

Reaktivität primär erzeugter Radikale und Radikalionen, Stofftransport und Elektrosorption – die wesentlichen Faktoren für die Selektivität von elektrochemischen Synthesen organischer Verbindungen

Von Hartmut Wendt*

Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

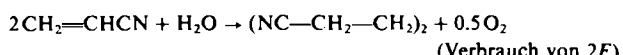
Elektrosynthesen organischer Verbindungen sind in vielen Fällen wenig selektiv, da die primär an der Elektrode erzeugten Radikalionen und/oder Radikale so reaktiv sind, daß sie sich mit mehreren der im Elektrolyten vorhandenen Reaktanden konkurrierend umsetzen können. Es wird angestrebt, die Selektivität durch gezielte Veränderung der Prozeßparameter zu erhöhen; Voraussetzung dafür sind unter anderem Kenntnisse über Elektrosorption sowie den Zusammenhang zwischen Stofftransport und chemischer Reaktion im Bereich der Elektrode. Vier Beispiele dienen zur Erläuterung:

1. Anodische Synthese von Triarylsulfoniumsalzen,
2. Addition anodisch erzeugter N₃-Radikale an Olefine und Bildung von „monomeren“ 1,2- und „dimeren“ 1,4-Diaziden,
3. Kathodische Synthese von optisch aktivem 1-(2-Pyridyl)ethanol,
4. Erzeugung von veretherten 1,2- und 1,4-Diolen durch anodische Oxidation von Vinylverbindungen in alkoholischen Lösungen.

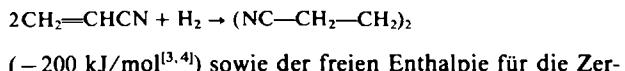
1. Einleitung

Die früher häufig geäußerte Meinung, daß Elektrosynthesen organischer Verbindungen allein deswegen selektiver seien als „normale“, d. h. thermisch aktivierte Umsetzungen, weil die zum Starten der Synthesereaktionen aufgewendete (elektrische) Energie^[**] durch das einzuhaltende Arbeitspotential der Elektrode sehr viel genauer definiert sei als bei thermischen Reaktionen, ist im allgemeinen nicht richtig. In der Regel ist bei der primären anodischen Oxidation oder kathodischen Reduktion organischer Moleküle der Mindestbedarf an elektrischer Energie erheblich höher als die freie Enthalpie der schließlich ablaufenden elektrochemischen Reaktion.

Dies sei am Beispiel der kathodischen Hydrodimerisierung von Acrylonitril zu Adiponitril (Baizer-Synthese) erklärt:



Entsprechend dem kathodischen Halbstufenpotential^[1] des Acrylonitrils und dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektrode bei pH 7^[2] beträgt der Mindestaufwand an elektrischer Energie ca. +540 kJ/mol Adiponitril. Die Reaktionsenthalpie der Bruttoreaktion berechnet man aus der Reaktionsenthalpie der Hydrierung



setzung des Wassers (+ 240 kJ/mol^[5]) zu nur ca. + 40 kJ/mol Adiponitril, d. h. weniger als einem Zehntel der elektrisch aufzuwendenden Mindestenergie.

Im elektrochemischen Anfangsschritt [Gl. (1a) bis (1d)] von Elektrosynthesen organischer Verbindungen werden häufig unerwünscht reaktive Radikalionen [Gl. (1a) und (1b)] aus neutralen Molekülen (S) oder Radikale [Gl. (1c) und (1d)] aus Ionen (Kat⁺, An⁻) gebildet:



Aufgrund ihres hohen Energieinhalts und ihrer hohen Reaktivität^[*] können sie auf mehreren konkurrierenden Wegen weiterreagieren, so daß sehr oft wenigstens zwei, meist sogar noch mehr Produkte nebeneinander entstehen (Fig. 1). Dieser Befund ist selbstverständlich unabhängig davon, ob Radikale und/oder Radikalionen elektrochemisch oder durch andere Methoden erzeugt werden.

Fig. 2 gibt als Beispiel sieben (in Einzelfällen nachgewiesene) Reaktionswege für Radikalkationen wieder, die durch anodische Oxidation von Vinylverbindungen erhalten werden können^[6].

Es ist ein Ziel des synthetisch arbeitenden Chemikers, solche intrinsisch wenig selektiven Reaktionen durch Veränderung der Prozeßparameter (Temperatur, Stromdichte, Stofftransportbedingungen, Konzentrationen der Reaktanden und des Depolarisators etc.) selektiver zu gestalten; dazu muß die Bildungsgeschwindigkeit des gewünschten Produkts wesentlich über die der übrigen konkurrierenden Produkte erhöht werden.

[*] Die Kathoden- bzw. Anodenpotentiale, die nötig sind, um durch elektrochemische Reduktion bzw. Oxidation Radikalionen und/oder Radikale zu erzeugen, sind ein ungefähres Maß für deren Reaktivität [6]; die Reaktivität hängt jedoch auch von der Natur des Lösungsmittels ab.

[**] Prof. Dr. H. Wendt
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

[**] Die aufzuwendende elektrische Mindestenergie ergibt sich (in relativ grober Abschätzung) aus der Differenz der Fußpotentiale der Strom/ Spannungs-Kurven für den jeweiligen anodischen und kathodischen Prozeß:

$\Delta E_{\min}^{\text{el}} \approx (U_{\text{kath}}^{\text{fuß}} - U_{\text{anod}}^{\text{fuß}}) \cdot nF$
n = Zahl der pro Molekül verbrauchten Elektronen
F = Faraday-Konstante

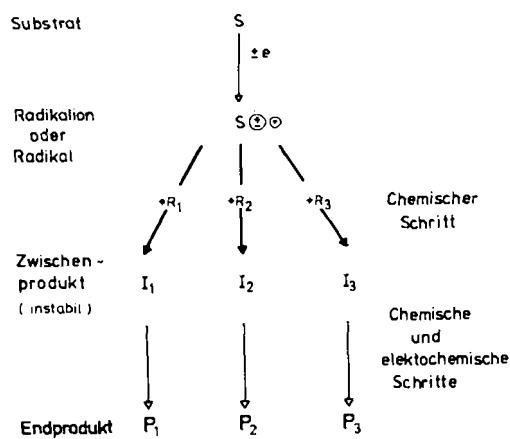


Fig. 1. Schematische Darstellung der Abfolge von erstem Ladungsdurchtritt, chemischem Schritt und weiteren chemischen Schritten oder Ladungsübertragungsschritten. Der erste chemische Schritt bestimmt in der Regel die Struktur des Endprodukts.

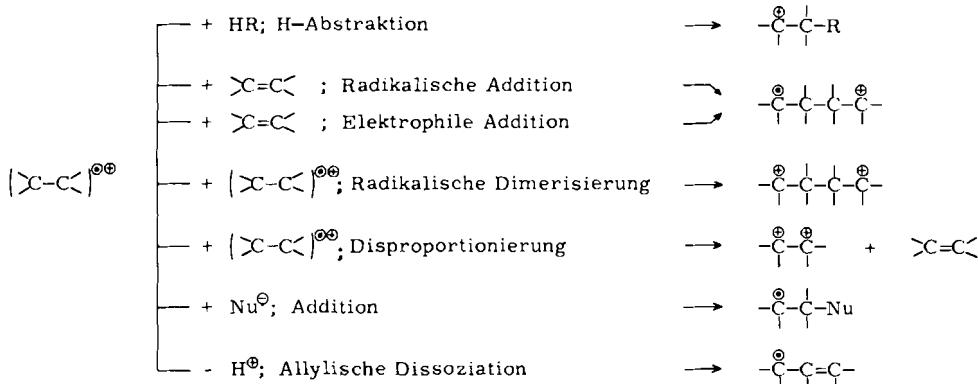


Fig. 2. Sieben parallele Reaktionsmöglichkeiten für Radikalkationen, die durch anodische 1e-Oxidation von Vinylverbindungen entstehen. Allylische Dissoziationen sind nur möglich bei allylischen Edukten mit β -H-Atom.

In vielen genauer untersuchten Fällen bestimmt der erste chemische Schritt [Gl. (2a) bis (2c)], der auf den primären Ladungsdurchtritt folgt, sowohl die Struktur des Endproduktes P_i als auch die Geschwindigkeit (r_i) seiner Entstehung:



$$(dc_{P_1}/dt)/(dc_{P_2}/dt)/(dc_{P_3}/dt) = r_1/r_2/r_3 \quad (3)$$

Wenn man voraussetzen kann, daß die drei Konkurrenzreaktionen sowohl erster Ordnung in bezug auf die Reaktanden R_1 , R_2 und R_3 als auch in bezug auf die reaktive Primärspieze $S^{\bullet\bullet}$ sind, gilt Gl. (4a) (N_{P_i} = mol P_i in der Produktmischung>):

$$\frac{dN_{P_1}}{dN_{P_2}} \cdot \frac{dN_{P_2}}{dN_{P_3}} = \frac{k_1 c_{R_1} c_S}{k_2 c_{R_2} c_S} \cdot \frac{k_2 c_{R_2} c_S}{k_3 c_{R_3} c_S} = \frac{k_1 c_{R_1}}{k_3 c_{R_3}} \quad (4a)$$

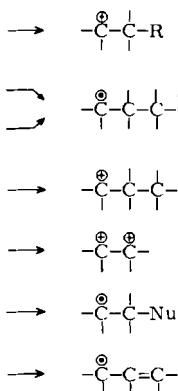
Falls die Konzentrationen von R_1 , R_2 und R_3 sich während der Elektrolyse nicht verändern, gibt der gleiche Ausdruck auch das Molverhältnis der Endprodukte einer satzweise betriebenen Elektrolyse wieder:

$$N_{P_1}/N_{P_2} = (dN_{P_1}/dt)/(dN_{P_2}/dt) \quad (4b)$$

Die Selektivität der Reaktion ist durch Gl. (4c) definiert:

$$\eta(i) = \text{Selektivität } (i) = N_{P_i}/\sum N_{P_j} \quad (4c)$$

Da Reaktionen reaktiver Radikale und Radikalionen häufig nur geringe Aktivierungsenergien aufweisen, ist nicht zu erwarten, daß das Verhältnis $k_1/k_2/k_3$ der Geschwindigkeitskonstanten und die Selektivität $\eta(i)$ durch Veränderung der Arbeitstemperatur wesentlich verändert oder verbessert werden kann^[*]. Stattdessen läßt sich die Selektivität wesentlich wirkungsvoller durch Veränderung der Konzentrationen von R_1 , R_2 und R_3 beeinflussen. Allerdings muß darauf geachtet werden, daß die Steuerung der Reaktandenkonzentrationen im „Reaktionsraum“, das heißt – bei sehr schneller Reaktion der Primärspieze – auf oder vor der Elektrodenoberfläche durchgeführt wird. Ein wichtiges Ziel dieses Aufsatzes ist es zu verdeutlichen, in-



2. Reaktivität der Primärspieze und Reaktionssteuerung

2.1. Randschichtmodelle und Zusammenhang zwischen der Lebensdauer der Primärspieze und der räumlichen Ausdehnung der Reaktionsschicht

Fig. 3 veranschaulicht das Randschichtmodell, und Fig. 4 demonstriert schematisch drei Fälle der Konzentrationsverteilung konkurrierender Reaktanden vor der Elektrode.

[*] Die Arbeitstemperatur kann wegen der mit abnehmender Temperatur zunehmenden Viskosität und der abnehmenden elektrischen Leitfähigkeit etwa -50°C nicht unterschreiten.

Die Basis zur Berechnung solcher Konzentrationsprofile bildet die geschlossene oder numerische Lösung der Differentialgleichung (5), die die Konzentrationsverteilung eines Reaktanden i vor der Elektrode unter dem Einfluß von Konvektion (1. Term), Diffusion (2. Term) und Reaktion (3. Term) unter stationären Bedingungen beschreibt, wie sie für eine normale Elektrolyse typisch sind. Die Lösung

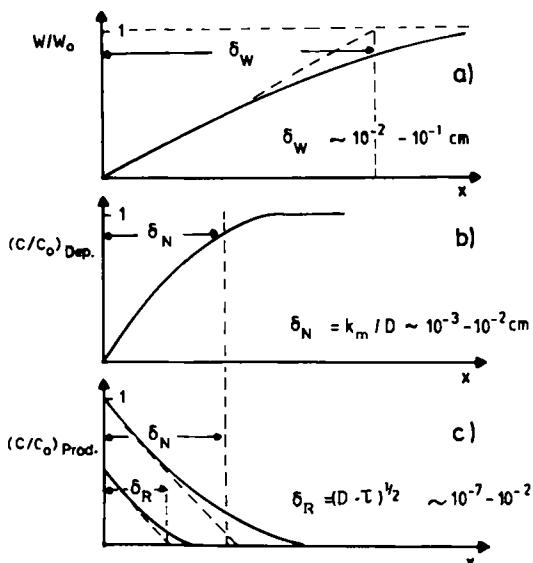


Fig. 3. Darstellung des Randschichtmodells: a) Fluiddynamische Randschicht, in der sich infolge von Wandhaftung und Zähigkeit das Geschwindigkeitsprofil vor der Elektrode einstellt; b) Nernstsche Diffusionsschicht; c) Reaktionsschicht; durch gekoppelten Stofftransport und chemische Reaktion wird das Konzentrationsprofil der Primärspesie von δ_n auf δ_r komprimiert. w = Lineargeschwindigkeit des Elektrolyten, w_0 = Geschwindigkeit im Innern des Elektrolyten, c = Konzentration, k_m = Stofftransportkoeffizient, Dep. = Depolarisator, D = Diffusionskoeffizient, τ = Lebensdauer der Primärspesie.

von Gl. (5) setzt die Kenntnis des fluiddynamischen Geschwindigkeitsprofils vor der Elektrode voraus.

$$\frac{d(w \cdot c_i)}{dy} + D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - r_i = 0 \quad (5)$$

r_i = Geschwindigkeit des Verbrauchs oder der Bildung der i -ten Spezies

w = Lineargeschwindigkeit des Elektrolyten (in der Regel parallel zur Elektrodenoberfläche)

D_i = Diffusionskoeffizient der i -ten Spezies

y = Koordinate in Strömungsrichtung (in der Regel parallel zur Elektrodenoberfläche)

In Elektrolyseanordnungen mit freier oder erzwungener Konvektion^[*] vor der Elektrode entsteht infolge von Wandhaftung und Zähigkeit der Lösung die fluiddynamische Randschicht mit der Dicke δ_w (Fig. 3a)^[**]. Zwischen der Elektrodenoberfläche und δ_w baut sich durch Verbrauch des Depolarisators an der Elektrode oder durch Erzeugung des Elektrolyseproduktes eine räumliche Konzentrationsverteilung der Produkte und des Depolarisators

[*] Jede Betätigung eines eingebauten Rührers und jedes Umpumpen der Elektrolytlösung erzeugt eine „erzwungene“ Konvektion; Dichteunterschiede im Elektrolyten vor der Elektrode oder aufsteigende Gasblasen erzeugen „freie“ Konvektion.

