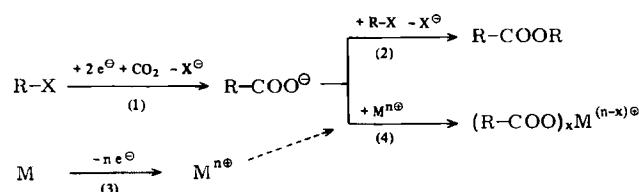


## Elektrocarboxylierung organischer Chloride mit Zehranoden\*\*

Von Giuseppe Silvestri\*, Salvatore Gambino,  
Giuseppe Filardo und Antonio Gulotta

Die elektrochemische Carboxylierung hat bei einem großen Teil der organischen Halogenide enge Anwendungsgrenzen, denn das kathodisch gebildete Carboxylat-Ion und das unumgesetzte Halogenid reagieren miteinander unter Esterbildung<sup>[1-4]</sup> [Reaktionen (1) und (2)]. Die Ausbeuten der Carboxylierung können daher auch im günstigsten Fall nicht über 50% liegen.

Uns ist es nun bei benzylischen Chloriden gelungen, die Veresterung zu unterbinden, und zwar durch Einführung geeigneter anorganischer Spezies in die Elektrolytlösung. Diese Spezies werden aus Zehranoden freigesetzt und verbessern die Ausbeuten erheblich. Metall-Ionen, die durch die anodische Reaktion (3) erzeugt werden, bilden mit den Carboxylat-Ionen stabile Salze, die nach der Elektrolyse isoliert werden können [Reaktion (4)].



Zehranoden sind häufig für Reaktionen mit Kohlendioxid vorgeschlagen worden, z. B. für die Herstellung von Oxalsäure (mit Aluminium<sup>[5]</sup> und Zink<sup>[6]</sup>) oder für Elektrocarboxylierungen von Ethylen<sup>[7]</sup>, Acenaphthylen<sup>[8]</sup> und kürzlich einigen Thioethern<sup>[9]</sup>. In allen Fällen war es möglich, in diaphragmalosen Zellen zu arbeiten, und in vielen Fällen konnten die Salze der Carboxylat-Ionen einfach abfiltriert werden. Alle diese Vorteile hat auch die hier beschriebene Elektrocarboxylierung von Benzylchloriden.

Die Metalle, die für die Zehranoden benutzt werden, müssen ein anodisches Auflösungspotential haben, das weniger positiv als das der Oxidation der vorhandenen oder entstehenden organischen Spezies ist, und die erzeugten Metall-Ionen dürfen nicht an der Kathode reduziert

werden. Aluminium, Zink und Magnesium ergaben günstige Resultate; bei Versuchen im größeren Maßstab bewährte sich Aluminium am besten. Das elektrochemische System kann wie folgt geschrieben werden:

(Anode) Al / DMF, Bu<sub>4</sub>NBr, CO<sub>2</sub>, R-X / Graphit (Kathode)

(DMF=Dimethylformamid). In Tabelle 1 sind Ergebnisse mit Alkyl-, Benzyl- und Arylchloriden zusammengestellt.

Alkylchloride sind bekanntlich sehr schlechte Substrate für Carboxylierungen<sup>[4]</sup>, und auch wir fanden recht schlechte Ausbeuten (Beispiele 1 und 2). Bemerkenswert war lediglich, daß die bei anderer Arbeitsweise erhaltenen Ester nicht entstanden. Sonstige Nebenprodukte wurden nicht untersucht. Die besten Ergebnisse erhielten wir mit Benzylchloriden (Beispiele 3-7). Chemische Ausbeuten und Stromausbeuten in Tabelle 1 gelten für 1 atm CO<sub>2</sub>; bei 20 atm CO<sub>2</sub> betragen die Ausbeuten bis zu 90%. Unter den benzylischen Chloriden sind die  $\alpha$ -Methylderivate (Beispiele 4-7) von großem Interesse, denn die aus ihnen erhaltenen substituierten 2-Arylpropionsäuren werden derzeit als entzündungshemmende und antirheumatische Mittel angewendet. Die Übertragung der Synthese auf den präparativen Maßstab wurde am Beispiel 7 getestet. 2-(4-Isobutylphenyl)propionsäure (Ibuprofen) wurde mit 83% chemischer Ausbeute und 75% Stromausbeute unter folgenden Bedingungen erhalten: 20 g Chlorid (20proz. in DMF), 3.25 g Bu<sub>4</sub>NBr (3proz. in DMF), Kathodenpotential: 1.9 V (vs. Ag/AgI/I<sup>0</sup>, 0.1 M), Gesamtpotential der Zelle 2.5-3 V, Anfangstrom 1 A. Nach Verbrauch von 19650 Coulomb wurden 15.75 g Säure und 1.9 g unumgesetztes Chlorid isoliert (Umsatz 90.5%). Die Herstellung von 1 g Säure erforderte 1.2 g Chlorid, 0.116 g Aluminium, 0.3 g DMF und 0.2 g Bu<sub>4</sub>NBr.

