971).
- [67] N. L. Holy, J. D. Marcum, *Angew. Chem.* **83**, 132 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 115 (1971).
- [68] M. Fleischmann, D. Pletcher, *Adv. Phys. Org. Chem.* **10**, 155 (1973).
- [69] L. Eberson, K. Nyberg, *Adv. Phys. Org. Chem.* **12**, 2 (1976).
- [70] A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 156 (1976).
- [71] D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Jr.: *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York 1974.
- [72] Siehe [18], Part I, S. 21.
- [73] Siehe [17], S. 94.
- [74] Siehe [18], Part I, S. 14.
- [75] Siehe [17], S. 97.
- [76] O. Vohler, P. L. Reiser, R. Martina, D. Overhoff, *Angew. Chem.* **82**, 401 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 414 (1970); L. Dunsch, *Z. Chem.* **14**, 463 (1974).
- [77] R. N. Adams, *Anal. Chem.* **30**, 1576 (1958).
- [78] R. Huß, D. W. Wabner, *Metallooberfläche* *Angew. Elektrochem.* **28**, 305 (1974).
- [79] D. W. Wabner, H. P. Fritz, D. Missol, R. Huß, F. Hindelang, *Z. Naturforsch.* **B31**, 39 (1976).
- [80] J. P. Carr, N. A. Hampson, *Chem. Rev.* **72**, 679 (1972).
- [81] D. Bergner, H. Hund, H. Schaefer, *Chem. Ing. Tech.* **47**, 136 (1975).
- [82] O. De Nora, *Chem. Ing. Tech.* **42**, 222 (1970).
- [83] K. R. Koziol, K. H. Sieberer, H. C. Rathjen, J. B. Zenk, E. F. Wenk, *Chem. Ing. Tech.* **49**, 288 (1977).
- [84] L. D. Burke, O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.* **101**, 351 (1979).
- [85] R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **13**, 135 (1980).
- [86] a) D. C. S. Tse, Th. Kuwana, G. P. Roger, *J. Electroanal. Chem.* **98**, 345 (1979); b) N. Oyama, K. B. Jap, F. Anson, *ibid.* **100**, 233 (1979).
- [87] Y. Umezawa, T. Yamamura, *J. Electroanal. Chem.* **95**, 113 (1979).
- [88] A. Merz, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3222 (1978); A. F. Diaz, W. Y. Lee, A. Logan, D. C. Green, *J. Electroanal. Chem.* **108**, 377 (1980); N. Oyama, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 740 (1979).
- [89] K. Itaya, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **50**, 1487 (1978); M. S. Wrighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, M. C. Palazzotto, *J. Electroanal. Chem.* **87**, 429 (1978).
- [90] D. F. Smith, K. Willman, K. Kuo, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **95**, 217 (1979).
- [91] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3549 (1975).
- [92] B. E. Firth, L. L. Miller, M. Mitani, T. Rogers, J. Lennox, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8271 (1976).
- [93] B. E. Firth, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8272 (1976).
- [94] L. Horner, W. Brich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1354.
- [95] N. Oyama, A. P. Brown, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **87**, 435 (1978).
- [96] T. Matsue, M. Fujihira, T. Osa, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 500 (1979); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 3692 (1979).
- [97] R. Breslow, P. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3085 (1969); R. Breslow, H. Kohn, B. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1645.
- [98] Siehe [17], S. 104.
- [99] Siehe [18], Part I, S. 25.
- [100] Siehe [71], S. 167.
- [101] Ch. K. Mann, *Electroanal. Chem.* **3**, 57 (1969).
- [102] H. O. House, E. Feng, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **36**, 2371 (1971).
- [103] Eine ausführlichere Zusammenstellung findet sich in [69], S. 42.
- [104] S. Andreades, W. E. Zahnow, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4181 (1969).
- [105] D. Coutagne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 1940.
- [106] J. Perichon, R. Buvet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1279.
- [107] G. Cauquis, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 302.
- [108] O. Hammerich, V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **18**, 537 (1973).
- [109] A. Ronlan, K. Beechgard, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **27**, 2375 (1973).
- [110] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 323 (1979); D. Bauer, J. Beck, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 323, 940 (1971).
- [111] J. Verastegui, G. Durand, B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.* **54**, 269 (1974).
- [112] J. J. Cabon, M. Lher, M. LeDemeze, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1020.
- [113] J. F. Cottee, *Pure Appl. Chem.* **49**, 219 (1977).
- [114] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2316 (1979); P. C. Lacleze, J. E. Dubois, M. Delamar, *J. Electroanal. Chem.* **102**, 135 (1979).
- [115] R. Lines, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **B31**, 369 (1977).

- [116] *J. Vartires, W. H. Smith, A. J. Bard*, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *894*; *W. H. Smith, A. J. Bard*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, *5203*, *6491* (1975); *J. Electroanal. Chem.* **76**, *19* (1977); *E. M. Abbot, A. J. Bellamy*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1978**, *254*.
- [117] *O. Sock, P. Lemoine, M. Gross*, *Electrochim. Acta* **25**, *1025* (1980).
- [118] *R. Lines, B. S. Jensen, V. D. Parker*, *Acta Chem. Scand. B* **32**, *510* (1978); *J. Heinze*, Universität Freiburg, persönliche Mitteilung; *H. Kiesel*, *IX. Scand. Meet.*, Sandbjerg *18*–*22*. Juni 1981.
- [119] *R. N. Gourley, J. Grimshaw, P. G. Millar*, *J. Chem. Soc. C* **1970**, *2318*.
- [120] *M. Jubault, E. Raoult, D. Peltier*, *Electrochim. Acta* **19**, *865* (1974).
- [121] *J. Kopilov, E. Kariu, L. L. Miller*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, *3450* (1977).
- [122] *J. Hermolin, J. Kopilov, E. Gileadi*, *J. Electroanal. Chem.* **71**, *245* (1976).
- [123] *L. Horner, D. Degner*, *Electrochim. Acta* **19**, *611* (1974); *L. Horner, W. Brich*, *Chem. Ber.* **111**, *574* (1978); *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, *710*.
- [124] *L. Horner, D. Skaletz*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, *1365*.
- [125] *W. J. M. van Tilborg, C. J. Smit*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **97**, *89* (1978).