[**] Die Dicke δ_w wird durch die Ausdehnung der Schicht bestimmt, innerhalb derer die Geschwindigkeit des Elektrolyten bei zunehmender Annäherung an die Elektrodenoberfläche stetig auf Null sinkt.

auf. Ihre Ausdehnung in die Lösung hinein beträgt höchstens 0.33 δ_w (Fig. 3a, 3b).

Wird die Bildung dieser „Konzentrationsrandschicht“ nicht durch chemische Reaktionen der jeweils betrachteten Spezies gestört, so spricht man von der Nernstschen Diffusionsschicht mit der Dicke δ_n . Der Quotient D/δ_n charakterisiert den Stofftransportkoeffizienten k_m , der die Stofftransportgeschwindigkeit zur und von der Elektrode bestimmt.

Reagiert die betrachtete Spezies auf dem Weg zur Elektrode (Depolarisator) oder, wenn sie auf der Elektrode erzeugt wurde, auf dem Wege von der Elektrode in das Innere der Lösung, so können bei genügend hoher Reaktionsgeschwindigkeit die durch Diffusion und Konvektion allein erzeugten Konzentrationsprofile kontrahiert werden. Insbesondere wird beim schnellen Verbrauch von Primärspesien durch chemische Reaktionen

- a) die räumliche Ausdehnung des Konzentrationsprofils dieser Spezies wesentlich vermindert,
- b) die Konzentration dieser Spezies vor der Elektrode erniedrigt (Fig. 3c)^[7-9, 12].

Man unterscheidet die nur durch die Bedingung der konvektiven Diffusion definierte Dicke δ_n der Nernstschen Diffusionsschicht von der merklich geringeren Dicke δ_r der Reaktionsschicht, die durch Konkurrenz von chemischer Reaktion und Diffusion bestimmt wird und bei Kenntnis der mittleren Lebensdauer τ der diffundierenden und reagierenden Moleküle durch Gl. (6) abgeschätzt werden kann^[*]:

$$\delta_r \approx (D \cdot \tau)^{1/2} \quad (6)$$

Reagiert die betrachtete Spezies nach einem Zeitgesetz erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k , so ist $\tau = 1/k$; für eine Reaktion zweiter Ordnung ist $\tau = 1/(k \cdot c_{max})$ mit c_{max} = maximale Konzentration im Konzentrationsprofil. Damit läßt sich die Dicke der Reaktionsschichten für Reaktionen erster bzw. zweiter Ordnung abschätzen [Gl. (6a) bzw. (6b)]:

$$\delta_r (\text{R.O. 1}) \approx (D/k)^{1/2} \quad (6a)$$

$$\delta_r (\text{R.O. 2}) \approx (D \cdot k \cdot c_{max})^{1/2} \quad (6b)$$

c_{max} = maximale Konzentration der reaktiven Spezies im Konzentrationsprofil

δ_r beträgt 10^{-2} cm bei Geschwindigkeitskonstanten k von 10^{-1} s^{-1} und fällt auf etwa 10^{-7} cm, wenn k auf 10^9 s^{-1} steigt.

Unterhalb eines Elektrodenabstandes von 10^{-7} cm erscheint es wenig sinnvoll, von einer „Reaktionsschichtdicke“, die nur für homogenkinetisch verlaufende Reaktionen^[**] definiert ist, zu sprechen. Da sich der Abstand von der Elektrodenoberfläche molekularen Dimensionen nähert, sollen solche Reaktionen als heterogenkinetisch verlaufend angesehen werden (siehe Abschnitt 2.4).

[*] Ist δ_r nach Gl. (6) $< 1/3 \delta_n$, kann in Gl. (5) der erste, konvektive Term vernachlässigt werden.

[**] Dies erscheint vor allem auch deswegen gerechtfertigt, weil der Elektrolyt unmittelbar vor der Elektrode oft anders als in großer Entfernung von der Elektrode zusammengesetzt ist. Dies beruht auf Adsorptionseffekten und der Bildung der elektrochemischen Doppelschicht [10].

2.2. Reaktion langlebiger Primärspezies im Innern des Elektrolyten

In Fig. 4 sind die Konzentrationsprofile zweier konkurrierender Reaktanden X und Y, die im Elektrolyten gelöst sind und mit der Primärspezies reagieren sollen, schematisch wiedergegeben. Fig. 4a gilt für sehr langlebige, d. h. sehr wenig reaktive Primär-Radikalionen oder -Radikale, deren mittlere Lebensdauer 10^{-1} s überschreitet^[*].

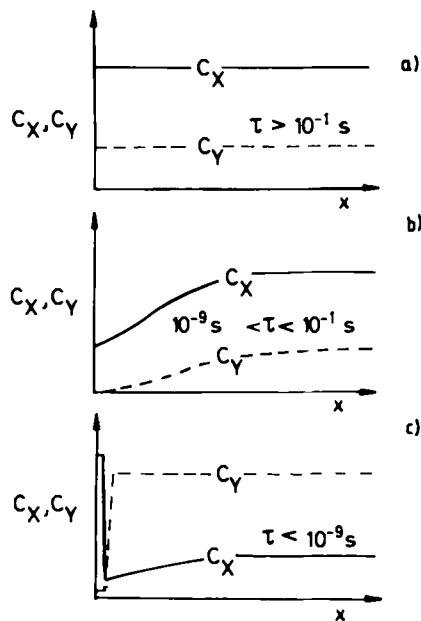


Fig. 4. Konzentrationsverteilung der Reaktanden X und Y in der Reaktions- oder Diffusionsschicht in Abhängigkeit von der Lebensdauer τ der Primärspezies. a) Die Primärspezies reagiert im Innern der Lösung; das Konzentrationsverhältnis der Reaktanden X und Y ist überall gleich. b) Die Primärspezies reagiert homogenkinetisch; Y ist reaktiver als X, doch verarmt die Reaktionsschicht (durch Stofftransporthemmung für Y) an Y, so daß X erfolgreich mit Y konkurriert kann. c) Die Primärspezies reagiert wegen ihrer kurzen Lebensdauer oder aus anderen Gründen (starke Adsorption) heterogenkinetisch. Durch bevorzugte Adsorption kann das Konzentrationsverhältnis von X und Y sich wesentlich von dem im Innern der Lösung unterscheiden. X wird dadurch bei der heterogenkinetischen Reaktion vor Y bevorzugt.

Dann kann der größte Teil der an der Elektrode erzeugten reaktiven Zwischenprodukte durch Diffusion in das Innere der Lösung gelangen, wo er unter „normalen“ Bedingungen, d. h. räumlich konstanter Konzentration, reagiert. In diesem Fall ist also der gesamte Elektrolyt der „Ort der Reaktion“. Die Reaktionslenkung durch Veränderung der Konzentration konkurrierender Reaktanden ist ausschließlich durch Einstellung und Kontrolle dieser Konzentrationen im Elektrolyten selbst möglich.

2.3. Reaktion kurzlebiger Primärspezies in der Reaktionsschicht

2.3.1. Konzentrationsbeeinflussung von Reaktanden durch Stofftransporthemmung

Wenn die Lebensdauer der reaktiven Primärprodukte

[*] In den häufig für Elektrosynthesen organischer Verbindungen verwendeten Lösungsmitteln Acetonitril, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran, die weder ausgeprägt nucleophile noch elektrophile Eigenschaften haben, können so lange Lebensdauern für Primärspezies immer dann erwartet werden, wenn die anodischen bzw. kathodischen Halbstufenpotentiale der Depolarisatoren +1 V bzw. -0.8 V (gegen wäßrige gesättigte Kalomelektrode) nicht überschreiten [11, 42] und die „Selbstreaktion“, d. h. z. B. die Radikal-Radikal-Vereinigung, besonders langsam ist. Dies trifft z. B. für das Radikalkation von Bis(4-methoxyphenyl)sulfid zu (siehe Abschnitt 3.1 [43]).

des Ladungsdurchtritts 10^{-2} s unterschreitet, wird unter den für Elektrolysen üblichen Stofftransportbedingungen ($k_m = 10^{-3}$ bis 10^{-2} cm/s) die Reaktionsschicht dünner als die Nernstsche Diffusionsschicht ($\delta_R < \delta_N$). Wann immer der Transport irgendeines Reaktanden, der in der Reaktionsschicht nahe der Elektrode verbraucht wird, gehemmt ist, kann dessen Konzentration in der Reaktionsschicht niedriger als im Innern des Elektrolyten werden. Im Extremfall sinkt die Konzentration des Reaktanden in der Reaktionsschicht sogar auf den Wert Null (Fig. 4b).

Nimmt man an, daß die Primärspezies sehr viel schneller mit Y als mit X reagiert ($k_Y \gg k_X$) und daß der Transport von Y gehemmt ist, dann wird sich die Primärspezies zunächst – schnell – mit Y bis zum nahezu völligen Verbrauch in der Reaktionsschicht umsetzen; da kaum Y nachgeliefert wird, kommt die – langsame – Reaktion mit X zum Zuge, die nach Stationärwerden der Konzentrationsprofile in summa überwiegt^[**]:

In der Reaktionsschicht gilt dann

$$k_X \cdot \bar{c}_X \gg k_Y \cdot \bar{c}_Y \quad (7)$$

\bar{c}_X, \bar{c}_Y = über die Randschicht gemittelte Konzentrationen

2.3.2. Konzentrationsbeeinflussung der reaktiven Spezies durch die Stromdichte

Eine andere sehr wichtige Möglichkeit zur Reaktionslenkung durch Manipulation der Reaktandenkonzentration, die typisch für Elektrolyseprozesse ist, wird dadurch eröffnet, daß durch einfache Variation der Stromdichte (i [A/cm^2]) die flächenspezifische Produktionsgeschwindigkeit der Primärspezies fast beliebig geändert^[**] werden kann. Dadurch ist es möglich, unmittelbar vor der Elektrode stationär so hohe Konzentrationen von Radikalionen und Radikalen aufzubauen, daß Reaktionen höherer Ordnung, z. B. Radikal-Dimerisierungen oder -Disproportionierungen (Reaktionen zweiter Ordnung) gegenüber Reaktionen erster (oder pseudoerster) Ordnung begünstigt werden. Umgekehrt werden durch Senkung der Stromdichte Reaktionen niedriger Ordnung begünstigt.

In Tabelle 1 sind für Stromdichten von $1\text{ mA}/cm^2$ bis $1\text{ A}/cm^2$ die stationären Radikalkonzentrationen vor der Anode ($x=0$) zusammengestellt, die sich bei anodischer Erzeugung von N_3 -Radikalen aus Azid-Ionen [Gl. (8a)]



unter der Annahme einer homogenkinetisch verlaufenden diffusionskontrollierten Dimerisierung der N_3 -Radikale [Gl. (8b)] ergeben^[7]:



[*] Im Falle vollständiger Stofftransporthemmung für den reaktiveren Reaktanden, der in relativ geringer Konzentration im Innern des Elektrolyten vorliegen soll, wird dessen Reaktionsgeschwindigkeit allein durch seine Stofftransportgeschwindigkeit $dN_X/dt = k_m \cdot c_X^\infty$ bestimmt. Fleischmann et al. haben einen ähnlichen Fall bereits 1970 für die anodische Oxidation von Cyclohexen in Gegenwart von Chlorid-Ionen nachgewiesen [13].

[**] Nach oben wird die Stromdichte durch die maximale Stofftransportgeschwindigkeit des Depolarisators an die Elektrode durch die Größe der Diffusionsgrenzstromdichte $i_0 = n \cdot F \cdot k_m \cdot c^\infty$ begrenzt. Auch nach kleinen Stromdichten gibt es eine praktische Grenze der anwendbaren Stromdichten, die durch die geforderte Mindestproduktionsgeschwindigkeit eines Elektrolyseapparates gegeben ist. Bei technischen Elektrolyseuren liegt diese Untergrenze etwa bei $10\text{ mA}/cm^2$.

