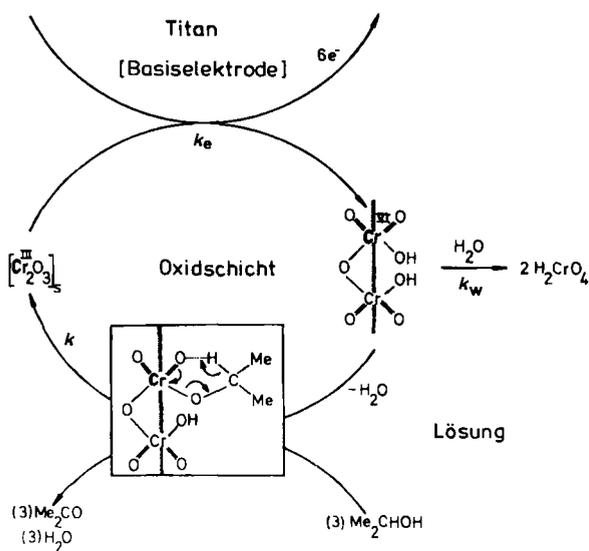


Oxidation von 2-Propanol an Ti/Cr₂O₃-Anoden**

Von Harry Schulz und Fritz Beck*

Chromsäure ist ein wichtiges und selektives Oxidationsmittel in der Organischen Chemie^[1,2], bei dessen Verwendung aber die Abtrennung der stöchiometrisch anfallenden Cr^{III}-Salze und deren elektrolytische Reoxidation^[3] Probleme aufwerfen. Der Mechanismus der homogenen Redoxreaktion ist von Westheimer et al.^[4] aufgeklärt worden (vgl.^[5]). Uns interessierte nun, ob ein der Chromsäure-Oxidation analoges elektrochemisches Verfahren entwickelt werden kann. Schon vor zwanzig Jahren hat Beer aktivierte Titanelektroden in die Elektrolysetechnik eingeführt^[6], wo sie heute im anorganischen Bereich eine wichtige Rolle spielen. Wir haben Ti/Cr₂O₃-Elektroden nach einem Verfahren zur Keramikerstellung entwickelt^[7]. Die dunkelgrüne, ausgezeichnet haftende, ca. 1 µm dicke, mikroporöse α-Cr₂O₃-Schicht kann noch durch andere Oxide stabilisiert werden.

Bei anodischer Polarisation der Ti/Cr₂O₃-Elektrode in 1 M H₂SO₄ entsteht an der Oberfläche CrO₃, das nach Hydratation (Geschwindigkeitskonstante k_w) in Lösung geht (vgl. Schema 1). Die elektrochemische Geschwindigkeitskonstante der Cr^{III} → Cr^{VI}-Oxidation (k_e) wächst exponentiell mit der anodischen Überspannung. Die Möglichkeit, das entstandene CrO₃ als Oxidationsmittel zu nutzen,



Schema 1. Verlauf der elektrochemischen Oxidation von 2-Propanol via heterogene Redoxkatalyse an Ti/Cr₂O₃-Anoden. Eingerahmt ist der Komplex zwischen oberflächenfixierter Chromsäure und 2-Propanol.

wurde anhand der Oxidation von 2-Propanol zu Aceton geprüft (Geschwindigkeitskonstante k); dabei entstand CrO₂, das entweder elektrochemisch direkt reoxidiert wird oder, wie in Lösung, schnell^[4,5] bis zum Cr₂O₃ weiterreagiert. Mit katalytischen Mengen Cr₂O₃ lassen sich Turn-over-Zahlen von 100–10000 realisieren^[8] („heterogene Redoxkatalyse“^[4,8,9]). Die Lebensdauer der Elektrode wird

durch die Auflösung von CrO₃ limitiert und nimmt mit zunehmendem k_w ab, mit zunehmendem k aber zu^[8].