- [126] *D. Seebach, H. A. Oei, H. Daum*, *Chem. Ber.* **110**, *2316* (1977).
- [127] Einige Hersteller und Verkäufer von Potentiostaten sind: AMEL, Via Bolzano, 30, I-20127 Milano (Italien); G. Bank Elektronik (Wenking), Werner-v.-Siemens-Straße 3, D-3400 Göttingen; Ergotron AG, Enzianstraße 483, CH-5212 Hausen b. Brugg (Schweiz); Heinzinger, Regel- und Meßtechnik, Happinger Straße 71, D-8200 Rosenheim; A. Jaissle (Hersteller), Elektronik-Labor, Spitalhaldenweg 4, D-7050 Waiblingen; EG & G Instruments GmbH, Hohenlindener Straße 12, D-8000 München 80; Tacussel Electronique Solea, 72 rue d'Alsace, F-69100 Villeurbanne (Frankreich).
- [128] Siehe [17], S. 103.
- [129] Siehe [71], S. 34.
- [130] Siehe [16], S. 202.
- [131] Siehe [17], S. 110.
- [132] Siehe [16], S. 195.
- [133] Siehe [18], Part I, S. 38.
- [134] *C. Jackson, B. A. Cooke, B. J. Woodhall* in *A. T. Kuhn*: *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, Amsterdam 1971, Kap. 15.
- [135] Siehe [16], S. 169.
- [136] Siehe [17], S. 116.
- [137] Siehe [18], Part I, S. 58.
- [138] Siehe [71], S. 117.
- [139] *M. Fleischmann, R. E. W. Jansson*, *Chem. Weekbl.* **1977**, *539*.
- [140] *C. D. Schmulbach, T. V. Oommen*, *Anal. Chem.* **45**, *820* (1973).
- [141] a) *R. E. W. Jansson, R. J. Marshall, J. E. Rizzo*, *J. Appl. Electrochem.* **8**, *281*, *287* (1978); *R. E. W. Jansson*, *Electrochim. Acta* **23**, *1345* (1978); *A. B. Ferreira, R. E. W. Jansson*, *Trans. Inst. Chem. Eng.* **57**, *262* (1979); *R. E. W. Jansson, N. R. Tomov*, *Electrochim. Acta* **25**, *497* (1980); b) *J. Haufe, F. Beck*, *Chem. Ing. Tech.* **42**, *170* (1970); c) *W. Eissenbach*, *ibid.* **46**, *965* (1974); *M. Farvoque, T. Z. Fahidy*, *Electrochim. Acta* **24**, *547* (1979).
- [142] *F. Goodridge, C. J. H. King, A. R. Wright*, *Electrochim. Acta* **22**, *347*, *1087* (1977).
- [143] *R. P. Van Duyne, C. N. Reiley*, *Anal. Chem.* **44**, *142*, *153*, *158* (1972).
- [144] *J. B. Goldberg, A. J. Bard*, *J. Phys. Chem.* **75**, *3281* (1971); *R. I. Deming, A. L. Allred, A. R. Dahl, A. W. Herlinger, M. O. Kestner*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, *4132* (1976).
- [145] *N. Winograd, Th. Kuwana*, *Electroanal. Chem.* **7**, *1* (1974).
- [146] *F. Beck*, *Pure Appl. Chem. Spec. Suppl. XXIV IUPAC Congr.* **5**, *111* (1974).
- [147] *H. G. Thomas*, *Chem. Ber.* **108**, *967* (1975).
- [148] *L. Eberson, K. Nyberg, H. Sternerup*, *Chem. Scr.* **1973**, *12*; *L. Cedheim, L. Eberson, B. Helgåe, K. Nyberg, R. Servin, H. Sternerup*, *Acta Chem. Scand. B* **29**, *617* (1975).
- [149] *L. Eberson, H. Hlavaty, L. Jönsson, K. Nyberg, R. Servin, H. Sternerup, L. G. Wistrand*, *Acta Chem. Scand. B* **33**, *113* (1979).
- [150] *P. M. Robertson, F. Schwager, N. Ibl*, *J. Electroanal. Chem.* **65**, *883* (1975); *P. M. Robertson, Ph. Cettou, D. Matic, F. Schwager, A. Stork, N. Ibl*, *AICh Symp. Ser. No. 185*, *Vol. 75*, *115* (1979).
- [151] a) *L. Horner, H. Hönl*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, *2058*; b) *L. Horner, J. Röder*, *ibid.* **1977**, *2067*; c) *L. Horner, W. Brich*, *ibid.* **1977**, *1354*.
- [152] *G. Cauquis, B. Haemmerlé*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *2000*.
- [153] a) *W. H. Smith, A. J. Bard*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, *5203* (1975); b) *O. Manoušek, J. Volke, J. Hlavaty*, *Electrochim. Acta* **25**, *515* (1980). – Kommerziell: Ergotron AG, Enzianstraße 483, CH-5212 Hausen b. Brugg (Schweiz); Swedish National Development Co., Dept. of Energy and Environmental Technology, Box 34, S-18400 Åkersberga (Sweden).
- [154] Siehe [49], Vol. 11, S. 6.
- [155] Siehe [49], Vol. 11, S. 18.
- [156] Siehe [49], Vol. 11, S. 105.
- [157] Siehe [49], Vol. 14, Kap. 1.
- [158] Siehe [49], Vol. 11, Kap. 2.
- [159] *H. Baltes, E. Steckhan, H. J. Schäfer*, *Chem. Ber.* **111**, *1294* (1978).
- [160] *M. Klehr*, Dissertation, Universität Münster 1976.
- [161] *L. L. Miller, G. D. Nordblom, E. A. Mayeda*, *J. Org. Chem.* **37**, *916* (1972).
- [162] *A. Weissberger, B. Rossiter*: *Physical Methods of Chemistry, Electrochemical Methods*, IIa, b, Wiley, New York 1971.
- [163] *R. N. Adams*: *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Dekker, New York 1969.
- [164] Siehe [16], Kap. 1, 2.
- [165] Siehe [18], Part I, Kap. 3.
- [166] Siehe [15], Kap. 3.
- [167] Siehe [17], Kap. 2.
- [168] Siehe [71], Kap. 6–8.
- [169] *H. H. Bauer*: *Electrodics*, Thieme, Stuttgart 1972.
- [170] *L. Meites*: *Polarographic Techniques*, Wiley-Interscience, New York 1965.
- [171] *K. J. Vetter*: *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin 1961.
- [172] *D. B. MacDonald*: *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York 1977.
- [173] *Ch. L. Perrin*, *Prog. Phys. Org. Chem.* **3**, *165* (1965).
- [174] *J. Heitbaum, W. Vielstich*, *Angew. Chem.* **86**, *756* (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, *683* (1974).
- [175] *D. Pletcher*, *Chem. Soc. Rev.* **4**, *471* (1975).
- [176] *D. H. Evans*, *Acc. Chem. Res.* **10**, *313* (1977).
- [177] *A. J. Bard, K. S. V. Santhanam*, *Electroanal. Chem.* **4**, *215* (1970); *V. D. Parker*, *Acta Chem. Scand.* **24**, *2768* (1970).
- [178] *P. Zuman*: *The Elucidation of Organic Electrode Processes*, Academic Press, New York 1969.
- [179] Siehe [163], S. 124; *J. E. B. Randles*, *Trans. Faraday Soc.* **44**, *327* (1948); *A. Sevcik*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **13**, *349* (1948).
- [180] Siehe [163], S. 80; *B. Levich*, *Acta Physicochim. URSS* **17**, *257* (1942).
- [181] Siehe [17], S. 77.
- [182] *E. R. Brown, R. F. Large* in [162], IIa, S. 465; *B. Speiser*, *Chem. Unserer Zeit* **15**, *62* (1981).
- [183] Siehe [163], S. 152.
- [184] Siehe [182a], S. 435.
- [185] a) *R. S. Nicholson, J. Shain*, *Anal. Chem.* **36**, *706* (1964); b) *E. Ahlberg, B. Svensmark, V. D. Parker*, *Acta Chem. Scand. B* **34**, *53*, *85*, *97* (1980); c) *J. M. Saveant, L. Nadjo*, *J. Electroanal. Chem.* **48**, *113* (1973); *V. D. Parker*, *Acta Chem. Scand. B* **34**, *359* (1980).
- [186] *S. F. Nelsen, L. Echegoyen, E. L. Clennan, D. H. Evans, D. A. Corrigan*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, *1130* (1977); *S. F. Nelsen, E. L. Clennan, D. H. Evans*, *ibid.* **100**, *4012* (1978); *A. J. Klein, D. H. Evans*, *ibid.* **101**, *757* (1979).
- [187] Siehe [163], S. 80; siehe [162], S. 566; *G. Ritzler, M. Gross*, *J. Electroanal. Chem.* **94**, *209* (1978).
- [188] *W. J. Albery, M. L. Hitchman*: *Ring-disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [189] *S. Feldberg*, *Electroanal. Chem.* **3**, *199* (1969); *L. Müller*, *Z. Chem.* **12**, *209* (1972).
- [190] *K. B. Prater, A. J. Bard*, *J. Electrochem. Soc.* **117**, *207*, *335* (1970).
- [191] *N. Winograd, T. Kuwana*, *Electroanal. Chem.* **7**, *1* (1974); *T. Kuwana*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, *858* (1973); *T. P. De Angelis, W. R. Heinemann, J. Chem. Educ.* **53**, *594* (1976); *W. R. Heinemann*, *Anal. Chem.* **50**, *390A* (1978); *H. Debrodt, K. E. Heusler*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, *1172* (1977); *83*, *1019* (1979); *E. Steckhan, J. Am. Chem. Soc.* **100**, *3526* (1978); *A. Bewick, D. J. Brown*, *Electrochim. Acta* **21**, *979* (1976).
- [192] *I. B. Goldberg, A. J. Bard*, *J. Phys. Chem.* **75**, *3281* (1971); **78**, *290*, *295* (1974); *R. D. Allendoerfer, G. A. Martincheck, S. Bruckenstein*, *Anal. Chem.* **47**, *890* (1975); *H. P. Fritz, R. O. Artes*, *Electrochim. Acta* **26**, *417* (1981). – Zur Anwendung von Spin-Fallen: *G. L. McIntire, H. N. Blount, H. J. Stronks, R. V. Shetty, E. G. Janzen*, *J. Phys. Chem.* **84**, *916* (1980); *A. J. Bard, J. C. Gilbert, R. D. Goodin*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, *621* (1974); *B. Kräuter, C. D. Jäger, A. J. Bard*, *ibid.* **100**, *4903* (1978).
- [193] *D. Laser, M. Ariel*, *J. Electroanal. Chem.* **41**, *381* (1973).
- [194] *D. L. Jeanmaire, M. R. Suchanski, R. P. Van Duyne*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, *1699* (1975); *D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne*, *J. Electroanal. Chem.* **66**, *235* (1975).
- [195] *J. A. Richards, D. H. Evans*, *Anal. Chem.* **47**, *964* (1975).
- [196] *M. Petek, S. Bruckenstein*, *J. Electroanal. Chem.* **47**, *329* (1973); *M. Petek, S. Bruckenstein, B. Feinberg, R. N. Adams*, *ibid.* **42**, *397* (1973).
- [197] *J. Lilie, G. Beck, A. Henglein*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, *458* (1971); *K. M. Bansal, A. Henglein, R. M. Sellers*, *ibid.* **78**, *569* (1974).
- [198] a) *B. A. Damaskin, A. N. Frumkin* in *N. S. Hush*: *Reactions of Molecules at Electrodes*, Wiley-Interscience, London 1971; siehe [171], S. 76; b) siehe [169], S. 72.
- [199] *G. Horanyi, G. Vertes*, *J. Electroanal. Chem.* **51**, *417* (1974); *G. Horanyi*, *Electrochim. Acta* **25**, *43* (1980).
- [200] a) *J. E. Dubois, A. Desbene-Monvernay, P. C. Lacaze*, *J. Electroanal. Chem.* **72**, *353* (1976); b) *D. M. Drazic, N. R. Tomov*, *Electrochim. Acta* **19**, *307* (1974); *J. O'M. Bockris, A. Damjanovic, W. E. O'Grady*, *J. Colloid Interface Sci.* **34**, *387* (1970); *M. Fujihira, T. Kuwana*, *Electrochim. Acta* **20**, *565* (1975); *N. Winograd*, *Acc. Chem. Res.* **13**, *406* (1980).