Die Daten der Tabelle 1a wurden durch Lösung der Differentialgleichung (5) unter Vernachlässigung des konvektiven Terms erhalten^[7-9, 12]:

$$D \left(\frac{\partial^2 c(N_3^\circ)}{\partial x^2} \right) = k_d \cdot c^2(N_3^\circ) \quad (9a)$$

mit der Lösung^[7-9, 12]

$$c(N_3^\circ)(x=0) = 1.14(i/F)^{2/3} \cdot (k_d \cdot D)^{-1/3} \quad (9b)$$

Tabelle 1b enthält die Resultate einer zweiten Modellrechnung, die auf der Annahme basiert, daß die N₃-Radikale nach pseudoerster Ordnung reagieren können, z. B. durch Addition an ein im Überschuß vorhandenes Olefin.

Für diesen Fall ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung nach Gl. (10) zu

$$k_{add}^{mono} = k_{add} \cdot c(\text{Olefin}) [\text{s}^{-1}] \quad (10)$$

Die Werte der Tabelle 1b resultieren aus der Differentialgleichung

$$D \left(\frac{\partial^2 c(N_3^\circ)}{\partial x^2} \right) = k_{add}^{mono} \cdot c(N_3^\circ) \quad (11a)$$

mit der Lösung

$$c(N_3^\circ)(x=0) = (i/F) \cdot (k_{add}^{mono} \cdot D)^{-1/2} \quad [7-9] \quad (11b)$$

Für k_{add}^{mono} wurde ein Wert von 10^7 s^{-1} angenommen^[7] (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 1. Reaktionsschichtdicke (δ_R) und berechnete Konzentration $c(N_3^\circ)_0$ von anodisch erzeugten N₃-Radikalen an der Oberfläche einer Elektrode, vor der die N₃-Radikale

- a) diffusionskontrolliert rekombinieren ($k_d \approx 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- b) sich in einer Reaktion pseudoerster Ordnung an Styrol (1 mol/L) addieren ($k_{add} = 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

a) diffusionskontrollierte Rekombination				
$i [\text{A}/\text{cm}^2]$	0.001	0.01	0.1	1
$c(N_3^\circ)_0 [\text{mol/L}]$	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$5.31 \cdot 10^{-5}$	$2.47 \cdot 10^{-4}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$
$\delta_R [\text{cm}]$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4.34 \cdot 10^{-6}$	$2.02 \cdot 10^{-6}$	$9.3 \cdot 10^{-7}$
b) Addition an Styrol				
$c(N_3^\circ)_0 [\text{mol/L}]$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
$\delta_R [\text{cm}]$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 1 zeigt, daß selbst bei diffusionskontrollierter (also schnellstmöglicher) bimolekulärer Reaktion von reaktiven Primärradikalen und bei den moderaten Stromdichten von 0.1 A/cm^2 unmittelbar vor der Anode Radikalkonzentrationen von etwa 10^{-4} mol/L stationär erzeugt werden können.

Bei Prüfung der Konkurrenzkonstanten [Gl. (12)]

$$\left\{ \frac{r(\text{Dimerisierung})}{r(\text{Addition})} \right\}_{x=0} = \frac{k_d \cdot c(N_3^\circ)_0^2}{k_{add} \cdot c(N_3^\circ)_0 \cdot c(\text{Olefin})} \quad (12)$$

ergibt sich, daß bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 die Abfangreaktion pseudoerster Ordnung eindeutig überwiegen würde, während bei 1 A/cm^2 die bimolekulare Rekombination der N₃-Radikale und die Abfangreaktion annähernd gleich schnell verlaufen. In diesem Falle sind also die Stromdichte sowie die Konzentration des abfangenden

Olefins (die unmittelbar die Geschwindigkeit der Additionsreaktion beeinflußt) sehr wirksame Prozeßvariablen zur Steuerung der Konkurrenz von Radikaladdition und Radikalvernichtung.

2.4. Heterogenkinetische Reaktion

kurzlebiger Primärspezies auf der Elektrodenoberfläche

Wenn die Lebensdauer der Primärspezies kleiner als 10^{-9} s ist^[*], ändert sich die bisher beschriebene Situation (homogenkinetische Reaktion in der Lösung vor der Elektrode) drastisch: Die reaktiven Spezies haben keine Zeit, die Elektrode, auf deren Oberfläche sie soeben erzeugt wurden, wieder zu verlassen. Heterogenkinetische Reaktionen können auch begünstigt werden, wenn die reaktiven Spezies stark an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden.

In diesen Fällen, in denen der Reaktionsraum auf die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zusammenschrumpft, erfolgt die Reaktion in der Regel in einer Umgebung, deren chemische Zusammensetzung von der des Innern der Lösung zu unterscheiden ist, fallweise sogar erheblich davon abweichen kann. Das Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen Γ_i unterschiedlicher Spezies i weicht häufig beträchtlich vom entsprechenden Verhältnis der Konzentrationen im Innern des Elektrolyten ab, wenn die Komponenten der Elektrolytlösung (Lösungsmittel, Ionen des Leitsalzes, Depolarisator, zugesetzte Reaktanden etc.) sehr verschieden stark adsorbiert werden (genauer: elektrosorbiert^[**])^[14-16].

Fig. 4c demonstriert schematisch den Einfluß der bevorzugten Elektrosorption des Reaktanden X auf das Konzentrationsverhältnis von X und Y an der Oberfläche. Dieses Verhältnis kann sich durch bevorzugte Adsorption von X oder Y häufig um mehrere Zehnerpotenzen gegenüber dem in der Elektrolytlösung vorgegebenen ändern (vgl. Fig. 5 und 6).

Die Gleichungen (13a) und (13b) beschreiben formal die Konsequenz dieser drastischen Veränderung des Konzentrationsverhältnisses an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt für die Selektivität der heterogenkinetischen Reaktion (unter der Annahme zweier möglicher Parallelreaktionen):

$$\Gamma_X / \Gamma_Y > c_X^\infty / c_Y^\infty \quad (13a)$$

$$k_X^{\text{het}} \cdot \Gamma_X / k_Y^{\text{het}} \cdot \Gamma_Y > k_X^{\text{hom}} \cdot c_X / k_Y^{\text{hom}} \cdot c_Y \quad (13b)$$

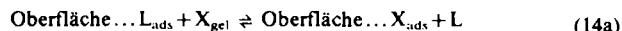
falls gilt: $k_X^{\text{het}} / k_Y^{\text{het}} \approx k_X^{\text{hom}} / k_Y^{\text{hom}}$

Es muß betont werden, daß Elektrosorptionsgleichgewichte – wie ganz allgemein Adsorptionsgleichgewichte an Elektroden/Elektrolyt-Phasengrenzen – gleich stark durch die Natur der Elektrodenoberfläche wie durch die chemischen Eigenschaften der Hauptkomponente des Elektrolyten (allgemein der flüssigen Phase) bestimmt werden. Adsorption aus Flüssigphasen an Festkörperoberflächen ist

[*] Diese Grenze wird z. B. bei Radikaladditionen an Radikalfänger unterschritten, wenn deren Konzentration 1 mol/L beträgt und die Geschwindigkeitskonstanten größer als $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sind (also nahezu diffusionsbedingte Reaktionen).

[**] Bei der Absorption an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt spricht man von Elektrosorption, weil die Adsorptionsverhältnisse durch das Elektrodenpotential wesentlich bestimmt werden.

nämlich stets Verdrängungsadsorption [Gl. (14a)]. Primär an der Festkörperoberfläche adsorbierte Lösungsmittelmoleküle L (Index ads) müssen durch die Moleküle der gelösten (Index gel) Komponente X verdrängt werden:



$$\Gamma_X = \Gamma_{\text{max}} \cdot \frac{K(X)_{\text{ads}} \cdot c(X)}{1 + K(X)_{\text{ads}} \cdot c(X)} \quad (14b)$$

$$-RT \ln K(X)_{\text{ads}} = G^0(X_{\text{ads}}) + G^0(L) - G^0(L_{\text{ads}}) - G^0(X_{\text{gel}}) \quad (14c)$$

Gleichung (14b) und (14c) stellen das Adsorptionsgleichgewicht für das Modell der Langmuir-Isotherme dar und beziehen die Potentialabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichts an Elektroden mit beliebig veränderlichem Potential noch nicht ein. Diese Potentialabhängigkeit ist schematisch in Fig. 5 für neutrale Moleküle S^0 , Anionen An^- und Kationen Kat^+ wiedergegeben, wobei die Bedeutung des Ladungsnulnpunktes (PZC) für die Elektrosorptionsgleichgewichte hervorzuheben ist. Beim Potential des Ladungsnulnpunkts ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Dipolmolekülen der für Elektrolysen üblicherweise benutzten polaren Lösungsmitteln und der Elektrode am geringsten. Deswegen ist die Verdrängung der Lösungsmittelmoleküle durch oberflächenaktive, elektrisch neutrale Moleküle bei Potentialen in der Nähe des Ladungsnulnpunktes am ehesten möglich.

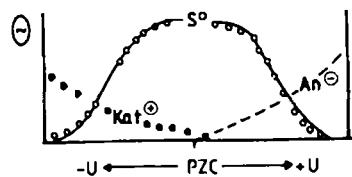


Fig. 5. Schematische Darstellung der Potentialabhängigkeit der Elektrosorption von Kationen (Kat^+), Anionen (An^-) und neutralen Molekülen (S^0): Neutral Moleküle werden am stärksten in der Umgebung des Ladungsnulnpunktes (PZC) adsorbiert. Weicht das Elektrodenpotential U hinreichend vom Ladungsnulnpunkt ab ($PZC \pm 300 \text{ mV}$), so werden Neutralmoleküle desorbiert. Kationen werden mit zunehmend negativem Potential stärker adsorbiert, Anionen mit zunehmend positivem Potential.

Bei starkeren positiven und negativen Potentialen steigt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen der Elektrodenoberflächenladung und den Solvensdipolen so stark an, daß schließlich die adsorbierten Moleküle wieder desorbiert, d. h. durch die (meist relativ kleinen) polaren Lösungsmittelmoleküle vollständig verdrängt werden können. Aus dem gleichen Grunde werden Kationen (Anionen) vor allem bei Potentialen adsorbiert, die negativ (positiv) bezüglich des Ladungsnulnpunkts liegen^[17].

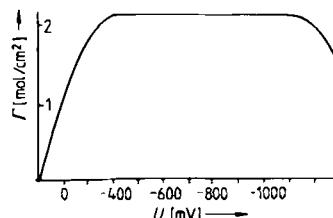


Fig. 6. Adsorptionsisotherme für Strychnin (pH 4.5, $c = 10^{-3} \text{ mol/L}$) an Quecksilber. Die Oberflächenkonzentration Γ ist gegen das Elektrodenpotential U aufgetragen (Ladungsnulnpunkt $\approx -400 \text{ mV}$ gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE)). Bei starker negativen Potentialen wird die Sättigung der Quecksilberoberfläche bei $\Gamma = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ erreicht.

Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades einer Quecksilberelektrode vom Elektrodenpotential für den Fall der Adsorption von einfach protoniertem Strychnin aus wässrigen Lösungen^[18].

Die Bedeutung der Natur der Festkörperoberfläche für die Adsorption aus Lösungen sei an einem älteren Beispiel^[19] demonstriert: Aus Ethanol/Benzol-Mischungen an polaren Festkörpern (Al_2O_3 , SiO_2) wird bevorzugt Ethanol, an Graphit hingegen bevorzugt Benzol adsorbiert. Die Rolle des Lösungsmittels wird durch den folgenden Befund deutlich: Damit die Sättigung einer Quecksilberoberfläche erreicht wird, muß die Strychnin-Konzentration in einer Wasser/Ethanol-Mischung (50/50 v/v)^[20] etwa hundertmal größer als in Wasser sein.

Daher ist zu erwarten, daß durch Wahl einer geeigneten Kombination aus Elektrodenmaterial und Lösungsmittel/Elektrolyt-System darüber entschieden werden kann, ob die Folgereaktionen nach dem ersten Ladungsdurchtritt heterogenkinetisch oder homogenkinetisch ablaufen^[1].

Die bevorzugte Adsorption der Primärspezies an der Elektrodenoberfläche kann häufig die heterogenkatalytisch beschleunigte Reaktion dieser Spezies zur Folge haben^{[21][***]} (vgl. Abschnitt 4.1).

Im folgenden wird anhand der mechanistischen und kinetischen Analyse von vier Elektrosynthesen gezeigt, welche unterschiedlichen Prozeßvariablen oder Methoden zur Steuerung der Reaktandenkonzentrationen entsprechend der Reaktivität und Lebensdauer der Primärspezies herangezogen werden können, um dadurch die Selektivität zu verbessern. Tabelle 2 faßt die Beispiele zusammen, die – bis auf das erste – auf der physikochemischen Analyse präparativer Arbeiten anderer Autoren beruhen^[***].

Im ersten Beispiel handelt es sich um relativ langlebige Radikalkationen, die durch anodische Oxidation von Diarylsulfiden entstehen und deren Folgereaktionen besonders effektiv durch Änderung der Stofftransportbedingungen beeinflußt werden können^[25].

Der zweite Fall behandelt die anodische Oxidation von Azid-Ionen zu N_3 -Radikalen und deren Addition an Olefine. Die N_3 -Radikale reagieren an Platinanoden homogenkinetisch^[7, 26], an Kohleanoden hingegen heterogenkinetisch.

Das dritte Beispiel geht von der kathodischen Reduktion des 2-Acetylpyridins aus, die in heterogen-katalysierter Reaktion an Quecksilberkathoden unter Dimerisierung zum Pinakol führt, jedoch bei Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit geeigneten optisch aktiven Protonendonoren die Synthese von optisch aktivem 1-(2-Pyridyl)ethanol ermöglicht^[24, 54].

[*] Ein gutes Beispiel hierfür ist die Kolbe-Synthese [23], die störungsfrei nur an Platin-Elektroden abläuft, während sich an Graphitanoden die Hofer-Moest-Reaktion vollzieht. Die Bildung von „dimeren“ 1,4-Diazido-Verbindungen, die bei der Oxidation von Azid-Ionen in Gegenwart von Olefinen an Platinanoden (aber kaum an Kohleanoden) beobachtet wird, steht in enger Beziehung zur Kolbe-Synthese [7].

[**] Ketyle, die durch kathodische Reduktion von 2- und 4-Acetylpyridin erzeugt werden, dimerisieren heterogenkatalysiert an Hg-Kathoden zu Pinakolen. Man kann ihre Adsorption durch Konkurrenzadsorption verhindern und damit die Pinakolbildung unterbinden [24].

[***] Das technische Interesse für die anodischen CC-Verknüpfungsreaktionen des zweiten und vierten Beispiels liegt auf der Hand. Die erste Reaktion würde es ermöglichen, die Triarylsulfoniumsalze als elektrochemisch regenerierbare Arylierungsreagentien (z. B. für die Arylierung von Aminen) zu nutzen [34–37]. Die dritte Reaktion könnte den Weg zu einfach durchführbaren asymmetrisch induzierenden Synthesen weisen, die mit sehr geringen Induktormengen auskommen.

Tabelle 2. Vier Beispiele für die Selektivitätsverbesserung bei Elektrosynthesen.

Synthese	Art der ersten Folgereaktion	Mittel zur Selektivitätsverbesserung	Lit.
Anodische Synthese von Triarylsulfonium-Ionen	homogen-kinetisch	a) Änderung der Reaktandenkonzentration im Innern des Lösungsmittels b) Stofftransporthemmung	[41–44]
Anodische Addition von N ₃ -Radikalen an Olefine zu monomeren 1,2- und dimeren 1,4-Diaziden	homogen-kinetisch	a) Wahl des Anodenmaterials (Pt) b) Erhöhung der Olefinkonzentration c) Senkung der Stromdichte	[7, 46, 47]
Kathodische Reduktion von 2-Acetylpyridin unter asymmetrischer Induktion zu 1-(2-Pyridyl)ethanol	heterogen-kinetisch	a) Elektrosorption des Induktors b) Wahl des Kathodenmaterials (Hg, Pb)	[50–55, 57, 58]
Anodische Oxidation von Vinylverbindungen zu veretherten 1,2- und 1,4-Diole	heterogen-kinetisch	a) Wahl des Anodenmaterials b) Stofftransportkontrolle	[11, 27–29, 61, 62]

Als letztes Beispiel wird die anodische Oxidation von Olefinen – insbesondere von Styrol – behandelt. Wegen der heterogenkinetischen Folgereaktionen kann in diesem Fall sowohl die Kontrolle des Stofftransports als auch die Wahl des Anodenmaterials dazu dienen, die Reaktion so zu steuern, daß entweder nur „monomere“ oder vorwiegend „dimere“ Produkte gebildet werden (monomer und dimer beziehen sich nur auf das Kohlenstoffgerüst)^[11, 27–29].

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß in jüngerer Zeit die Schule von Savéant^[30–33] den detaillierten Reaktionsverlauf und die Selektivität der Gesamtreaktion bei der kathodischen Reduktion von Arylhalogeniden in organischen Lösungsmitteln untersucht hat. Savéants Resultate, soweit sie vergleichbare Fälle behandeln, bestätigen die hier angestellten Überlegungen.

3. Selektivitätsverbesserung homogenkinetisch ablaufender Folgereaktionen

3.1. Triarylsulfonium-Ionen durch anodische Oxidation von Diarylsulfiden in nichtwässrigen Lösungen

Die anodische Oxidation von Diarylsulfiden in wässrigen Elektrolyten führt zu Diarylsulfoxiden^[38] [Gl. (15)]:



R¹, R² = Alkyl, Aryl

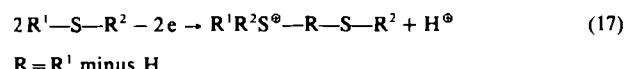
In nichtwässrigen Lösungen geringer Basizität (z. B. in Acetonitril) erhält man jedoch in Gegenwart von Arenen Triarylsulfonium-Ionen [Gl. (16)]^[*]. In diesem Falle findet eine anodische SC-Kupplung statt einer SO-Kupplung statt^[41] [Gl. (16)]:



R¹, R², R³ = Aryl

Diese anodische SC-Kupplung ist allerdings nicht selektiv, da das Diarylsulfid als Kupplungspartner mit dem zugesetzten Aren konkurrenziert. Dies führt in den wenigen bisher untersuchten Fällen dazu, daß fast ausschließlich das unerwünschte Selbstkupplungsprodukt [Gl. (17)] entsteht.

[*] Zur Arylierung mit Triarylsulfoniumsalzen siehe [34–37]. Allerdings erscheint die nichtelektrochemische Herstellung von Triarylsulfoniumsalzen aus Diarylsulfiden und Arylhalogeniden durch Friedel-Crafts-Reaktion [39] oder Umsetzung von Diarylsulfiden mit Diaryliodoniumsalzen [40] wenig problematisch.



So erhielten Magno und Bontempelli bei der Oxidation von Diphenylsulfid in Gegenwart von Benzol und von Ditolylsulfid in Gegenwart von Toluol überhaupt nur das Selbstkupplungsprodukt^[41].

Im Gegensatz dazu entstehen allerdings durch anodische Oxidation von Bis(methoxyphenyl)sulfid in Gegenwart von Anisol in relativ guten Ausbeuten Tris(methoxyphenyl)sulfonium-Ionen^[42]. Als einziges Nebenprodukt bildet sich Bis(methoxyphenyl)sulfoxid aus dem Primär-Radikalkation und den letzten Resten an Wasser, die im Solvens (getrocknetem Acetonitril) noch vorhanden waren.

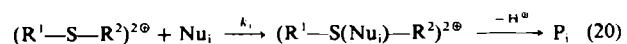
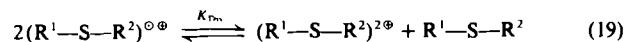
3.1.1. Die chemische Reaktion von Radikalkationen unterschiedlicher Diarylsulfide

Primär gebildete, relativ stabile Radikalkationen von Diarylsulfiden, die bei Potentialen zwischen 1 und 1.5 V (vs. SCE) nach Gl. (18) entstehen^[42, 43]:



reagieren nicht direkt mit Nucleophilen wie Arenen, Wasser oder noch nicht umgesetztem Diarylsulfid.

Das Dikation, das durch ein sich schnell einstellendes Disproportionierungsgleichgewicht ständig nachgeliefert wird [Gl. (19)], setzt sich allerdings mit Nucleophilen um; nach Protonenabspaltung resultiert das stabile Endprodukt P_i [Gl. (20)]^[43, 44]:



Der Reaktionssequenz (18) bis (20) entspricht das Reaktionszeitgesetz für die Bildung der Endprodukte [Gl. (21)]:

$$r(P_i) = k_1 \cdot K_{Dis} \cdot c^2(\text{Radikal}) \cdot c(Nu_i) / c(\text{Diarylsulfid}) \quad (21)$$

K_{Dis} = Disproportionierungskonstante

Tabelle 3 faßt die Redoxpotentiale^[*] des in Gl. (18) dargestellten Ladungsübergangsgleichgewichts für mehrere Di-

[*] Die Redoxpotentiale des Redoxpaars Diarylsulfid/Diarylsulfid-Radikalkation können aus den Halbstufenpotentialen der Oxidation von Diarylsulfiden nach einer Korrektur, die die Kinetik der Reaktion berücksichtigt, gewonnen werden.

Tabelle 3. Formale Redoxpotentiale E_{a} (vs. SCE) des Redoxpaars Diarylsulfid/Diarylsulfid-Radikalkation und formale Geschwindigkeitskonstanten ($k_i^{\text{form}} = k_i \cdot K_{\text{Dis}}$) für Kupplungsreaktionen des Radikalkations mit unterschiedlichen Partnern (23 °C, 0.1 mol/L NaClO₄ in Acetonitril).

R in R ₂ S	E_{a} [mV] vs. SCE]	k_i^{form} [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	für die Reaktion von R ₂ S ^{•+} mit:			
		H ₂ O	R ₂ S	Anisol	Mesitylen	RH
Phenyl	1483	10 ⁷	6 · 10 ⁷	—	5 · 10 ⁵	10 ⁴ (Benzol)
4-Tolyl	1380	10 ⁶	5 · 10 ⁶	—	5 · 10 ⁶	3 · 10 ⁴ (Toluol)
Mesityl	1340	—	[a]	—	100	100 (Mesitylen)
4-Methoxy-phenyl	1080	80	[a]	240	40	240 (Anisol)

[a] Keine Reaktion; $k_i < 100$.

arylsulfide zusammen und führt (soweit bekannt) die formalen Geschwindigkeitskonstanten $k_i^{\text{form}} = k_i \cdot K_{\text{Dis}}$ [L mol⁻¹ s⁻¹] der Primär-Radikalkationen mit Nucleophilen auf. Die Konstanten k_i^{form} korrelieren recht gut mit den Redoxpotentialen der Diarylsulfide^[*], und die Nucleophilie der Kupplungspartner beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit, wie dies für die elektrophile Substitutionsreaktion [Gl. (20)] zu erwarten ist.

Entsprechend dem kinetischen Ansatz [Gl. (21)] ergibt sich die Zusammensetzung der Produktmischung, die entsteht, wenn das Primär-Radikalkation gleichzeitig mit mehreren Nucleophilen reagiert [Gl. (22)]:

$$c(P_1)/c(P_2)/c(P_3) = k_1 \cdot \bar{c}(\text{Nu}_1)/k_2 \cdot \bar{c}(\text{Nu}_2)/k_3 \cdot \bar{c}(\text{Nu}_3) \quad (22)$$

$\bar{c}(\text{Nu}_i)$ ist die über die Reaktionsschichtdicke δ_R gemittelte Konzentration der Nucleophile [Gl. (23)]:

$$\bar{c}(\text{Nu}_i) = 1/\delta_R \cdot \int_{x=0}^{x=\delta_R} c(\text{Nu}_i) dx \quad (23)$$

3.1.2. Verbesserung der Selektivität bei der anodischen Bildung von Triarylsulfonium-Ionen

Anodische Synthese von Tris(4-methoxyphenyl)sulfonium-Ionen unter Vermeidung der Sulfoxidbildung in Acetonitril: Bei der Reaktion des relativ stabilen Radikalkations von Bis(4-methoxyphenyl)sulfid in Acetonitril wird, solange mehr als 10⁻¹ mol/L Anisol vorhanden sind, das unerwünschte Selbstkupplungsprodukt nicht gebildet. Jedoch erhält man auch in sehr sorgfältig getrocknetem Acetonitril als Lösungsmittel noch immer Bis(4-methoxyphenyl)sulfoxid, da die Wasser-Konzentration im Elektrolyten kaum unter 0.1–0.2 Gew.-% (ca. 10⁻¹ mol/L) gesenkt werden kann.

Die Selektivität η der Bildung des Tris(4-methoxyphenyl)sulfonium-Ions [Gl. (24)] hängt wesentlich vom Konzentrationsverhältnis $c(\text{Anisol})/c(\text{H}_2\text{O})$ ab:

$$\eta = \frac{1}{1 + k(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})/k(\text{Anisol}) \cdot c(\text{Anisol})} \quad (24)$$

Fig. 7 gibt für vorgegebene Konzentrationsverhältnisse $c(\text{H}_2\text{O})/c(\text{Anisol})$ die experimentell ermittelten Selektivitäten für die Bildung der Tris(4-methoxyphenyl)sulfonium-Ionen an (gestrichelte Kurve: nach Gl. (24) berechnet).

[*] Höhere Redoxpotentiale entsprechen höheren Reaktivitäten der Radikalkationen; mithin sind höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten, wenn eine homologe Verbindung ein höheres Redoxpotential aufweist.

Daß die gefundenen Ausbeuten bei niedriger Wasserkonzentration besser als die berechneten Werte sind, spiegelt die Wasserverarmung in der Diffusions- und Reaktionschicht wider. Bei den angewendeten Stromdichten $i \geq 0.5 i_d$ wird die Selektivität durch Verarmung an Wasser (als reaktiveres Nucleophil) in der Diffusions- und Reaktionschicht verbessert (vgl. Fig. 4b).

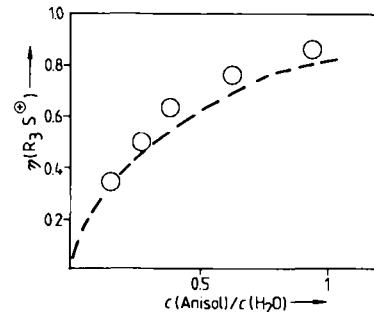


Fig. 7. Abhängigkeit der Selektivität (Stromausbeute) η für die anodische Synthese von Tris(4-methoxyphenyl)sulfonium-Ionen vom Verhältnis der Konzentrationen an Anisol und Wasser im Elektrolyten (Acetonitril/NaClO₄). Gestrichelte Kurve: Berechnete Werte nach Gl. (24).