Das als sehr dünne Passivschicht an der Oberfläche von Chrom oder Chromstählen haftende Cr₂O₃ hat keine Katalysatoreigenschaften. Bei anodischer Polarisation solcher Elektroden in schwefelsaurem 2-Propanol löst sich Chrom mit 6 F/mol transpassiv auf^[10].

Bei der homogenen Oxidation sterisch ungehinderter Alkohole mit Chromsäure ist eine schnelle Veresterung die Primärreaktion; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann eine Wasserstoffverschiebung, bei der signifikante H/D-Isotopeneffekte auftreten^[4b,5,11]. Bei Oxidation an Ti/Cr₂O₃-Anoden erfolgt die Veresterung an der Elektrodenoberfläche (vgl. Schema 1); dies kann als Spezialfall einer Chemisorption betrachtet werden. Folgende experimentelle Befunde beweisen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dem der homogenen Oxidation gleicht:

- 1) In Abbildung 1 zeigt die Kurve B die für die heterogene Redoxkatalyse charakteristische Stromverstärkung gegenüber der Grundkurve A^[8,9]. Bei höheren Überspannungen tritt eine Reaktionsgrenzstromdichte j_{lim} von 78 mA cm⁻² für die 2-Propanol-Oxidation auf. Rechnet man die für den homogenen Fall^[12] gefundene Geschwindigkeitskonstante k_{hom} nach Gleichung (a) um,

$$j_{lim} = z \cdot F \cdot k_{hom} \cdot [CrO_3]_s \quad (a)$$

so erhält man lediglich ca. 0.1 mA cm⁻² ($z=2$, d.h. Cr^{VI/IV}, $[CrO_3]_s$ = Oberflächenkonzentration von CrO₃^[8]). Die Diskrepanz läßt sich durch einen Rauheitsfaktor allein nicht deuten, und auch der Milieueffekt – k_{hom} wurde in Eisessig bestimmt^[12] – erniedrigt den Grenzstrom nur auf ca. 20 mA cm⁻². Die entscheidende Rolle spielt die Aktivierungsentropie^[13]: Während ΔS bei der Homogenreaktion ungefähr –24 cal K⁻¹ mol⁻¹ beträgt^[14], muß ΔS an der Elektrode positiver sein. Mit einem Wert von –13.4 cal K⁻¹ mol⁻¹ erhalten wir die gefundene Reaktionsgrenzstromdichte j_{lim} .

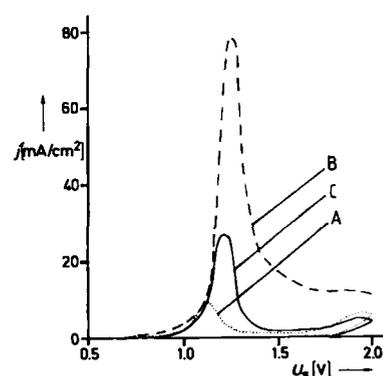


Abb. 1. Quasistationäre Stromspannungskurven für eine Ti/Cr₂O₃-Elektrode [6, 8]. A in 1 M H₂SO₄, B in 1 M H₂SO₄ + 1 M 2-Propanol und C in 1 M H₂SO₄ + 1 M [D₈]2-Propanol. Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 5 mV s⁻¹. j = Stromdichte, U_a = Potential gegen die Hg/Hg₂SO₄-Elektrode in 1 M Schwefelsäure.

- 2) Wie Kurve C in Abbildung 1 demonstriert, wird mit [D₈]2-Propanol ein starker Isotopeneffekt gefunden. j_{lim} und damit k ^[8] nimmt um den Faktor 2.9 ab. Für die homogene Oxidation wurden primäre Isotopeneffekte von

[*] Prof. Dr. F. Beck, Dipl.-Chem. H. Schulz
FB 6 - Elektrochemie der Universität-Gesamthochschule
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

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

6.5–7 gefunden^[4b,5,11,12]. Auch bei Umsetzungen an der alkalischen Nickeloxid-Anode wurden Isotopeneffekte festgestellt^[15].

- 3) Im präparativen Maßstab haben wir 2-Propanol bei $j = 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ zu Aceton mit 100% Stromausbeute umgesetzt. Diese hohe Selektivität wird auch bei der Oxidation mit Chromsäure erhalten. An Platin hingegen wird eine Stromausbeute von nur 70% erreicht^[16]. Als Nebenprodukt entsteht dabei unter anderem Essigsäure.
- 4) Oxidiert man an der Anode in Gegenwart von 0.43 M MnSO_4 , so erniedrigt sich die Reaktionsgrenzstromdichte auf 25% des Grundwertes. Bei der Homogenreaktion wurde eine deutliche Abnahme des Umsatzes durch das Abfangen der im ersten Oxidationsschritt entstehenden Cr^{IV} -Produkte



festgestellt [Gleichung (b)], so daß Cr^{IV} für die Oxidation nicht genutzt werden kann^[17]. Die Abnahme von j_{lim} könnte teilweise auch auf eine partielle Bedeckung der Elektrode mit MnO_2 zurückzuführen sein.

- 5) Eine Zugabe von Acrylamid zum Elektrolyten (0.5 M) verursacht eine Abnahme von j_{lim} auf 40% des ursprünglichen Wertes. Bei der Oxidation mit Chromsäure hat man die Bildung von Polyacrylamid als Beweis für das Auftreten radikalischer Zwischenprodukte angesehen^[18]. Bei der Oxidation an der $\text{Ti}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Anode ist aber nicht auszuschließen, daß polymere Deckschichten zur Stromabnahme führen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß an einer $\text{Ti}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Anode 2-Propanol zu Aceton oxidiert wird, wobei der Mechanismus dem von Westheimer für die homogene Chromsäure-Oxidation postulierten analog ist. Für einen technischen Einsatz der Elektrode sind die Standzeiten noch zu gering, jedoch haben wir durch die Verwendung von Sb_2O_4 als zusätzliche Oxidkomponente schon wesentliche Verbesserungen erzielen können^[8].

Eingegangen am 4. Juli,
veränderte Fassung am 28. August 1985 [Z 1376]

- [1] K. B. Wiberg: *Oxidation in Organic Chemistry, Part A*. Academic Press, New York 1965.
- [2] R. L. Augustine (Hrsg.): *Oxidation, Vol. 1, 2*, Marcel Dekker, New York 1969 bzw. 1971.
- [3] M. Käppel, *Chem. Ing. Techn.* 35 (1963) 386.
- [4] a) F. H. Westheimer, A. Novick, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 506; b) F. H. Westheimer, N. Nicolaides, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 25; c) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 45 (1949) 419.
- [5] P. Müller, *Chimia* 31 (1977) 209.
- [6] H. B. Beer, DDR-Pat. 55223 (Priorität: 12. 5. 1965), Belg. Pat. 710551 (2/67).
- [7] F. Beck, H. Schulz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 155.
- [8] F. Beck, H. Schulz, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1569.
- [9] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 171.
- [10] F. Beck, H. Schulz, B. Jansen, unveröffentlicht.
- [11] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* 55 (1955) 713.
- [12] K. B. Wiberg, H. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 933.
- [13] Wir danken Prof. J. Koryta für eine Diskussionsbemerkung beim Heyrovsky-Discussion-Meeting in Liblice, CSSR, im Mai 1985.
- [14] P. Müller, J.-C. Perlberger, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1943.
- [15] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1396.
- [16] K. Elbs, O. Brunner, *Z. Elektrochem.* 6 (1900) 609.
- [17] W. Watanabe, F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 61.
- [18] M. Rahman, J. Roček, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5462.

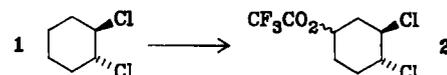
Selektivität der anodischen Oxidation von CH- und CH_2 -Gruppen; selektive Oxidation von Steroiden an C-6**

Von Annegret Hembrock, Hans J. Schäfer* und Gesine Zimmermann

Chemo- und regioselektive Funktionalisierungen von CH- und CH_2 -Gruppen sind präparativ besonders nützlich, weil man dadurch aus wohlfeilen Ausgangsverbindungen in wenigen Schritten wertvolle Produkte erhalten kann. Mikrobiologische^[1] und templatdirigierte^[2] Oxidationen von Steroiden belegen dies eindrucksvoll. Deshalb interessierte uns die Chemo- und regioselektivität der anodischen Oxidation^[3,4], weiterhin die Möglichkeit, die Regioselektivität induktiv zu steuern, und die Oxidation von Steroiden.

Chemo- und regioselektivität: Methylcyclohexan liefert bei anodischer Oxidation in Dichlormethan/Trifluoressigsäure 60% Methylcyclohexyl-trifluoacetate. Die statistisch korrigierte Reaktivität der Wasserstoffatome an C-1, C-2, C-3 und C-4 des Edukts beträgt 10:2:2:1. *trans*-Decalin ergibt unter gleichen Bedingungen 20–26% 1- und 2-Decalyl-trifluoacetate sowie 54% Oligomere (laut Massenspektrum vermutlich Tetramere und Pentamere von Decalin). Im weniger sauren Elektrolyten Essigsäure/Dichlormethan/ Bu_4NBF_4 läßt sich die Oligomerisierung weitgehend unterdrücken; es bilden sich 43% Decalylacetate und 32% Fluordecaline. Mit Bu_4NPF_6 als Leitsalz entstehen 67% Decalylacetate und nur noch 10% Fluordecaline. Die Chemo- und regioselektivität der Acetoxylierung an C-4a, C-1 und C-2 beträgt 12:1:1. Mit Bu_4NOAc als Leitsalz erhält man mit gleicher Selektivität 77% Decalylacetate und keine Fluordecaline, doch werden für vollständigen Umsatz, vermutlich wegen einer konkurrierenden Kolbe-Elektrolyse, 35–40 F/mol benötigt.

Regioselektivität durch induktive Effekte: Bei Halogenierungen^[5] oder der Ozonolyse in Supersäure^[6] läßt sich der Reaktionsort durch induktive Effekte verschieben; dies gilt auch für die anodische Oxidation. Chlorcyclohexan liefert in Dichlormethan/Trifluoressigsäure 23% (2-, 3- und 4-Chlorcyclohexyl)trifluoacetat im Verhältnis 1:1.7:3.2. Daneben entstehen Cyclohexyl-trifluoacetat (16%), Trifluormethylcyclohexan (4%) und Dichlorcyclohexan (30%, Isomerenmischung). In 2,2,2-Trifluorethanol sind die Ausbeuten an Nebenprodukten geringer; es bilden sich 47% der entsprechenden Chlorcyclohexyl-trifluorethylether im Verhältnis 1:1.7:2.5. Aus *trans*-1,2-Dichlorcyclohexan **1** werden in Dichlormethan/Trifluoressigsäure 49% (3,4-Dichlorcyclohexyl)trifluoacetat **2** erhalten. Eine Trifluoroacetoxylierung in α -Stellung zu den C-Cl-Gruppen wird nicht beobachtet.



Fettsäuren **3** werden an C-2 bis C-6 nicht oder kaum trifluoroacetoxyliert, am häufigsten werden die (ω -2)- bis (ω -4)-CH-Bindungen angegriffen (Tabelle 1). Ursache

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. A. Hembrock, Dr. G. Zimmermann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Anodische Oxidation, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 32. Mitteilung: M. Huhtasaari, H. J. Schäfer, L. Becking, *Angew. Chem.* 96 (1984) 995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 980.