- [201] *K. Nyberg*, *Acta Chem. Scand.* **24**, *1609* (1970); **25**, *2499* (1971).
- [202] *R. N. Adams*, *Acc. Chem. Res.* **2**, *175* (1969).

- [203] K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* 27, 503 (1973).
- [204] K. Nyberg, A. Trojánek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40, 526 (1975).
- [205] T. Sato, M. Kamada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1977, 384.
- [206] Siehe [49], Vol. 11, S. 242.
- [207] J. M. Bobbitt, H. Jagy, S. Shibuya, J. T. Stock, *J. Org. Chem.* 36, 3006 (1971); J. M. Bobbitt, K. H. Weisgraber, A. S. Steinfield, S. G. Weiss, *ibid.* 35, 2884 (1970); J. M. Bobbitt, R. C. Halcher, *Chem. Commun.* 1971, 543.
- [208] L. L. Miller, R. F. Stewart, J. P. Gillespie, V. Ramachandran, J. H. So, F. R. Stermitz, *J. Org. Chem.* 43, 1580 (1978).
- [209] J. A. Richards, P. E. Whitson, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* 63, 311 (1975).
- [210] J. M. Bobbitt, *Heterocycles* 2, 181 (1974).
- [211] J. M. Bobbitt, I. Noguchi, H. Jagy, K. H. Weisgraber, *J. Org. Chem.* 41, 845 (1976).
- [212] A. Ronlan, *Chem. Commun.* 1971, 1643.
- [213] U. Palmquist, A. Ronlan, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* 28, 267 (1974).
- [214] B. Speiser, A. Rieker, *J. Chem. Res. S* 1977, 314.
- [215] A. Rieker, DFG-(Dtsch. Forschungsgem.-)Bericht „Angewandte Elektrochemie“ 1979, S. 154.
- [216] V. D. Parker in [49], Vol. 11, S. 276.
- [217] A. Ronlan, K. Beechgard, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* 27, 2375 (1973).
- [218] A. Ronlan, V. D. Parker, *Chem. Commun.* 1970, 1567.
- [219] A. Ronlan, O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7132 (1973).
- [220] A. Ronlan, V. D. Parker, *J. Org. Chem.* 39, 1014 (1974).
- [221] V. D. Parker, A. Ronlan, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4714 (1975).
- [222] J. Y. Becker, L. L. Miller, V. Boekelheide, T. Morgan, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2939.
- [223] J. R. Falck, L. L. Miller, F. R. Stermitz, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2981 (1974).
- [224] L. L. Miller, R. T. Stewart, J. P. Gillespie, V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* 43, 1580 (1978).
- [225] E. Kotani, F. Miyazaki, S. Tobinaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 300.
- [226] E. Kotani, N. Takeuchi, S. Tobinaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 550.
- [227] E. Kotani, M. Kitazawa, S. Tobinaga, *Tetrahedron* 30, 3027 (1974).
- [228] M. Sainsbury, J. Wyatt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 661.
- [229] M. Sainsbury, J. Wyatt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 108.
- [230] M. Sainsbury, *Heterocycles* 9, 1349 (1978).
- [231] L. L. Miller, F. R. Stermitz, J. R. Falck, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5941 (1971); 95, 2651 (1973).
- [232] J. Y. Becker, L. L. Miller, F. R. Stermitz, *J. Electroanal. Chem.* 68, 181 (1976).
- [233] L. L. Miller, F. R. Stermitz, J. Y. Becker, V. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2922 (1975); J. B. Kerr, T. C. Jempty, L. L. Miller, *ibid.* 101, 7338 (1979).
- [234] E. Kotani, S. Tobinaga, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4759.
- [235] J. R. Falck, L. L. Miller, F. R. Stermitz, *Tetrahedron* 30, 931 (1974).
- [236] H. Klünenberg, *Dissertation, Universität Münster* 1981.
- [237] U. Palmquist, A. Nilsson, T. Pettersson, A. Ronlan, V. D. Parker, *J. Org. Chem.* 44, 196 (1979).
- [238] H. Schäfer, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 81, 532 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 518 (1969); B. Belleau, Y. K. Au-Young, *Can. J. Chem.* 47, 2117 (1969).
- [239] a) D. Koch, H. Schäfer, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 107, 3640 (1974); b) M. A. Le Moing, G. Le Guillanton, J. Simonet, *Electrochim. Acta* 26, 139 (1981).
- [240] R. Engels, *Dissertation, Universität Münster* 1978.
- [241] H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmsted, *J. Org. Chem.* 34, 2324 (1969); R. D. Miller, D. R. McKean, *Synthesis* 1979, 730; G. Olah, B. G. B. Gupta, S. C. Narang, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* 44, 4272 (1979).
- [242] a) D. Koch, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 85, 264 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 254 (1973); b) H. W. Handiak, *Dissertation, Universität Göttingen* 1976; c) N. Dahrenmöller, *Diplomarbeit, Universität Münster* 1976.
- [243] M. Masui, T. Michida, C. Ueda, H. Ohmori, *Chem. Ind. (London)* 1978, 922.
- [244] R. Engels, H. J. Schäfer, E. Steckhan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 204.
- [245] E. Steckhan, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3526 (1978).
- [246] G. Burgbacher, H. J. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7590 (1979).
- [247] a) E. Steckhan, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 86, 480 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 472 (1974); b) H. Sternerup, *Acta Chem. Scand. B* 28, 579 (1974).
- [248] a) A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.* 5, 133 (1972); b) L. Cedheim, L. Eberson, *Acta Chem. Scand. B* 30, 527 (1976).
- [249] H. Baltes, E. Steckhan, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* 111, 1294 (1978); M. Y. Fioshin, Z. N. Zhurinov, L. A. Mirkind, *Elektrokhimiya* 1969, 1257.
- [250] M. Katz, O. Saygin, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 19, 193 (1974).
- [251] B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 59, 924 (1976).
- [252] K. Nehring, H. J. Schäfer, *unveröffentlicht*.
- [253] H. Schäfer, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3835.
- [254] T. Shono, I. Nishiguchi, S. Kashimura, M. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 2181 (1978).
- [255] H. J. Schäfer, *Chem. Phys. Lipids* 24, 321 (1979).
- [256] M. P. J. Brennan, R. Brettle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 257.