Versuche zur Herstellung von Tri-4-tolyl- und Triphenylsulfonium-Ionen: Bei der anodischen Oxidation von Diphenyl- und Di-4-tolylsulfid fanden Magno und Bontemelli^[41] nur anodische Selbstkupplung. Dies beruht auf den sehr unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der Selbstkupplung und der Kupplung mit Benzol bzw. Toluol. Im System Di-4-tolylsulfid/Toluol verläuft die Selbstkupplung 100mal schneller als die Kupplung mit dem Aren, im System Diphenylsulfid/Benzol sogar mehr als 1000mal schneller (Tabelle 3).

Gleichung (25) gibt die Selektivität für den Fall an, daß die Kupplung mit Wasser als Nucleophil vernachlässigt wird:

$$\eta(R_3S^\bullet) = \frac{dc(R_3S^\bullet)/dt}{dc(R_3S^\bullet)/dt + dc(R_2S - R'SR^\bullet)/dt} = \frac{k_1 \cdot \bar{c}(RH)}{k_1 \cdot \bar{c}(RH) + k_2 \cdot \bar{c}(R_2S)} \quad (25)$$

\bar{c}_i = mittlere Konzentration in der Reaktionsschicht
 $R' = R$ minus H

Aus Gl. (25) ist unmittelbar zu erkennen, daß die Reaktion um so selektiver wird, je geringer die Konzentration des Diarylsulfids in der Reaktionsschicht vor der Elektrode und je höher dort die Konzentration des Arens ist.

Wenn die der Arbeitselektrode aufgeprägte Stromdichte i sich der Diffusionsgrenzstromdichte i_d nähert, nimmt bekanntlich die Konzentration des Depolarisators – d. h. des Diarylsulfids – vor der Elektrode wesentlich gegenüber der Konzentration in der Masse der Lösung ab. Durch Nutzung des Effekts kann man die Bedingungen für eine Kupplung mit dem Aren in der Reaktionsschicht wesentlich verbessern (vgl. Fig. 4b). Gleichung (26) gilt näherungsweise für die Diarylsulfid-Konzentration im Bereich der Reaktionsschicht^[*]:

[*] Diese Näherung setzt voraus, daß die Reaktionsschichtdicke δ_R weniger als 10% der Dicke der Diffusionsschicht (δ_N) beträgt.

$$c_x(R_2S) \approx [1 - (i/i_d)] \cdot c^\infty(R_2S) \quad (26)$$

$x \leq \delta_R$; c^∞ = Konzentration im Innern der Lösung
 x = Elektrodenabstand

Aus Gl. (25)–(27) resultiert dementsprechend die Abhängigkeit der Selektivität von der Gesamtkonzentration (c^∞) des Diarylsulfids oder des Arens und von der Stromdichte:

$$\eta(R_2S^\ominus) = \frac{a}{1+a-i/i_d} \quad (27)$$

$$a = k_1/k_2 \cdot (c^\infty(RH)/c^\infty(R_2S))$$

In Fig. 8a sind für die Kupplung von Di-4-tolylsulfid mit Toluol zu Tri-4-tolylsulfonium-Ionen die experimentell ermittelten Selektivitäten in Abhängigkeit von i/i_d aufgetragen.

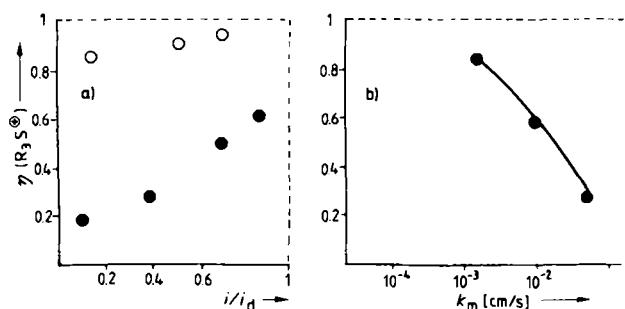


Fig. 8. Selektivität (Stromausbeute) η für die anodische Synthese von Tri-4-tolylsulfonium-Ionen. a) Abhängigkeit vom Verhältnis der aktuellen Stromdichte i zur Diffusionsgrenzstromdichte i_d bei Verwendung von Platinanoden (●) oder Graphitanoden (○). b) Abhängigkeit vom Stofftransportkoeffizienten k_m (bei 70% i_d).

Bei Verwendung von Platinanoden wird bei Annäherung an den Diffusionsgrenzstrom ($i/i_d = 1$) tatsächlich die Tri-4-tolylsulfonium-Ausbeute, die bei sehr niedrigen Stromdichten und Toluolkonzentrationen von 1 mol/L sowie Di-tolylsulfid-Konzentrationen von 10^{-2} mol/L bei 20% liegt, bis auf 60% angehoben (volle Kreise in Fig. 8a). Es ist nicht leicht, unter praktischen Elektrolysebedingungen zeitunabhängig an der Arbeitselektrode die Diffusionsgrenzstromdichte einzustellen. Daher empfiehlt es sich, etwas kleinere Stromdichten zu wählen, jedoch die stationäre Konzentration des Depolarisators Di-4-tolylsulfid innerhalb der Reaktionsschicht durch Verwendung von Stofftransportbarrieren^[*] zu senken. Die offenen Kreise zeigen die Resultate der gleichen Elektrosynthese, jedoch bei Verwendung von Kohleanoden anstelle von Platinanoden. In diesem Fall verläuft die Reaktion nicht mehr homogen-, sondern heterogenkinetisch^[**], und dadurch wird (erfreulicherweise) die Selektivität erhöht. Es gelingt nicht – auch nicht an Kohleanoden – bei der Oxidation von Diphenylsulfid in Gegenwart von Benzol nachweisbare Mengen von Triphenylsulfonium-Ionen zu erzeugen^[43,44].

[*] Als Stofftransportbarriere kann ein Vlies oder Tuch dienen, das die Elektrode bedeckt und durch seine Dicke die effektive Dicke der Diffusionsschicht bestimmt. Allerdings sinken die Diffusionsgrenzstromdichte und die Raumzeitausbeute des Apparates reziprok mit der Vliestdicke. In einem solchen Fall müssen spezielle Elektrolysezellen verwendet werden, z. B. die Swiss-Roll-Zelle [45].

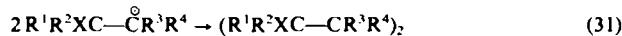
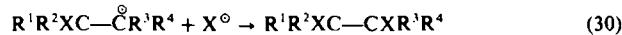
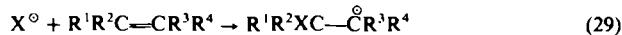
[**] Durch Analyse der Strom/Spannungs-Kurven kann man zeigen, daß an Kohleanoden die stationäre Radikalionenkonzentration abnimmt [44], da offensichtlich die Reaktion des Diarylsulfid-Dikations an Graphit heterogen katalysiert wird.

Fig. 8b gibt die berechnete und beobachtete Abhängigkeit von η vom Stofftransportkoeffizienten k_m an.

3.2. Addition anodisch gebildeter Radikale an Olefine

3.2.1. Grundzüge der Reaktion

Seit mehr als zehn Jahren ist bekannt^[46], daß Radikale, die durch anodische Oxidation von Anionen erzeugt werden, sich an Olefine addieren, wobei „dimere“ 1,4-disubstituierte und monomere 1,2-disubstituierte Kohlenwasserstoffe entstehen [Gl. (28)–(31)].



Schäfer et al. haben diese Elektrosynthesereaktion eingehend auf ihre allgemeine Anwendbarkeit hin untersucht^[47]. Struktur und Art der Elektrolyseprodukte werden entscheidend durch die Wahl des Anodenmaterials beeinflußt. An Platinanoden entstehen häufig in guten Ausbeuten die dimeren Produkte [Gl. (31)], während sich an Graphit- und Kohleanoden wesentlich mehr monomere disubstituierte Kohlenwasserstoffe bilden [Gl. (30)]. Die an Kohleanoden erzeugten monomeren Produkte enthalten häufig unterschiedliche Substituenten X und Y, wobei Y eine nucleophile Gruppe ist, die in der Regel aus dem Solvensmolekül stammt^[48].

3.2.2. Anodische Addition von N_3^\bullet -Radikalen an Olefine

Elektrodenkinetik der Oxidation von Azid-Ionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln an unterschiedlichen Anoden: Eine detaillierte elektrodenkinetische Untersuchung der anodischen Oxidation von Azid-Ionen, die sich sehr gut als Modellsystem für Elektrosynthesen des Typs (28)–(31) eignen, ist an Graphit, Glaskohlenstoff und Platin in Abwesenheit und in Anwesenheit von Olefinen durchgeführt worden.

Die angewendete Methode ermöglicht es, die Kinetik der chemischen Reaktionen der Primärspesien zu untersuchen und einen der Hauptgründe zu erkennen, warum die Elektrosynthese an Graphit- und an Platin-Elektroden so unterschiedlich verläuft^[7,26]. Die Untersuchung basiert auf der Analyse von stationären Stromspannungskurven, die nach dem in Abschnitt 2.3 skizzierten homogenkinetischen Modell quantitativ ausgewertet wurden. Tabelle 4 enthält die an den drei Typen von Elektroden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Dimerisierung von N_3^\bullet -Radikalen und für die Addition dieser Radikale an einige Olefine.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{add} der scheinbaren homogenkinetischen Reaktion hängt deutlich vom Elektrodenmaterial ab. Die N_3^\bullet -Dimerisierung ebenso wie die N_3^\bullet -Addition an Olefine verlaufen am schnellsten an Graphit, weniger schnell an Glaskohlenstoff- und am langsamsten an Platinanoden.

[*] Bei Elektrolysen in Alkoholen ROH bzw. Acetonitril ist Y = OR bzw. (nach Hydrolyse) Y = NH-CO-CH₃.

Tabelle 4. Formale [a] (mit dem Modell homogenkinetischer Reaktionen berechnete) Geschwindigkeitskonstanten k_{add} für die Addition anodisch erzeugter N_3^\ominus -Radikale an Olefine unter Verwendung von Platin-, Glaskohlenstoff- und Graphitanoden (Sigr. P 127) [7].

$\text{N}_3^\ominus +$ Reaktand	Platin	$k_{\text{add}} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$ [b]	Glaskohlenstoff	Graphit
N_3^\ominus [c]	10^{10}	—	$5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{13}$
1-Octen	$2 \cdot 10^3$	$(2 \cdot 10^3)$	$3 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^9$
cis-Stilben	$1 \cdot 10^6$	$(4 \cdot 10^4)$	$7.5 \cdot 10^6$	$8.4 \cdot 10^9$
trans-Stilben	$4 \cdot 10^2$	$(1 \cdot 10^4)$	$4.8 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^{11}$
Styrol	$2 \cdot 10^2$	$(1 \cdot 10^5)$	$1.5 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{10}$
1,1-Diphenylethylen	$6 \cdot 10^2$	$(2 \cdot 10^5)$	$6 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{11}$
1,4-Diphenylbutadien	$4 \cdot 10^4$	—	$1.5 \cdot 10^{10}$	$6.4 \cdot 10^{12}$

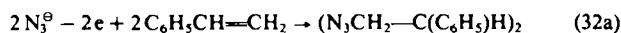
[a] Die derart aus elektrodenkinetischen Daten berechneten Werte können prinzipiell größer werden als für diffusionsbestimmte Reaktionen zu erwarten ist ($\approx 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), wenn die Reaktion heterogen katalysiert verläuft. [b] Vergleichswerte für die homogenkinetische Reaktion von Methylradikalen [49a]. [c] Dimerisierung.

In mehreren Fällen haben die Geschwindigkeitskonstanten, die aus der experimentell bestimmten N_3^\ominus -Radikal-Konzentration vor der Anode berechnet wurden, für Glaskohlenstoff- und Graphitanoden scheinbar einen höheren Wert als für die diffusionskontrollierten Reaktionen ($10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) erwartet. Diese Beobachtungen können nur dadurch erklärt werden, daß an Glaskohlenstoff- und noch ausgeprägter an Graphitanoden die Reaktion der N_3^\ominus -Radikale heterogen katalysiert wird, während die Reaktion an Platinanoden im wesentlichen homogenkinetisch (also in der Lösung) erfolgt. Nur deswegen erscheinen die nach dem homogenkinetischen Modell berechneten Geschwindigkeitskonstanten im ersten Fall größer als diffusionsbedingt.

Tabelle 4 enthält auch zum Vergleich mit den an Platinanoden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der homogenkinetischen Addition die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von Methylradikalen an Olefine^[49a]. k_{add} ist zwar für N_3^\ominus entsprechend der höheren Reaktivität durchweg zwei bis drei Zehnerpotenzen größer als für CH_3^\ominus , doch sind die Geschwindigkeitskonstanten entsprechend der Art des Olefins für beide Radikale ähnlich abgestuft. Allerdings scheint N_3^\ominus stärker elektrophil zu sein als CH_3^\ominus , wie die deutlich erhöhten Werte für die Addition an die phenylsubstituierten Vinylverbindungen zeigen.