Aufgrund ihrer Inaktivität gegenüber nucleophilen Reagentien werden Arylhalogenide bei der Elektrocarboxylierung nicht verestert. Es sind bereits mehrere Beispiele für die Elektrocarboxylierung von Arylchloriden bekannt<sup>[10-12]</sup>. Wir haben gefunden, daß diese Elektrocarboxylierungen auch mit Zehranoden in guten Ausbeuten ablaufen (Beispiele 8-10).

Die Elektrolysen mit kontrolliertem Potential wurden stets in diaphragmalosen Zellen mit Anoden aus 99.9proz. Aluminium und Kathoden aus kompaktem Graphit durchgeführt. Die Durchmischung der Lösung und die Sättigung

Tabelle 1. Elektrochemische Carboxylierung organischer Chloride mit Aluminium-Anoden [a].

Beispiel	Substrat	Menge [g]	Potential [V] [b]	Ladungsmenge [Coulomb]	erhaltene Säure	Chem. Ausb. [%]	Strom-Ausb. [%]
1	1-Chlorpropan	0.5	[c]	1300	Buttersäure	12.5	11.8
2	1-Chlorbutan	0.5	[c]	1050	Pentansäure	9	9
3	Benzylchlorid	0.9	1.8	1380	Phenylessigsäure	83	82
4	1-Chlor-1-phenylethan	1.64	1.6	2750	2-Phenylpropionsäure	88	72
5	1-Chlor-1-(3-chlorphenyl)ethan	2	1.8	2210	2-(3-Chlorphenyl)propionsäure	62	62
6	1-Chlor-1-(4-chlorphenyl)ethan	2	1.75	2325	2-(4-Chlorphenyl)propionsäure	88	86
7	1-Chlor-1-(4-isobutylphenyl)ethan	7.5	1.9	7400	2-(4-Isobutylphenyl)propionsäure	83	75
8	m-Dichlorbenzol	1.5	1.7	3900	m-Chlorbenzoësäure	70	35
9	p-Dichlorbenzol	2.5	1.65	3300	p-Chlorbenzoësäure	78	49
10	1-Chlornaphthalin	2.5	1.7	4000	1-Naphthoësäure	57	42

[a] Lösungsmittel: Dimethylformamid (50 mL); Leitelektrolyt: Tetrabutylammoniumbromid (1.5 g); Kathode: Graphit (25 cm<sup>2</sup>); Anode: Aluminium 99.9% (50 cm<sup>2</sup>); T: 20 ± 1°C; CO<sub>2</sub>: Normaldruck. [b] Bezugssystem Ag/AgI/I<sup>0</sup> 0.1 M. [c] Amperostatische Experimente, i = 50 mA.

[\*] Prof. Dr. G. Silvestri, Prof. Dr. S. Gambino, Prof. Dr. G. Filardo, Dr. A. Gulotta  
Istituto di Ingegneria Chimica dell'Università di Palermo  
Viale delle Scienze, I-90128 Palermo (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche - Progetto Chimica Fine e Secondaria (Rom) unterstützt.

mit CO<sub>2</sub> geschahen durch kontinuierliches Einleiten von wasserfreiem CO<sub>2</sub> zwischen die Elektroden. Die elektrolysierte Lösung wurde bei verminderter Druck destilliert; der Rückstand wurde bei Raumtemperatur mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert und anschließend mit Ether extra-

hiert. Die nach Abziehen des Ethers erhaltenen Säuren wurden zur Reinigung umkristallisiert<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 30. Juli,  
in veränderter Fassung am 10. September 1984 [Z 944]

- [1] S. Wawzonek, R. C. Duty, J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 74.
- [2] M. M. Baizer, J. L. Chruma, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1951.
- [3] M. M. Baizer, J. H. Wagenknecht, U.S.-Pat. 3 764 492 (1973); *Chem. Abstr.* **79** (1973) 142 364b.
- [4] J. H. Wagenknecht, *J. Electroanal. Chem.* **52** (1974) 489.
- [5] R. Ercoli, M. Guainazzi, G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, M. Galluzzo, B. Giannici, *Chim. Ind. (Milano)* **55** (1973) 156.
- [6] J. Fisher, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 743.
- [7] S. Gambino, G. Silvestri, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3025.
- [8] S. Gambino, G. Filardo, G. Silvestri, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 549.
- [9] H. Matschiner, W. D. Rudorf, H. H. Ruettinger, DDR-Pat. 203 537 (1983); *Chem. Abstr.* **100** (1984) 156 235z.
- [10] M. Troupel, Y. Rollin, J. Perichon, J. F. Fauvarque, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 621.
- [11] T. Matsue, S. Kitahara, T. Osa, *Denki Kagaku* **50** (1982) 732; *Chem. Abstr.* **98** (1983) 24 491k.
- [12] F. Barba, A. Guijado, A. Zapata, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 1335.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur: Die Elektrocarboxylierung von Benzylidenchlorid nach dem gleichen Verfahren ergibt Chlor(phenyl)essigsäure und Phenylmalonsäure: G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, G. Greco, A. Gulotta, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4307.

## Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub> als Komplexligand\*\*

Von Otto J. Scherer\*, Helmut Sitzmann und  
Gotthelf Wolmershäuser

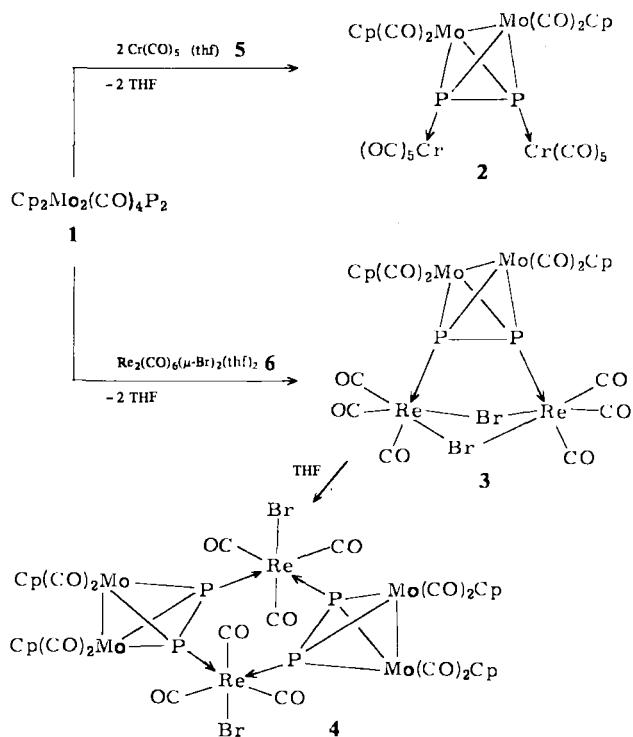
Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Versuche, die freien Elektronenpaare der P<sub>2</sub>-Einheit des isolierten Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>P<sub>2</sub> zur Koordination mit Übergangsmetallen heranzuziehen, waren erfolglos<sup>[1a]</sup> und führten zu der Annahme, daß dieser Molekülteil nur sehr schwache Donoreigenschaften hat<sup>[1b]</sup>. Setzt man dagegen Halogenphosphandiyl- oder Halogenphosphan-Komplexe mit Tetracarbonylcobaltat um, dann läßt sich z. B. Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>P<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> aufbauen, ein Komplex, bei dem erstmals P<sub>2</sub> als Achtelektronenligand fungiert<sup>[2]</sup>.

Das von uns hergestellte Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub> **1**<sup>[3]</sup> eignet sich sowohl zur terminalen als auch zur verbrückenden P-Koordination. So reagiert **1** mit dem Chromkomplex **5** zu **2** und mit dem Rheniumkomplex **6** zu **3**; **3** wandelt sich in Tetrahydrofuran (THF) in **4** um. **2** (leicht löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und **4** (in Spuren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> löslich) bilden dunkelrote<sup>[4a]</sup>, **3** (schwer löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bildet orangefarbene Kristalle<sup>[4b]</sup>.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> zeigt, daß bei **3** (Abb. 1) ein Re<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Vierring (Winkel zwischen den Normalen auf die ReBr<sub>2</sub>-Ebenen 37.9°) durch die P<sub>2</sub>-Tetraederkante des P<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>-Clusters überbrückt ist. Beim zentrosymmetrischen Molekül **4** (Abb. 2) bilden die beiden Re-Atome (unverzerrt oktaedrische Umgebung) sowie die P<sub>2</sub>-Einheiten einen ebenen Sechsring (Winkelsumme 719.6°). Abstände und Winkel des koordinierten P<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>-Tetraeders unterscheiden sich bei **3** und **4** nur unwesentlich von denen des freien Liganden **1**<sup>[4a]</sup>. Die Re-P-Abstände liegen in dem bei [Re<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-Ph<sub>2</sub>P-PPh<sub>2</sub>)]<sup>[6a]</sup>, [Re<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-RR'N-P=NR)]<sup>[6b]</sup> und [Re<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>

(CO)<sub>6</sub>μ-(H<sub>3</sub>CPNR)<sub>2</sub>]<sup>[6c]</sup>, R=CMe<sub>3</sub>, R'=SiMe<sub>3</sub>, gefundenen Bereich.



Mit der Synthese von **2**, **3** und **4** werden die vielseitigen Ligandeneigenschaften von **1** aufgezeigt; außer dem bislang einzigen Komplextyp mit P<sub>2</sub> als Achtelektronenligand<sup>[2]</sup> gibt es nun erste Beispiele mit verbrückender Koordination.

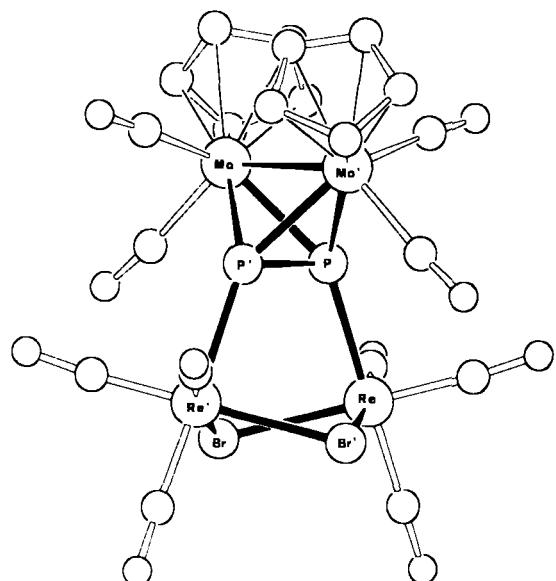


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P' 2.093(8), Mo-Mo' 3.077(2), Re...Re' 3.878(1), P-Mo 2.507(4), P'-Mo 2.427(4), Re-P 2.490(4), Re-Br 2.662(2), Re'-Br 2.661(2); P-P-Re 110.7(6), Re-Br-Re' 93.5(1), Br-Re-Br' 79.2(1), P-Re-C(tr) 179.7(3); das Molekül hat kristallographisch C<sub>2</sub>-Symmetrie.

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. H. Sitzmann,  
Dr. G. Wolmershäuser  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt  
(Promotionsstipendium für H. S.).