- [257] J. P. Coleman, R. Lines, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 1064.
- [258] L. Eberson, *Acta Chem. Scand.* 13, 40 (1959).
- [259] J. Haufe, F. Beck, *Chem. Ing. Tech.* 42, 170 (1970).
- [260] F. L. M. Pattison, J. B. Stothers, R. G. Woolford, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2255 (1956).
- [261] F. Fichter, S. Lurie, *Helv. Chim. Acta* 16, 885 (1933).
- [262] J. Peterson, Z. Elektrochem. 18, 710 (1912).
- [263] a) D. Lelandais, M. Chkir, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3113; b) J. P. Waefler, P. Tissot, *Electrochim. Acta* 23, 899 (1978).
- [264] R. F. Garwood, N. Ud Din, C. J. Scott, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 2714.
- [265] J. Knolle, *Dissertation, Universität Münster* 1976.
- [266] J. Knolle, H. J. Schäfer, *Electrochim. Acta* 23, 5 (1978).
- [267] W. Seidel, H. J. Schäfer, *unveröffentlicht*.
- [268] E. J. Corey, R. R. Sauers, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1739 (1959).
- [269] G. Stork, A. Meisels, J. E. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3419 (1963).
- [270] G. W. Gribble, J. K. Sanstead, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 735; I. I. Krasavtsev, *Ukr. Khim. Zh.* 46, 776 (1980).
- [271] W. Seidel, *Dissertation, Universität Münster* 1980.
- [272] W. Seidel, J. Knolle, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* 110, 3544 (1977).
- [273] C. Wittenbrink, *Staatsexamensarbeit, Universität Münster* 1977.
- [274] J. Knolle, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 87, 777 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 758 (1975).
- [275] H. Klünenberg, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 90, 48 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 47 (1978).
- [276] W. Seidel, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* 113, 451 (1980).
- [277] a) U. Jensen, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* 114, 292 (1981); b) R. F. Nutt, R. G. Strachan, D. F. Veber, W. F. Holly, *J. Org. Chem.* 45, 3078 (1980).
- [278] W. S. Greaves, R. P. Linstead, B. R. Shephard, S. L. S. Thomas, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 1950, 3326.
- [279] R. P. Linstead, J. C. Luni, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 1950, 3331.
- [280] D. G. Bounds, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 1954, 448.
- [281] Y. Suhara, S. Miyazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 3022 (1969).
- [282] M. Takahashi, K. Osawa, J. Ueda, K. Okada, *Yakugaki Zasshi* 96, 1000 (1976).
- [283] R. N. Renaud, *Ph. J. Champagne*, *Can. J. Chem.* 53, 529 (1975).
- [284] R. N. Renaud, D. E. Sullivan, *Can. J. Chem.* 50, 3084 (1972).
- [285] L. Eberson, K. Nyberg, R. Servin, *Acta Chem. Scand. B* 30, 906 (1976).
- [286] L. Eberson, G. Ryde-Pettersson, *Acta Chem. Scand.* 27, 1159 (1973).
- [287] G. E. Hawkes, J. H. P. Utley, G. B. Yates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 305; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1976, 1709; J. H. P. Utley, G. B. Yates, *ibid.* 1978, 395.
- [288] H. J. Schäfer, R. Pistorius, *unveröffentlicht*; R. Pistorius, *Dissertation, Universität Göttingen* 1974.
- [289] R. Brettle, J. C. Parkin, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1352; T. Okubo, S. Tsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37, 1794 (1964); R. Hertwig, G. Schlegel, H. J. Schäfer, *unveröffentlicht*; M. Laćan, I. Tabaković, M. Vukićević, *Croat. Chem. Acta* 45, 465 (1973).
- [290] H. G. Thomas, E. Lux, *Tetrahedron Lett.* 1972, 965.
- [291] M. M. Baizer, R. C. Halcher, *J. Electrochem. Soc.* 123, 809 (1976).
- [292] H. J. Schäfer, *Chem. Ing. Tech.* 41, 179 (1969).
- [293] J. L. Morgat, R. Pallaud, C. R. Acad. Sci. 260, 574, 5579 (1965).
- [294] a) T. Taguchi, M. Itoh, A. Suzuki, *Chem. Lett.* 1973, 719; b) T. Taguchi, Y. Takahashi, M. Itoh, A. Suzuki, *ibid.* 1974, 1021.
- [295] R. Bauer, H. Wendt, *J. Electroanal. Chem.* 80, 395 (1977).
- [296] H. Wendt, R. Bauer, *Angew. Chem.* 90, 214 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 202 (1978); R. Bauer, H. Wendt, *ibid.* 90, 390 (1978) bzw. 17, 370 (1978).
- [297] H. Schäfer, A. Al Azrak, *Chem. Ber.* 105, 2398 (1972).
- [298] H. Schäfer, E. Steckhan, *unveröffentlicht*; E. Steckhan, *Diplomarbeit, Universität Göttingen* 1969.
- [299] a) H. Schäfer, *unveröffentlicht*; *Habilitationsschrift, Universität Göttingen* 1970; b) H. Schäfer, H. W. Handiak, *unveröffentlicht*; H. W. Handiak, *Diplomarbeit, Universität Göttingen* 1971.
- [300] H. Schäfer, H. Küntzel, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3333.
- [301] H. Schäfer, D. Koch, *Angew. Chem.* 84, 32 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 48 (1972).
- [302] H. Schäfer, R. Pistorius, *Angew. Chem.* 84, 893 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 841 (1972).
- [303] H. Schäfer, L. Stork, *unveröffentlicht*.

- [304] *Y. B. Vasilev, L. S. Kanewskii, K. G. Karapetyan, E. P. Kovsman, A. M. Skundin, G. A. Tarkhanov, G. N. Freidlin*, Elektrokhimiya 14, 770 (1978).
- [305] *M. Y. Fioshin, L. A. Salmin, L. A. Mirkind, A. G. Kornienko*, Zh. Obshch. Khim. 10, 594 (1965).
- [306] *C. J. Brookes, P. L. Coe, A. E. Pedler, J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1978, 202.
- [307] *M. Chkir, D. Lelandais*, Chem. Commun. 1971, 1369; additive Monomere: *R. N. Renaud, P. J. Champagne*, Can. J. Chem. 57, 990 (1979); 58, 1101 (1980).
