

# Anodische Oxidation cycloaliphatischer Mono- und Diether in wässrigen Elektrolyten

Bernd Wermeckes und Fritz Beck\*

Universität-GH-Duisburg, FB 6 – Elektrochemie,  
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

Eingegangen am 3. April 1987

Die anodische Oxidation cycloaliphatischer Ether wie Tetrahydrofuran<sup>9)</sup> und Tetrahydro-2H-pyran (1) sowie cycloaliphatischer Diether wie 1,4-Dioxan (3) und 1,3-Dioxolan (6) wurde unter verschiedenen Elektrolysebedingungen in wäßriger 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untersucht. Übereinstimmend wird primär durch anodische Hydroxylierung in 2-Stellung ein cyclisches Halbacetal gebildet. An Platin sind die Stromausbeuten viel höher als bei der analogen Methoxylierung in Methanol. Die teilweise erreichte hohe Selektivität wird auf eine spezifische O-Insertion aus PtO<sub>2</sub> zurückgeführt. — Die Weiteroxidation führt bei den cyclischen Monooethern, vor allem an Bleidioxid, zum Lacton. Aus 1 entsteht mit über 60% Stromausbeute das  $\delta$ -Valerolacton. Im Fall der Diether 3 und 6 bilden sich Produkte der anodischen Ringsfragmentierung; das Produktspektrum ist indikativ für eine O-Insertion unter Ringerweiterung.

In der organischen Elektrochemie waren – im Gegensatz zu den aromatischen Ethern – die aliphatischen und cycloaliphatischen Ether und Diether bisher Gegenstand des Interesses. Es bestand sogar das Vorurteil, daß sie sich selbst an der Anode weitgehend inert verhalten<sup>1,2)</sup>. Wir konnten kürzlich zeigen, daß sich aliphatische Ether in wäßrigen Elektrolyten mit hoher Stromausbeute anodisch zu Carbonsäuren spalten lassen<sup>3)</sup>. Die anodische Methoxylierung solcher Verbindungen in Methanol ist von Cramer beschrieben worden<sup>4)</sup>. Die Übertragung der wäßrigen Elektrolysen auf cycloaliphatische Ether am Beispiel des Tetrahydrofuran ergab überraschend, daß an Platin das primäre Oxidationsprodukt, Tetrahydro-2-furanol, selektiv synthetisiert werden kann<sup>5)</sup>. Bei höheren Stromdichten erreichten die Stromausbeuten 70%. Das einzige nennenswerte Nebenprodukt war Sauerstoff. Das primär entstehende cyclische Halbacetal ist anscheinend, im Gegensatz zu den offenkettigen Ethern, weitgehend stabil. Bisher waren an Tetrahydrofuran nur anodische Umsetzungen in Methanol<sup>6,7)</sup> bekannt geworden. Die analoge 2-Methoxyverbindung entstand hierbei aber mit viel schlechterer Stromausbeute; offenbar wird unter diesen Bedingungen das Methanolmolekül stark angegriffen.

Wir haben unsere Arbeit im wäßrigen Elektrolyten auf drei weitere Beispiele von cycloaliphatischen Ethern und Diethern ausgedehnt, nämlich Tetrahydro-2H-pyran, 1,4-Dioxan und 1,3-Dioxolan. