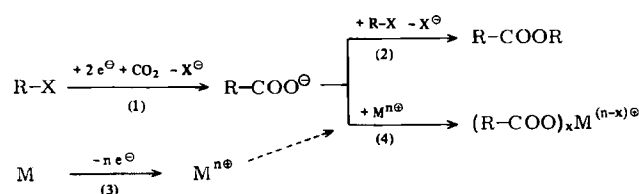


Elektrocarboxylierung organischer Chloride mit Zehranoden**

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^[1-4] [Reaktionen (1) und (2)]. Die Ausbeuten der Carboxylierung können daher auch im günstigsten Fall nicht über 50% liegen.

Uns ist es nun bei benzyllischen 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^[5] und Zink^[6]) oder für Elektrocarboxylierungen von Ethylen^[7], Acenaphthylen^[8] und kürzlich einigen Thioethern^[9]. 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, Bu₄NBr, CO₂, 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^[4], 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 CO₂; bei 20 atm CO₂ betragen die Ausbeuten bis zu 90%. Unter den benzyllischen Chloriden sind die α -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 Bu₄NBr (3proz. in DMF), Kathodenpotential: 1.9 V (vs. Ag/AgI/I⁻, 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 Bu₄NBr.

Aufgrund ihrer Inaktivität gegenüber nucleophilen Reagentien werden Arylhalogenide bei der Elektrocarboxylierung nicht verestert. Es sind bereits mehrere Beispiele für die Elektrocarboxylierung von Arylchloriden bekannt^[10-12]. 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	Phenyllessigsäure	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	<i>m</i> -Dichlorbenzol	1.5	1.7	3900	<i>m</i> -Chlorbenzoesäure	70	35
9	<i>p</i> -Dichlorbenzol	2.5	1.65	3300	<i>p</i> -Chlorbenzoesäure	78	49
10	1-Chlornaphthalin	2.5	1.7	4000	1-Naphthoesäure	57	42

[a] Lösungsmittel: Dimethylformamid (50 mL); Leitelektrolyt: Tetrabutylammoniumbromid (1.5 g); Kathode: Graphit (25 cm²); Anode: Aluminium 99.9% (50 cm²); T: 20 ± 1 °C; CO₂: Normaldruck. [b] Bezugssystem Ag/AgI/I⁻ 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 CO₂ geschahen durch kontinuierliches Einleiten von wasserfreiem CO₂ zwischen die Elektroden. Die elektrolysierte Lösung wurde bei vermindertem 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^[13].

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) 142 364 b.
- [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. Rudolf, H. H. Ruettinger, DDR-Pat. 203 537 (1983); *Chem. Abstr.* 100 (1984) 156 235 z.
- [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) 24491 k.
- [12] F. Barba, A. Guirado, 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.

Cp₂Mo₂(CO)₄P₂ als Komplexligand**

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

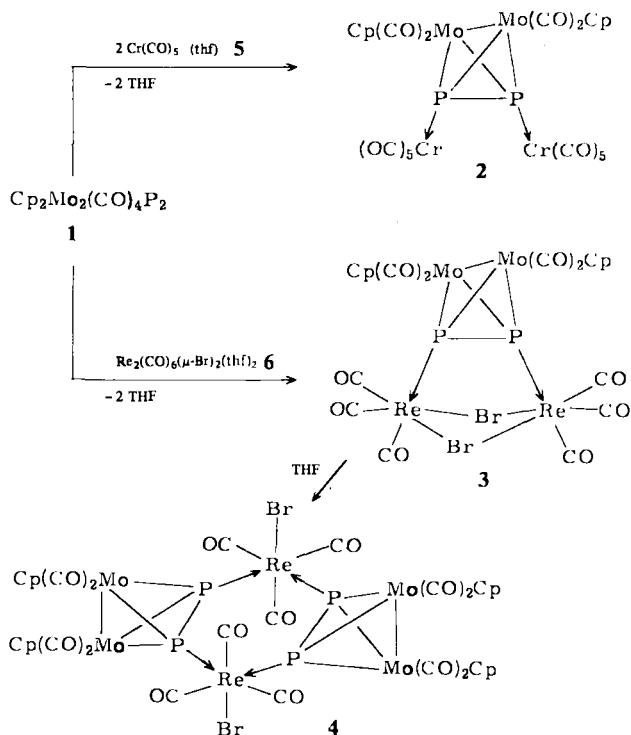
Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Versuche, die freien Elektronenpaare der P₂-Einheit des isolierten Co₂(CO)₈P₂ zur Koordination mit Übergangsmetallen heranzuziehen, waren erfolglos^[1a] und führten zu der Annahme, daß dieser Molekülteil nur sehr schwache Donoreigenschaften hat^[1]. Setzt man dagegen Halogenphosphandiyl- oder Halogenphosphan-Komplexe mit Tetracarbonylcobaltat um, dann läßt sich z. B. Co₂(CO)₈P₂[Cr(CO)₅]₂ aufbauen, ein Komplex, bei dem erstmals P₂ als Achtelektronenligand fungiert^[2].

Das von uns hergestellte Cp₂Mo₂(CO)₄P₂ 1^[3] 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 CH₂Cl₂) und 4 (in Spuren in CH₂Cl₂ löslich) bilden dunkelrote Kristalle^[4], 3 (schwer löslich in CH₂Cl₂) bildet orangefarbene Kristalle^[4].

Die Kristallstrukturanalyse^[5] zeigt, daß bei 3 (Abb. 1) ein Re₂Br₂-Vierring (Winkel zwischen den Normalen auf die ReBr₂-Ebenen 37,9°) durch die P₂-Tetraederkante des P₂Mo₂-Clusters überbrückt ist. Beim zentrosymmetrischen Molekül 4 (Abb. 2) bilden die beiden Re-Atome (unverzerrt oktaedrische Umgebung) sowie die P₂-Einheiten einen ebenen Sechsring (Winkelsumme 719,6°). Abstände und Winkel des koordinierten P₂Mo₂-Tetraeders unterscheiden sich bei 3 und 4 nur unwesentlich von denen des freien Liganden 1^[3a]. Die Re-P-Abstände liegen in dem bei [Re₂(μ-Br)₂(CO)₆(μ-Ph₂P-PPh₂)]^[6a], [Re₂(μ-Br)₂(CO)₆(μ-RR'N-P=NR)]^[6b] und [Re₂(μ-Br)₂-

(CO)₆μ-(H₃CPNR)₂]^[6c], R = CMe₃, R' = SiMe₃, gefundenen Bereich.



Mit der Synthese von 2, 3 und 4 werden die vielseitigen Ligandeneigenschaften von 1 aufgezeigt; außer dem bislang einzigen Komplex mit P₂ als Achtelektronenligand^[2] gibt es nun erste Beispiele mit verbrückender Koordination.

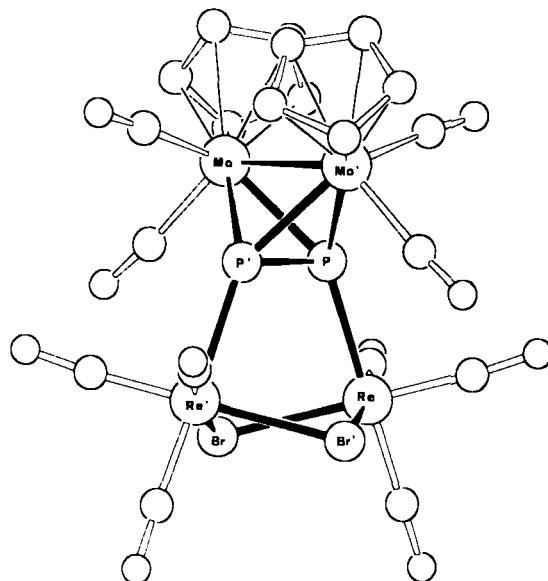


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P' 2.093(8), Mo-Mo' 3.077(2), Re...Re' 3.878(1), P-Mo 2.507(4), P'-Mo 2.427(4), Re-P 2.490(4), Re-Br 2.662(2), Re'-Br 2.661(2); P'-P-Re 110.7(6), Re-Br-Re' 93.5(1), Br-Re-Br' 79.2(1), P-Re-C(tr) 179.7(3); das Molekül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