- [308] *H. Schäfer*, Angew. Chem. 82, 134 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 158 (1970).
- [309] *R. Buhmann, H. Schäfer*, unveröffentlicht; *R. Buhmann*, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1972.
- [310] *H. J. Schäfer, H. Pastors*, unveröffentlicht; *H. Pastors*, Staatsexamensarbeit, Universität Münster 1979.
- [311] *M. M. Baizer*, J. Electrochem. Soc. 111, 215 (1964).
- [312] Chem. Eng. 72, 238 (1965).
- [313] *M. M. Baizer, J. D. Anderson*, J. Electrochem. Soc. 111, 223 (1964).
- [314] *M. M. Baizer, J. D. Anderson*, J. Electrochem. Soc. 111, 226 (1964).
- [315] *J. P. Petrovich, M. M. Baizer, M. R. Ort*, J. Electrochem. Soc. 116, 743, 749 (1969).
- [316] *J. Wiemann, M. L. Bouguerra*, Ann. Chim. (Paris) 3, 215 (1968).
- [317] *E. Touboul, F. Weisbuch, J. Wiemann*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 4291; C. R. Acad. Sci. Ser. C268, 1170 (1969); Stereochemie des Hydrodimers: *J. Grimshaw, R. J. Haslett*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1979, 395.
- [318] *J. Wiemann, M. L. Bouguerra*, Ann. Chim. (Paris) 2, 35 (1967).
- [319] *H. Matschiner, R. Voigtlander, R. Liesenberg, G. W. Fischer*, Electrochim. Acta 24, 331 (1978).
- [320] *C. L. Wilson, K. B. Wilson*, Trans. Electrochem. Soc. 84, 153 (1947).
- [321] *R. N. Gourley, J. Grimshaw, P. G. Millar*, J. Chem. Soc. C 1970, 2318.
- [322] *P. H. Zoutendam, P. T. Kissinger*, J. Org. Chem. 44, 758 (1979).
- [323] *J. P. Petrovich, J. D. Anderson, M. M. Baizer*, J. Org. Chem. 31, 3897 (1966).
- [324] *L. S. R. Yeh, A. J. Bard*, J. Electrochem. Soc. 124, 189 (1977).
- [325] *J. Simonet, C. R. Acad. Sci. Ser. C267, 1548* (1968); *J. Wiemann, M. L. Bouguerra*, Ann. Chim. (Paris) 2, 35 (1967); *J. C. Johnston, J. D. Faulkner, L. Mandell, R. A. Day*, J. Org. Chem. 41, 2611 (1976).
- [326] *L. Mandell, R. F. Daley, R. A. Day*, J. Org. Chem. 41, 4087 (1976).
- [327] *J. Andersson, L. Eberson*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 565; *J. Andersson, L. Eberson, C. Svensson*, Acta Chem. Scand. B 32, 234 (1978).
- [328] *J. E. Baldwin*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 734.
- [329] *B. Terem, J. H. P. Utley*, Electrochim. Acta 24, 1081 (1979).
- [330] *L. Mandell, J. C. Johnston, R. A. Day, Jr.*, J. Org. Chem. 43, 1616 (1978).
- [331] *H. Lund*, Acta Chem. Scand. B31, 424 (1977).
- [332] *T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu*, J. Am. Chem. Soc. 99, 7396 (1977).
- [333] *H. Lund, C. Degrand*, Acta Chem. Scand. B33, 57 (1979).
- [334] *T. J. Curphy, L. D. Trivedi, T. Layloff*, J. Org. Chem. 39, 3831 (1974).
- [335] *H. Lund, C. Degrand*, Tetrahedron Lett. 1977, 3593.
- [336] *R. Engels, H. J. Schäfer*, Angew. Chem. 90, 483 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 460 (1978).
- [337] *C. Degrand, D. Jacquin*, Tetrahedron Lett. 1978, 4955.
- [338] *H. Lund, J. Simonet, C. R. Acad. Sci. Ser. C277, 1387* (1973).
- [339] *D. A. Tyssee, M. M. Baizer*, J. Org. Chem. 39, 2819 (1974).
- [340] *D. A. Tyssee, M. M. Baizer*, J. Org. Chem. 39, 2823 (1974).
- [341] *E. Lamy, L. Nadjo, J. M. Saveant*, Nouv. J. Chim. 3, 21 (1979).
- [342] *S. Gambino, G. Silvestri*, Tetrahedron Lett. 1973, 3025.
- [343] *N. L. Weinberg, A. K. Hoffmann, T. B. Reddy*, Tetrahedron Lett. 1971, 2274; *S. Kato, Y. Mizutani*, 1. Meeting Electroorg. Chem., 21. Apr. 1980, Kyoto, S. 9; *U. Hess, P. Fuchs, E. Jacob, H. Lund*, Z. Chem. 20, 64 (1980).
- [344] *J. Simonet, M. A. Michel, H. Lund*, Acta Chem. Scand. B29, 489 (1975).
- [345] *P. E. Hansen, A. Berg, H. Lund*, Acta Chem. Scand. B30, 267 (1976).
- [346] *T. Shono, M. Mitani*, Nippon Kagaku Kaishi 1972, 2370.
- [347] a) *C. Degrand, H. Lund*, Nouv. J. Chim. I, 35 (1977); b) *T. Troll*, DFG-(Dtsch. Forschungsgem.-)Kolloquium „Angewandte Elektrochemie“ 1977, S. 228.
- [348] *S. Satoh, T. Taguchi, M. Itoh, M. Tokuda*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 951 (1979).
- [349] *P. Martigny, J. Simonet*, J. Electroanal. Chem. 101, 275 (1979); *L. H. Kristensen, H. Lund*, Acta Chem. Scand. B33, 735 (1979).
- [350] *E. M. Abbot, A. J. Bellamy*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 254.
- [351] *H. Lund, C. Degrand*, C. R. Acad. Sci. Ser. C287, 535 (1978).
- [352] *T. Iwasaki, K. Harada*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1977, 1730.
- [353] *C. Degrand, C. Grosgemouge, P. L. Compagnon*, Tetrahedron Lett. 1978, 3023; *C. Degrand, P. L. Compagnon, G. Belot, D. Jacquin*, J. Org. Chem. 45, 1189 (1980).