Der Unterschied im Reaktionsmechanismus der N_3^\ominus -Radikale an Platin- bzw. Graphitanoden erklärt auch das unterschiedliche Ergebnis der präparativen Elektrosynthese an diesen Elektroden^[26].

An Platinanoden kann bei der Oxidation von Azid-Ionen in Gegenwart von Styrol in guter Ausbeute 1,4-Diazido-2,3-diphenylethan neben wenig 1,2-Diazido-1-phenylethan gewonnen werden (vgl. Fig. 9a):



An Kohleanoden jedoch ist der Anteil dieses dimeren Produktes sehr viel geringer, und man findet vor allem das monomere 1,2-Diazido-1-phenylethan:



Der Grund hierfür scheint zu sein: An Platinanoden ist eine Weiteroxidation des im ersten chemischen Reaktions-

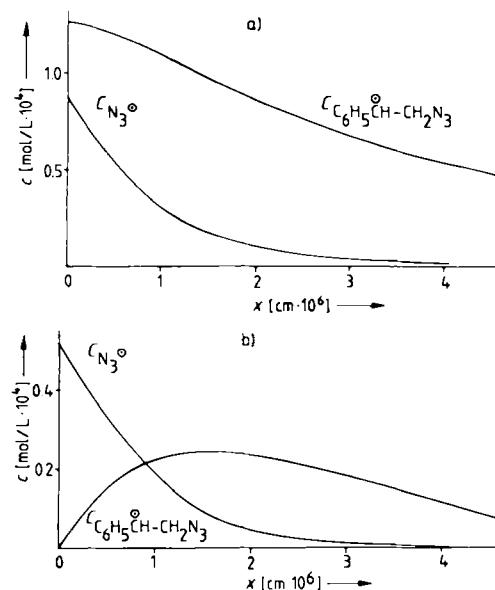


Fig. 9. Berechnete Konzentrationsprofile für N_3^\ominus -Radikale und sekundär entstandene C-Radikale für die anodische Oxidation von Azid-Ionen in Gegenwart von Styrol. Als Basis der Berechnung diente die aus elektrodenkinetischen Messungen gewonnene Geschwindigkeitskonstante für die Addition von N_3^\ominus -Radikalen an Styrol ($k_{\text{add}} = 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). Aus den Profilen lassen sich die unten angegebenen relativen Stromausbeuten η_{rel} berechnen, die befriedigend mit experimentellen Resultaten übereinstimmen. $i = 100 \text{ mA/cm}^2$, $k_{\text{add}} = c(\text{Styrol}) = 10^7 \text{ s}^{-1}$. a) Oxidation an Platinanoden, b) Oxidation an Kohleanoden. Im Gegensatz zum Fall (a) wird angenommen, daß an Kohleanoden die Oxidation des C-Radikals zum Carbokation nicht gehemmt ist.

$\eta [\%]$	Pt-Anode		C-Anode	
	ber.	exp.	ber.	exp.
Dimer	75.5	70	5.7	10
Monomer	17.4	20	91.6	40
N_3^\ominus	7.1	10	2.7	50

schritt [Gl. (29)] entstehenden C-Radikals zum Carbokation zwar im Prinzip möglich^[49b]



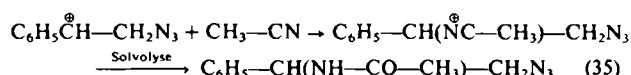
doch wird diese Weiteroxidation vermutlich wegen starker Adsorption von Azid-Ionen an der Platinelektrode praktisch unterbunden. Die Folge ist die homogenkinetische Vereinigung der nach Gl. (29) gebildeten C-Radikale zum Dimer [Gl. (31)] und konkurrierend damit die Vereinigung des C-Radikals mit dem N_3^\ominus -Radikal zum Monomer [Gl. (30)].

Fig. 9a veranschaulicht diese Reaktionsbedingungen durch berechnete Konzentrationsprofile der N_3^\ominus - und C-Radikale vor Platin-Elektroden. Als Berechnungsgrundlage dienten die aus elektrodenkinetischen Messungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Additionsreaktion. Die Ausbeuten, die den berechneten Profilen entsprechen, stimmen recht gut mit den präparativen Resultaten überein.

An Kohleanoden vollzieht sich die Addition [Gl. (29)] zum erheblichen Teil heterogenkinetisch, und außerdem erscheint die Weiteroxidation der homogenkinetisch erzeugten C-Radikale zu Carbokationen nur wenig gehemmt. Fig. 9b zeigt die unter diesen Bedingungen zu erwartenden Konzentrationsprofile für die N_3^\ominus - und die C-Radikale sowie die berechneten Stromausbeuten. Obwohl die Übereinstimmung zwischen experimentellen und aus-

kinetischen Daten berechneten Ausbeuten schlechter ist als in Fig. 9a, geht aus Fig. 9b das Wesentliche hervor: ein erheblicher Anstieg der Ausbeute des Monomers gegenüber dem Dimer[*].

Endprodukt der anodischen Addition von N_3° -Radikalen an Olefine ist bei Verwendung von Kohleanoden überwiegend ein Monomer, das durch Reaktion der nach Gl. (32c) gebildeten Carbokationen mit Nucleophilen (Azid-Ionen, basisches Lösungsmittel, Anionen des Leitelektrolyts und in seltenen Fällen nicht umgesetztes Olefin) entsteht. Drei der möglichen abschließenden Reaktionen sind in Gl. (33)–(35) am Beispiel der N_3° -Radikal-Addition an Styrol bei Verwendung von Graphitanoden dargestellt^[26].



Produktoptimierung für die anodische Addition von N_3° -Radikalen an Styrol unter Verwendung von Platinanoden:

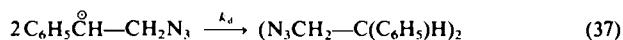
In diesem Fall stellen sich zwei Fragen:

- Wie kann die unerwünschte Vernichtung der anodisch produzierten N_3° -Radikale durch Dimerisierung [Gl. (8b)] vermieden werden?
- Wie erreicht man eine möglichst hohe Ausbeute an Dimeren entsprechend Gl. (32a)?

Die Radikal-Dimerisierung ist zweiter Ordnung bezüglich der N_3° -Radikale. Dagegen ist die Addition nach Gl. (29) in bezug auf die N_3° -Radikale erster Ordnung. Man kann daher durch Verringerung der Stromdichte die Vernichtung der N_3° -Radikale unterbinden, wenn Gl. (36) gilt:

$$k_{\text{add}} \cdot c(\text{Styrol}) > k_{\text{dim}} \cdot c(\text{N}_3^{\circ})_{\text{a}} \quad (36)$$

Zur Optimierung der Dimerausbeute hat man zu berücksichtigen, daß die Reaktionen (30) [\cong (38)] und (31) [\cong (37)] in der Reaktionsschicht miteinander konkurrieren und beide Reaktionen mit diffusionskontrollierten Geschwindigkeiten ablaufen ($k_d \approx 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$):



Durch Erhöhung der Olefinkonzentration, die die Addition [Gl. (29)] beschleunigt und die stationäre N_3° -Radikal-Konzentration in der Reaktionsschicht verringert, sowie durch Senkung der anodischen Stromdichte i , die in gleicher Richtung wirkt, kann die Dimerausbeute erhöht werden. Gl. (39) gibt diesen Zusammenhang formal wieder:

$$\frac{\bar{r}(\text{Dimerbildung})}{\bar{r}(\text{Monomerbildung})} \sim (c(\text{Olefin})/i)^{1/2} \quad (39)$$

\bar{r} =über die Reaktionsschicht gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit; gilt nur näherungsweise und nur im Bereich $0.3 < (1 - \eta(\text{N}_2)) < 0.7$.

[*] Die heterogenkatalytische Beschleunigung der Dimerisierung von N_3° an Kohleanoden [vgl. Gl. (8b)] wird durch das für Fig. 9b durchgerechnete homogenkinetische Modell nicht erfaßt.

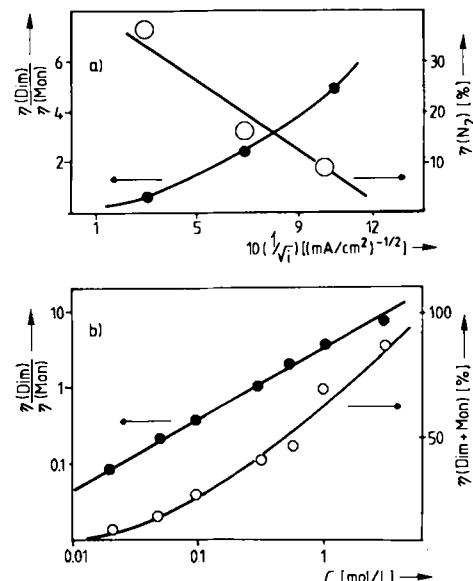


Fig. 10. Konkurrierende Reaktionen bei der anodischen Addition von N_3° -Radikalen an Styrol. a) Abhängigkeit des Verhältnisses von Dimer- zu Monomer-Ausbeute und der Ausbeute an N_2 (entstanden durch Vernichtung von N_3° via Dimerisierung) von der Stromdichte i . Erhöhung der Stromdichte begünstigt die Radikalvernichtung ($c(\text{Styrol}) = 1 \text{ mol/L}$). b) Abhängigkeit des Verhältnisses von Dimer- zu Monomer-Ausbeute und der Gesamtausbeute von der Styrolkonzentration c . Sowohl das Ausbeuteverhältnis als auch die Gesamtausbeute werden durch Erhöhung der Styrolkonzentration verbessert ($i = 46 \text{ mA/cm}^2$).

Fig. 10 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeuten für das Monomer, das Dimer und den unerwünschten Stickstoff von der Stromdichte und der Styrolkonzentration; Gl. (39) kann demnach halbquantitativ verifiziert werden.

4. Selektivitätsverbesserung heterogenkinetisch ablaufender Folgereaktionen

4.1. Kathodische Reduktion von 2-Acetylpyridin

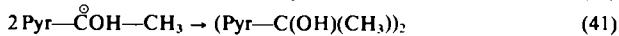
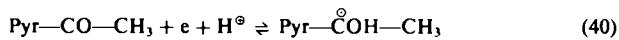
4.1.1. Asymmetrische Induktion durch adsorbierte optisch aktive Verbindungen

Daß in Gegenwart oberflächenaktiver optisch aktiver organischer Verbindungen bei der kathodischen Reduktion von Carbonyl- zu Hydroxyverbindungen bevorzugt eines der beiden optischen Isomere entstehen kann, ist seit den Arbeiten von Horner et al.^[50, 51], Grimshaw et al.^[52], Jubault et al.^[53] sowie Kariv et al.^[54] bekannt. Auch bei anodischen Prozessen konnte asymmetrische Induktion in Gegenwart oberflächenaktiver Induktoren nachgewiesen werden^[55]. Die besten optischen Ausbeuten erhielten Kariv et al.: Bei der Reduktion von 2-Acetylpyridin zu 1-(2-Pyridyl)ethanol in Gegenwart von protoniertem Strychnin an Quecksilberkathoden betrug die optische Ausbeute bis zu 50% (+)-Isomer, 25% (-)-Isomer.

4.1.2. Polarographische Untersuchungen und präparativer Verlauf der Acetylpyridinreduktion in Abwesenheit und in Anwesenheit von Strychnin

Das Polarogramm von 2-Acetylpyridin zeigt in wäßrigen oder alkoholisch/wäßrigen Lösungen bei pH-Werten zwischen 0 und 3.5 zwei getrennte Einelektronenstufen (Fig. 11a). Die erste Stufe hat reversiblen Charakter, und ihr

Halbstufenpotential ist pH-abhängig. Die Steilheit der Stufe ist größer als für eine „normale“^[*] Einelektronenstufe erwartet wird. Aus der pH-Abhängigkeit folgt eine formale Reaktionsordnung der Protonen von 1, und aus der Steilheit der Stufe kann gefolgert werden^[57], daß das an der Kathode primär erzeugte Ketyl [Gl. (40)] in einer Reaktion zweiter Ordnung verbraucht wird. Es liegt nahe anzunehmen, daß das Pinakol unter diesen Bedingungen nach Gl. (41) durch Dimerisierung des Ketyls erzeugt wird.



Pyr=2-Pyridyl

Bei Zugabe oberflächenaktiver, aber chemisch inerter Zusätze wie Tetrabutylammonium-Ionen, die an der Quecksilberoberfläche stark adsorbiert werden, beobachtet man statt zweier Einelektronenstufen nurmehr eine reversible Zweielektronenstufe (Fig. 11a). Die pH-Abhängigkeit ihres Halbstufenpotentials weist auf eine elektrochemische Reaktionsordnung der Protonen von 2.