- [354] *W. H. Smith, A. J. Bard*, J. Am. Chem. Soc. 97, 6491 (1975); *C. Degrand, H. Lund*, Acta Chem. Scand. B31, 593 (1977); Adamantylierung: *U. Hess, D. Huhn, H. Lund*, ibid. B34, 413 (1980).
- [355] *C. Degrand, D. Jacquin, P. L. Compagnon*, J. Chem. Res. 1978, 246.
- [356] a) *T. Troll, W. Elbe*, Electrochim. Acta 22, 615 (1977); *T. Troll, M. M. Baizer*, ibid. 19, 951 (1974); 20, 33 (1975); b) *J. Simonet, H. Lund*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 2547; c) *T. Shono, Y. Usui, T. Mizutani, H. Hamaguchi*, Tetrahedron Lett. 1980, 1351, 3073; *T. Shono, K. Yoshida, K. Ando, Y. Usui, H. Hamaguchi*, ibid. 1978, 4819; Heterocycles 9, 114 (1978); d) *R. A. J. Smith, D. J. Hannah*, Tetrahedron Lett. 1980, 1081.
- [357] a) *D. Knittel, B. Kastening*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 833 (1973); b) *H. Lund*, 14. Research Conference, Foundation of Res. Conferences in Chemistry, Osaka, Apr. 1980, S. 60; c) *S. Wawzonek, S. M. Heilmann*, J. Org. Chem. 39, 511 (1974).
- [358] *H. Lund, J. Simonet*, J. Electroanal. Chem. 65, 205 (1975).
- [359] *U. Kaiser, E. Heitz*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 818 (1973).
- [360] *A. Bewick, G. P. Greener*, Tetrahedron Lett. 1969, 4623; 1970, 391.
- [361] *F. Wolf, J. Rollin*, Z. Chem. 17, 337 (1977).
- [362] *J. C. Gressin, D. Michelet, L. Nadjo, J. M. Saveant*, Nouv. J. Chim. 3, 545 (1979).
- [363] *D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, J. L. Chruma*, Tetrahedron Lett. 1972, 4809.
- [364] *P. Zuman, D. Barnes, A. Rivilowa-Kjarowa*, Discuss. Faraday Soc. 45, 87 (1968); *J. H. Stocker, R. M. Jenevein*, J. Org. Chem. 33, 294, 2145 (1968).
- [365] Siehe [18], Part II, S. 95.
- [366] Siehe [12], S. 113; siehe [17], S. 217.
- [367] *E. Touboul, G. Dana*, J. Org. Chem. 44, 1397 (1979); analog: Wieland-Miescher-Ketone: *L. Mandell, H. Hamilton, R. A. Day*, ibid. 45, 1710 (1980).
- [368] *C. P. Andrieux*, J. M. Savéant, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2090.
- [369] *C. P. Andrieux*, J. M. Savéant, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3281.
- [370] *E. Kariv, E. Gileadi*, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 476 (1971).
- [371] *J. Armand, L. Boulares*, Can. J. Chem. 54, 1197 (1976).
- [372] *T. J. Curphy, C. W. Amelotti, T. P. Layloff, R. L. McCartney, J. H. Williams*, J. Am. Chem. Soc. 91, 2817 (1969).
- [373] *T. Nonaka, M. Asai*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2976 (1978).
- [374] *L. Horner, H. Hönl*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 2036.
- [375] *R. E. Stoda, B. Terem, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 561.
- [376] a) *J. H. P. Utley, V. L. Pardini, J. H. Riley, D. W. Sopher, A. Webber*, Electrochim. Soc. Meeting, St. Louis, Mai 1980, Ext. Abstr. 422; b) *D. W. Sopher, J. H. P. Utley*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 1087.
- [377] a) *L. A. Powell, R. M. Wightman*, J. Am. Chem. Soc. 101, 4412 (1979); J. Electroanal. Chem. 117, 321 (1981); b) *M. Falsig, H. Lund, L. Nadjo, J. M. Savéant*, Acta Chem. Scand. B34, 685 (1980).
- [378] a) *T. Nonaka, T. Sekine, K. Odo, K. Sugino*, Electrochim. Acta 22, 271 (1977); b) *S. M. Makarochkina, P. P. Tomilov*, Zh. Obshch. Khim. 44, 2566 (1974).
- [379] *M. M. Baizer*, Tetrahedron Lett. 1963, 973; J. Org. Chem. 29, 1670 (1964).
- [380] *O. R. Brown, K. Lister*, Discuss. Faraday Soc. 45, 106 (1968).
- [381] a) *A. Fröling*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 47 (1974); b) *A. P. Tomilov, B. L. Klyuev, V. D. Nechepurnoi*, Zh. Org. Khim. 11, 1984 (1975).
- [382] a) *T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami*, A. C. S. Meeting, Hawaii 1979, Ext. Abstr. 186, Org. Chem.; b) *T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu, M. Mitani*, J. Am. Chem. Soc. 100, 545 (1978); Chem. Lett. 1976, 1233; c) *R. Pallaud, M. Nicolaus*, C. R. Acad. Sci. Ser. C267, 1834 (1968); *M. J. Allen, J. A. Siragusa, W. Pierson*, J. Chem. Soc. 1960, 1045.
- [383] *L. Horner, D. H. Skaletz*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1210.
- [384] *T. Nonaka, H. Omura, T. Fuchigami, K. Odo*, Denki Kagaku 45, 111 (1977).
- [385] *J. Wellmann, E. Steckhan*, Synthesis 1978, 901.
- [386] *J. L. Hall, R. D. Geer, P. W. Jennings*, J. Org. Chem. 43, 4364 (1978).
- [387] a) *J. Grimshaw, S. A. Hewitt*, Electrochim. Soc. Meeting, St. Louis, Mai 1980, Ext. Abstr. 423; b) *J. Grimshaw, R. J. Haslett*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1980, 657; b) *R. Gottlieb, J. L. Neumeyer*, J. Am. Chem. Soc. 98, 7108 (1976).
- [388] *I. Carelli, M. E. Cardinali, A. Casini, A. Arnone*, J. Org. Chem. 41, 3967 (1976).
- [389] *F. Pragst, U. Seydelwitz*, J. Prakt. Chem. 319, 952 (1977); *F. Pragst, M. Janda, I. Sibor*, Electrochim. Acta 25, 779 (1980).