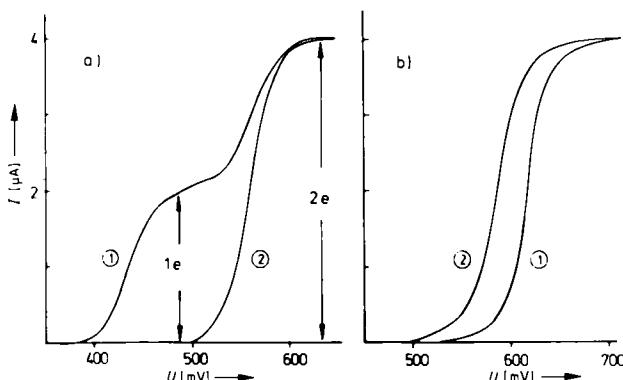
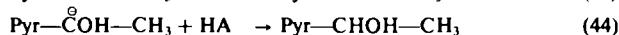
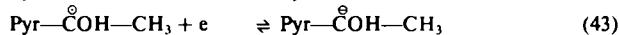
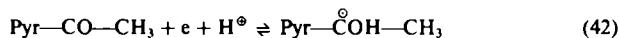


Fig. 11. Polarogramme der kathodischen Reduktion von 2-Acetylpyridin zu 1-(2-Pyridyl)ethanol. a) pH 2. Kurve ①: Zwei getrennte Einelektronenstufen, wäßriger Elektrolyt ohne oberflächenaktiven Zusatz; Kurve ②: Eine Zweielektronenstufe in Gegenwart von 10^{-4} mol/L Tetrabutylammoniumsalz. b) pH 4.4. Kurve ①: Eine Zweielektronenstufe in Gegenwart von 10^{-4} mol/L Tetrabutylammoniumsalz; Kurve ②: Das Halbstufenpotential der Zweielektronenstufe ist bei Ersatz des inerten Tetrabutylammonium-Ions durch das gleichfalls stark adsorbierte, aber als Protonendonator wirkende protonierte Strychnin zu starker positivem Potential verschoben (U vs. SCE).

Die Zweielektronenstufe kann aufgrund der elektrodenkinetischen Daten der Bildung von 1-(2-Pyridyl)ethanol zugeordnet werden, die nach Gl. (42) und (43) über ein vorgelagertes, sich schnell einstellendes elektrochemisch/protolytisches Gleichgewicht (mit dem Übergang von zwei Elektronen) und abschließende Protonierung [Gl. (44)] des intermediär entstandenen Carbanions verläuft:



Die Dimerbildung [Gl. (40) und (41)] findet nur an freien, nicht belegten Quecksilberoberflächen statt, d. h. Reaktion

[*] Eine normale reversible Einelektronenstufe, wie sie z. B. bei der Polargraphie von Cobaltocenium-Ionen beobachtet wird, zeigt in der Auftragung $\lg(i_u - i)/i$ gegen U eine Steigung von $(60 \text{ mV})^{-1}$ pro Dekade; ihr Halbstufenpotential ist pH-unabhängig [56].

(41) ist eine Oberflächenreaktion, in der adsorbierte Ketyle miteinander reagieren. Die Dimerisierung ist also heterogen katalysiert.

Wird die Adsorption der Ketyle jedoch durch adsorptive Blockierung der Quecksilberoberfläche unterbunden, dann erweist sich die homogenkinetische^[**] Dimerisierung als wesentlich langsamer als die Weiterreduktion [Gl. (43)] und die anschließende homogenkinetische Protonierung [Gl. (44)] zum Alkohol.

Ersetzt man das inerte oberflächenaktive Tetrabutylammonium-Ion durch einen oberflächenaktiven, d. h. stark adsorbierten Protonendonator, z. B. protoniertes Strychnin, so kann diese Reaktionsfolge erheblich heterogenkinetisch beschleunigt werden. Fig. 11b zeigt diesen Effekt an der Verschiebung des Halbstufenpotentials der Zweielektronenreduktion von 2-Acetylpyridin zu stärker positiven Potentialen (zur Adsorption von Strychnin vgl. Fig. 6). Diese Verschiebung entspricht einer etwa 20fachen Verringerung der Konzentration des reduzierten Partners im potentialbestimmenden kathodisch erzeugten Redoxsystem infolge beschleunigter Protonierung. Die einfachste Erklärung für diesen Effekt ist, daß anstelle der homogenkinetisch verlaufenden Reaktionen (42), (43) und (44) die heterogenkinetisch verlaufenden Reaktionen (42), (43) und (45) stattfinden:

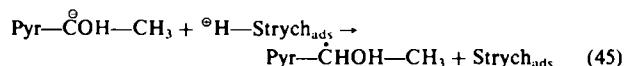


Fig. 6 zeigt die Adsorptionsisotherme des Strychnins (bei pH 4.5). Wenn der Elektrolyt 10^{-3} mol Strychnin/L enthält, so ist die Elektrodenoberfläche über einen breiten Potentialbereich vollständig mit Strychnin bedeckt, d. h. die Voraussetzung für die Maximalgeschwindigkeit von Reaktion (45) ist erfüllt.

Das adsorbierte Strychnin stellt dabei nicht nur das Proton für die sehr schnelle Abschlußreaktion (45) zur Verfügung, sondern konstituiert gleichzeitig die chirale Matrix, die überhaupt erst die asymmetrische Induktion ermöglicht. Die aus den elektrodenkinetischen Daten abgeleiteten Aussagen werden durch präparative Elektrolysen bestätigt^[57].

Das Problem der Selektivitätsverbesserung ist im Fall der heterogenkinetisch bedingten asymmetrischen Synthese recht vielschichtig:

Zunächst muß ein Induktor gefunden werden, der sowohl durch seine Struktur^[**] als auch durch seine Acidität optimale Voraussetzungen für die asymmetrische Induktion bietet.

Weiterhin muß durch einen genügend hohen pH-Wert der Elektrolytlösung dafür gesorgt werden, daß einerseits die homogenkinetisch verlaufende Protonierung [Gl. (42), (43), (44)] langsamer als die heterogenkinetisch verlaufende Protonierung [Gl. (42), (43), (45)] wird. Andererseits aber muß der pH-Wert des Elektrolyten stets so niedrig bleiben, daß der Induktor wenigstens zu 90% als protonierte Spezies gelöst ist und adsorbiert wird, und schließ-

[*] Dieser experimentelle Befund wird auch durch eine Berechnung der homogenkinetischen Reaktionsgeschwindigkeiten bestätigt.

[**] Mit den von Horner ausgewählten Induktoren, die wesentliche Strukturmerkmale von Ephedrin haben, sind die optischen Ausbeuten fast durchweg geringer als mit Strychnin.

lich muß ein Puffersystem vorhanden sein, das die für die Reaktionssequenz (42), (43), (45) benötigten Protonen an die Elektrode nachliefern kann. Letztere Bedingung bedeutet, daß unter Grenzstrombedingungen die Konzentration der Puffersäure (in mol) ebenso groß oder größer als die des Depolarisators sein soll.

All diese Bedingungen sind bei der optimalen Arbeitsweise von *Kariv* eingehalten. Man benutzt Strychnin als Induktor, dessen konjugierte Säure einen pK_a -Wert von 7.5 hat, sowie einen Acetat-Essigsäure-Puffer ($\text{pH} \approx 4.5$), dessen Konzentration etwa 0.5 mol/L beträgt. *Köster*^[57] hat nachgewiesen, daß die optischen Ausbeuten bei Senkung des pH-Wertes drastisch sinken, weil die homogenkinetische Protonierung, die nur racemisches Produkt ergibt, mit sinkendem pH-Wert zunehmend schneller wird.

Es ist zu erwarten, daß die Natur des Kathodenmaterials bei diesem Typ einer heterogenkinetisch verlaufenden optisch induzierenden Synthese entscheidend für den Erfolg ist. Tabelle 5 zeigt Beispiele. Während an Quecksilber- und

Tabelle 5. Optische Ausbeute (Enantiomerenüberschuß e.e.) bei der asymmetrisch induzierenden Synthese von 1-(2-Pyridyl)ethanol mit dem Induktor Strychnin in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial. Elektrolyt: $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$, 50 Vol.-%, 10^{-1} mol/L HAc + 10^{-1} mol/L NaAc; 10^{-3} mol/L Strychnin, 0.5 mol/L 2-Acetylpyridin, Stromdichte $i = 50 \text{ mA/cm}^2$.

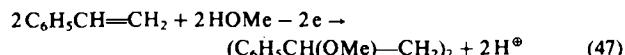
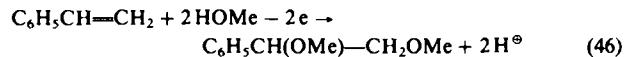
Elektrodenmaterial	e.e. [%]	Elektrodenmaterial	e.e. [%]
Hg	45	Cd	< 1
Pb	40	Zn	< 1
Bi	10	C	< 1
Sb	3		

Bleikathoden etwa die gleiche recht hohe optische Ausbeute erzielt werden kann, fällt sie an Bismutkathoden auf 10%. An Antimon beträgt sie nur noch 3% und an Cadmium, Zink und Kohlenstoff wird sie verschwindend klein. Es muß betont werden, daß die optischen Ausbeuten mit der Lage der jeweiligen Elektrosorptionsgleichgewichte für Strychnin korreliert werden können. Im übrigen entspricht die Reihenfolge der nach Ausbeuten geordneten Elektrodenmaterialien der von *Trasatti* aufgestellten Reihenfolge ihrer (von C nach Hg zunehmenden) Hydrophobie^[24, 58-60].

4.2. Anodische Oxidation von Olefinen in nichtwässrigen Lösungen

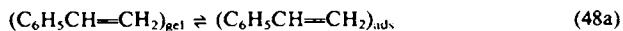
4.2.1. Qualitative Zusammensetzung des Produktgemisches bei der anodischen Oxidation von Styrol in Methanol

Schäfer et al. fanden, daß bei der anodischen Oxidation von Vinylverbindungen in Methanol hauptsächlich Monomere, d. h. Methylether von 1,2-Diolen, und Dimere, d. h. Methylether von 1,4-Diolen, gebildet werden [Gl. (46) und (47)]^[61, 62]:

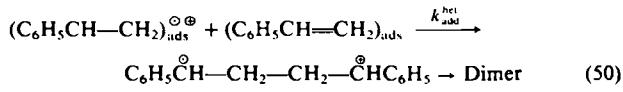
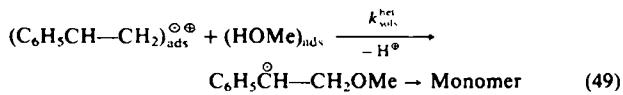


Durch elektrodenkinetische Untersuchungen^[**]^[27] konnten *Wendt* et al. zeigen, daß dem Ladungsdurchtritt die Adsorption der Vinylverbindung vorgelagert ist und daher

beim Ladungsdurchtritt als reaktives unbeständiges Zwischenprodukt ein adsorbiertes Radikalkation erzeugt wird:



Wie sich aus der Abhängigkeit der Ausbeuten von verschiedenen Prozeßparametern ableiten läßt, konkurriert die Solvolyse des Primär-Radikalkations [Gl. (49)] mit seiner elektrophilen Addition an ein noch intaktes Olefin [Gl. (50)]; diese Reaktionen führen zum monomeren veretherten 1,2-Diol bzw. zum dimeren veretherten 1,4-Diol.



4.2.2. Steuerung der Selektivität bei der anodischen Oxidation von Styrol

Die Reaktionen (49) und (50) laufen bei den schwerer oxidierbaren Vinylverbindungen (z. B. Styrol, Vinylether, Butadien) als Oberflächenreaktionen auf der Elektrode ab; Geschwindigkeit und Selektivität hängen von den Oberflächenkonzentrationen Γ der Reaktanden unter den Arbeitsbedingungen ab (Konzentration in der Masse der Lösung, Stromdichte und Stofftransportgeschwindigkeit, Elektrode, Elektrolyt) [Gl. (51a)–(51c)]:

$$dN(\text{Mono})/dt = k_{\text{solv}}^{\text{het}} \cdot \Gamma_{\text{Rad-Kat}} \cdot \Gamma_{\text{HOME}} \quad (51a)$$

$$dN(\text{Dim})/dt = k_{\text{add}}^{\text{het}} \cdot \Gamma_{\text{Rad-Kat}} \cdot \Gamma_{\text{Olef}} \quad (51b)$$

$$\eta(\text{Dim}) = 1/[1 + k_{\text{solv}}^{\text{het}} \cdot \Gamma_{\text{HOME}} / k_{\text{add}}^{\text{het}} \cdot \Gamma_{\text{Olef}}] \quad (51c)$$

Es ist zu beachten, daß die Oberflächenkonzentration des in Methanol gelösten Olefins (maximal 1 mol/L) durch die beim Arbeitspotential gültige Adsorptionsgleichgewichtskonstante $K_{\text{Olef}}^{\text{ads}}$ sowie die Konzentration des Olefins an der Elektrodenoberfläche bestimmt wird (die ihrerseits von der Oleinkonzentration in der Masse des Elektrolyten, den Stofftransportbedingungen sowie der Stromdichte abhängt); $\Gamma_{\text{Olef}} = c_{\text{Olef}}^\infty \cdot (1 - i/i_0) \cdot K_{\text{ads}}$.

Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge kann man einen geschlossenen Ausdruck für die Dimerausbeute ableiten^[11], der die Voraussage ermöglicht, daß bei verschwindender Stromdichte die Dimerausbeute maximal ist und auf Null fallen muß, wenn der maximal mögliche, d. h. der Diffusionsgrenzstrom eingestellt ist^[**]. Unter

[*] Es handelt sich nicht um die Analyse „reversibler“ Strom/Spannungs-Kurven, sondern um die Untersuchung von Strom/Spannungs-Kurven, wie sie typisch für vollständig irreversibel verlaufende Ladungsdurchtrittsreaktionen sind. In diesem Fall gibt die Analyse der Strom/Spannungs-Kurven nur Auskunft über die Kinetik des Ladungsdurchtritts und über Reaktionen, die dem Ladungsdurchtritt vorgelagert sind.

[**] Diese Schlußfolgerung ist nur richtig, wenn die Dimerisierungsreaktion – wie angegeben – auf dem nucleophilen Angriff des Radikalkations an einem noch nicht oxidierten Olefin beruht. Bei radikalischer Dimerisierung und Konkurrenz zur Solvolyse würde die Dimerausbeute hingegen unter Diffusionsgrenzstrombedingungen maximal.

Grenzstrombedingungen wird nämlich jedes auf die Anode gelangende Olefinmolekül oxidiert, und es steht kein Olefin an der Anodenoberfläche mehr für die Kupplungsreaktion [Gl. (50)] zur Verfügung.

Fig. 12 vergleicht die Dimerausbeuten bei der anodischen Styroloxidation an Kohleanoden in Abhängigkeit vom – auf die Diffusionsgrenzstromdichte i_d bezogenen – Wert der stationär angewendeten Stromdichte i mit der theoretisch abgeleiteten Vorhersage (ausgezogene Kurven). Die Daten in Fig. 12 zeigen, daß bei genügend hohen Styrolkonzentrationen (1 mol/L) und verschwindendem i/i_d -Verhältnis nahezu 100% Ausbeute an Dimer erhalten werden können^[11].

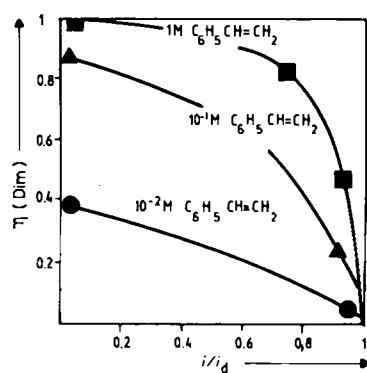


Fig. 12. Abhängigkeit der Selektivität (Stromausbeute) η für die Bildung des Dimers bei der anodischen Oxidation von Styrol (an Kohleanoden) von i/i_d für drei Styrolkonzentrationen im Elektrolyten (Elektrolyt: Methanol mit 0.1 mol/L NaClO₄). Die unterschiedlichen Ausbeuten bei verschwindender Stromdichte ($i/i_d = 0$) entsprechen jeweils unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen Γ an Styrol.

Demgegenüber erreicht man bei Vorgabe einer genügend niedrigen Styrolkonzentration und bei Stromdichten, die an die Grenzstromdichte heranreichen, fast 100% Selektivität für das monomere Produkt. Man ist also in diesem Falle im Prinzip imstande, die Elektrosynthese in jede der beiden Richtungen zu lenken.

Tabelle 6. Relative Dimerausbeuten bei der anodischen Oxidation von Styrol in Abhängigkeit vom Anodenmaterial. Γ_{rel} = relative Oberflächenkonzentration an Styrol. Elektrolyt: Methanol, 0.1 mol/L NaClO₄, 1 mol/L Styrol, Stromdichte $i = 50$ mA/cm².

Anodenmaterial	Rel. Dimerausb.	Γ_{rel}
Graphit	1	1
Fe ₃ O ₄	0.2	10^{-2}
PbO ₂	0.1	$5 \cdot 10^{-3}$
Pt	0.05	$2 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6 zeigt, welch starken Einfluß das Elektrodenmaterial auf das Elektrosorptionsgleichgewicht für das Olefin hat, oder anders ausgedrückt, wie stark die relative Reaktionsgeschwindigkeit der zum Dimer führenden Addition durch das Anodenmaterial bestimmt wird. In Tabelle 6 sind die unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen an Graphit-, Magnetit-, Bleidioxid- und Platinelektroden erzielbaren Dimerausbeuten den aus elektrodenkinetischen Daten abgeschätzten relativen Oberflächenkonzentrationen an Styrol^[11,21] gegenübergestellt. Dieser Vergleich ergibt, daß die Dimerausbeuten gut mit der Lage des Styrol-Elektrosorptionsgleichgewichts korrelieren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Bisher war das Interesse an der physikalischen Chemie der Elektrosynthese organischer Verbindungen nur gering, weil sich zum einen der Zugang zum physikochemischen Hintergrund dieser Reaktionen als relativ schwierig erwies und der Organiker sich zum anderen mehr für die Reaktionen interessiert, „die gehen“, als für die Reaktionen, „die nicht richtig gehen“, also wenig selektiv sind. Man fängt nun an, den Verlauf dieser Reaktionen besser zu verstehen und zu erkennen, welches die wichtigsten Faktoren sind, die Verlauf und Erfolg einer solchen Synthese bestimmen. Dennoch sind die Fortschritte im Verständnis einzelner Reaktionen vorläufig noch wenig verallgemeinerungsfähig.

Angesichts der Tatsache, daß die schon mehrfach totgesagte technische Elektrosynthese organischer Verbindungen ein – wenn auch bescheidenes – Eigenleben behauptet und auch weiter auf diesem Gebiet Entwicklungsarbeit geleistet wird, ist es zu wünschen, daß die physikalische Chemie dieser Reaktionen dem Praktiker künftig brauchbare Ideen, Einsichten und Leitlinien vermittelt und der Synthetiker seine Erfolge und Fehlschläge besser verstehen lernt.

Meinen Mitarbeitern, soweit sie in diesem Beitrag zitiert sind, gilt mein Dank für ihre Arbeit und die von ihnen verfügbar gemachten Resultate. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Max-Buchner-Stiftung danke ich für die Unterstützung der meisten Untersuchungen zu diesem Thema, die an der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt wurden.

Eingegangen am 15. September 1981 [A 406]

- [1] F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 379.
- [2] I. P. Hoare in A. I. Bard: *Encyclopedia of Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1974, Vol. 2, S. 192ff.
- [3] E. Bretschneider, D. W. Rogers, *Mikrochim. Acta* 1970, 482.
- [4] R. M. Joshi, *J. Polym. Sci.* 56 (1962) 313.
- [5] JANAF Thermochemical Tables, 2. Aufl., NSRDS-NBS 37 (1971).
- [6] K. Köster, H. Wendt in J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York 1981, Vol. 2, S. 254ff.
- [7] V. Plzak, H. Wendt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 481.
- [8] J. Koutecký, V. Hanus, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 20 (1955) 124.
- [9] J. Jacq, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 1.
- [10] P. Delahay: *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, New York 1966.
- [11] V. Plzak, H. Schneider, H. Wendt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 1373.
- [12] P. Bonnaterre, G. Cauquis, *J. Electroanal. Chem.* 32 (1971) 199.
- [13] M. Fleischmann, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 25 (1970) 455.
- [14] L. I. Osipow: *Surface Chemistry*, Reinhold, New York 1962.
- [15] B. B. Damaskin, O. A. Petri, V. V. Batrakov: *Adsorption organischer Verbindungen an Elektroden*, Akademie-Verlag, Berlin 1975.
- [16] E. Gileadi: *Electrosorption*, Plenum Press, New York 1967.
- [17] H. Wendt, P. Riemenschneider, *Chem. Ing. Tech.* 50 (1978) 250.
- [18] H. Wendt, W. Schreiter, eigene Messungen.
- [19] J. J. Kipling: *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, London 1965.
- [20] J. J. Kipling: *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*, Butterworths, London 1957, Vol. 3, S. 462.
- [21] K. Köster, P. Riemenschneider, H. Wendt, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 141.
- [22] M. Baizer: *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1973.
- [23] L. Eberson in [22], S. 469ff.; vgl. auch H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 911.
- [24] K. Köster, A. Lebouc, H. Wendt, noch unveröffentlicht.
- [25] H. Wendt, H. Hoffelner, eigene Messungen.
- [26] H. Wendt, V. Plzak, noch unveröffentlicht.
- [27] M. Katz, P. Riemenschneider, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 1595.

- [28] H. Wendt, *Chem. Ing. Tech.* 45 (1973) 1303.
[29] M. Katz, Oe. Saygin, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 193.
[30] C. Amatore, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 189.
[31] C. Amatore, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 203.
[32] C. Amatore, F. M'Halla, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 219.
[33] C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, A. Thiebault, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 231.
[34] M. C. Caserio, D. L. Glusker, I. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1953) 336.
[35] A. N. Nesmejanow, L. G. Makarova, T. M. Tolstaya, *Tetrahedron* 1 (1957) 145.
[36] H. J. Lucas, E. R. Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6077.
[37] R. La Rochelle, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6077.
[38] V. D. Parker in [22], S. 551ff.
[39] C. Courtot, P. Chiffert, *C. R. Acad. Sci.* 194 (1932) 986.
[40] L. G. Makarova, A. N. Nesmejanow, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim.* 1945, 617; *Chem. Abstr.* 40 (1946) 4686.
[41] F. Magno, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.* 36 (1972) 389.
[42] H. Hoffelner, S. Yorgiyadi, H. Wendt, *J. Electroanal. Chem.* 66 (1975) 138.
[43] H. Hoffelner, H. Wendt, noch unveröffentlicht.
[44] H. Hoffelner, H. Wendt: *ISE 29th Meeting*, Budapest 1978, Extended Abstr. S. 710.
[45] A. Storck, P. M. Robertson, N. Ibl, *Electrochim. Acta* 24 (1978) 373.
[46] T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40 (1967) 162.
[47] H. Schäfer, A. Alazrak, *Angew. Chem.* 80 (1968) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 474.
[48] I. K. Kochi: *Free Radicals*, Wiley, New York 1973, Vol. 1.
[49] a) K. U. Ingold in [48], S. 37ff.; b) I. K. Kochi in [48], S. 591ff.
[50] L. Horner in [22], S. 895ff.
[51] L. Horner, W. Birch, *Chem. Ber.* 111 (1978) 574.
[52] R. N. Gourley, J. Grimshaw, P. G. Millar, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2318.
[53] M. Jubault, R. Raoult, D. Peltier, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 865.
[54] J. Kopilov, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3450.
[55] K. Köster, P. Riemenschneider, H. Wendt, *29th ISE Meeting*, Budapest 1978, Extended Abstr. S. 766.
[56] H.-M. Koepf, H. Wendt, H. Strehlow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 64 (1960) 482.
[57] K. Köster, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1981.
[58] H. Wendt, W. Schreiter, eigene Messungen.
[59] M. Jubault, R. Bennes, M. Privat, P. Vanet, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1079.
[60] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 65 (1975) 815.
[61] H. Schäfer, H. Steckhan, *Angew. Chem.* 81 (1969) 532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 518.
[62] R. Engels, H. J. Schäfer, E. Steckhan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 204.

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.

Einfacher, sehr variabler Zugang zu (1,3-Diinyl)aminen**

Von Gerhard Himbert* und Michael Feustel

(1,3-Diinyl)amine sind bisher praktisch nur durch base-katalysierte Isomerisierung von (2,4-Pentadiinyl)aminen und durch Brom/Amin-Austausch an 1-Brom-1,3-alkadi-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Himbert, M. Feustel
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[***] Anmerkung bei der Neufassung: Inzwischen sind – unabhängig von uns – auf dem gleichen, hier vorgestellten Weg acylierte Diinamine („Push-Pull-Diacetylene“) analog 4i synthetisiert worden: U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* 35 (1981) 336.

inen synthetisiert worden^[2,4]. Beide Verfahren haben relativ geringe Anwendungsbreiten und erfordern für jedes (1,3-Diinyl)amin eine vielstufige Synthese.

Wir fanden nun einen Zugang zum (1,3-Diinyl)amin-System, der im vorletzten Schritt eine große Variation des Aminrestes (siehe 1→2) und im letzten Schritt die Einführung einer großen Auswahl von Elektrophilen und elektrophilen π-Systemen in die 4-Position des Diinamins (siehe 2→[3]→4) ermöglicht: Die von Roedig und Fouré^[7] beschriebene Synthese der Trichlorvinyl-inamine (z. B. 2a) über das leicht herstellbare Perchlorbutenin 1 haben wir durch Anwendung der entsprechenden Lithiumamide auch auf Verbindungen mit Arylaminogruppen (siehe 2b und 2c) erweitert (Tabelle 1).

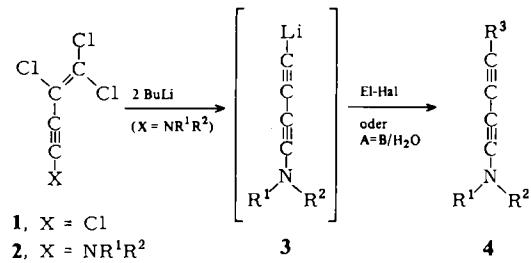


Tabelle 1 (Auszug). Beispiele für die hergestellten Verbindungen 4. El=Elektrophil; A=B>C=O; RNC=O.

2, 3	R ¹	R ²	Reagens	4	R ³	Ausb. [%]
a	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		ClSiMe ₃	a	SiMe ₃	43
a	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		ClSnMe ₃	b	SnMe ₃	20
b	Me	Ph	H ₂ O	c	H	54
b	Me	Ph	Mel/HMPT [a]	d	Me	56
b	Me	Ph	Ph ₂ C=O/H ₂ O	e	C(OH)Ph ₂	70
b	Me	Ph	BrGePh ₃	f	GePh ₃	61
b	Me	Ph	ClSiMe ₃	g	SnMe ₃	39
b	Me	Ph	CIPPh ₂	h	PPh ₂	50
b	Me	Ph	CICO ₂ Me [***]	i	CO ₂ Me	40
c	Ph	Ph	tBuNCO/H ₂ O	k	C(O)NR ₂ BU	50

[a] Hexamethylphosphorsäuretriamid.