- [390] *R. Breslow, R. F. Drury*, J. Am. Chem. Soc. 96, 4702 (1974).
- [391] *P. R. Moses, J. Q. Chambers*, J. Am. Chem. Soc. 96, 945 (1974).
- [392] a) *R. M. Elofson, F. F. Gadallah*, J. Org. Chem. 36, 1769 (1971); b) *J. H. P. Utley, A. Webber*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1980, 1154.
- [393] Siehe [18], Part II, S. 175.
- [394] *T. Shono, Y. Matsumura, S. Kashimura, H. Kyutoku*, Tetrahedron Lett. 1978, 1205.
- [395] *J. P. Dirlam, L. Eberson, J. Casanova*, J. Am. Chem. Soc. 94, 240 (1972).
- [396] *A. J. Fry, R. Scoggins*, Tetrahedron Lett. 1972, 4079; siehe auch: *W. J. M. v. Tilborg, R. Plomp, R. D. Ruiter, C. J. Smit*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 99, 206 (1980).
- [397] *A. J. Fry, L. L. Chung*, Tetrahedron Lett. 1976, 645.

- [398] a) *M. R. Rifi*, Tetrahedron Lett. 1969, 1043; b) *A. J. Fry, W. E. Britton*, J. Org. Chem. 38, 4016 (1973).
- [399] *Azizullah, J. Grimshaw*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 425.
- [400] *K. B. Wiberg, W. F. Bailey, M. E. Jason*, J. Org. Chem. 41, 2711 (1976); *W. F. Carroll, D. G. Peters*, J. Am. Chem. Soc. 102, 4127 (1980).
- [401] *K. B. Wiberg, G. A. Epling, M. Jason*, J. Am. Chem. Soc. 96, 912 (1974).
- [402] *J. Casanova, H. R. Rogers*, J. Org. Chem. 39, 3803 (1974).
- [403] *L. Rampazzo, A. Inesi, R. M. Bettolo*, J. Electroanal. Chem. 83, 341 (1977).
- [404] *S. Satoh, M. Itoh, M. Tokuda*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 481.
- [405] *E. Hengge, G. Litscher*, Angew. Chem. 88, 414 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 370 (1976); *R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau*, J. Organomet. Chem. 188, 63 (1980).
- [406] *H. P. Fritz, W. Kornrumpf*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1416.
- [407] *H. P. Fritz, W. Kornrumpf*, Electrochem. Soc. Meeting, St. Louis, Mai 1980, Ext. Abstr. 453.
- [408] a) *S. Wawzonek, R. C. Duty*, J. Electrochem. Soc. 108, 1135 (1961); b) *A. Merz, G. Thumm*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1526.
- [409] *T. Fuchigami, T. Nonaka, K. Iwata*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 951.
- [410] *T. Fuchigami, T. Nonaka*, Chem. Lett. 1977, 1087.
- [411] *S. Satoh, M. Tokuda*, 1. Meeting Electroorg. Chem., Kyoto, 21. Apr. 1980, Abstr. Nr. 3.
- [412] a) *F. Karrenbrock, H. J. Schäfer*, Tetrahedron Lett. 1978, 1521; b) *M. Steiniger*, Diplomarbeit, Universität Münster 1980.
- [413] *M. Wilken*, Staatsexamensarbeit, Universität Münster 1980.
- [414] *F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, I. Langer*, Tetrahedron Lett. 1979, 2915; *J. M. v. Tilborg, C. J. Smit*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 99, 202 (1980).
- [415] *Y. Matsumura*, 14. Research Conference, Foundation for Res. Conferences in Chemistry, Osaka, April 1980, Abstr. S. 57.
- [416] *T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami*, 41. Meet. Chem. Soc. Japan, Osaka 1980.
- [417] *T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu*, Chem. Lett. 1977, 1021.
- [418] a) *M. M. Baizer, J. L. Chirula*, J. Org. Chem. 37, 1951 (1972); b) *T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami, S. Nakano, N. Kise*, Tetrahedron Lett. 1981, 871.
- [419] a) *Y. Takahashi, K. Yuasa, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 339 (1978); b) *R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder*, J. Am. Chem. Soc. 102, 3642 (1980).
- [420] *M. Tokuda, Y. Takahashi, M. Itoh, A. Suzuki*, 1. Meeting Electroorg. Chem., Kyoto, 21. Apr. 1980, Abstr. Nr. 9.
- [421] *S. Wawzonek, J. M. Shradel*, J. Electrochem. Soc. 126, 401 (1979).
- [422] *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Synthesis 1976, 617.
- [423] *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Chem. Lett. 1975, 523.
- [424] a) *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Chem. Lett. 1977, 999; 1980, 461; Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 339 (1978); b) *M. Tokuda, T. Taguchi, O. Nishio, M. Itoh*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 606; *M. Tokuda, O. Nishio*, ibid. 1980, 188.
- [425] *E. M. Abbot, A. J. Bellamy, J. Kerr*, Chem. Ind. (London) 1974, 828.
- [426] *L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß, G. Wiegand*, Liebigs Ann. Chem. 1980, 461.
- [427] *R. C. Hallcher, M. M. Baizer*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 737.
- [428] *R. C. Hallcher, D. A. White, M. M. Baizer*, J. Electrochem. Soc. 126, 404 (1979).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Chemische Anwendungen von NMR-Isotopeneffekten: Ringinversion und Konformationsgleichgewicht im $[^2\text{H}_1]\text{Cyclohexan}^{[*]}$

Von *Rafet Aydin* und *Harald Günther^{**}*

Sekundäre Isotopeneffekte schwerer Kerne auf die NMR-Verschiebung benachbarter Nuclide sind seit langem bekannt^[1], doch sind chemische Anwendungen dieser Parameter bisher rar^[2]. Speziell der $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Isotopeneffekt auf die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns ist für den Organiker von Interesse, nicht zuletzt, weil die vicinalen Isotopeneffekte ($^3\Delta$) stereospezifisch sind^[3a]. Da sich NMR-Isotopeneffekte mit Hochfeld-Spektrometern relativ einfach bestimmen lassen, werden so strukturreichhaltige Informationen zugänglich.

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. R. Aydin
Universität-Gesamthochschule, FB 8, OC II
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. J. R. Everett danken wir für wichtige Hinweise.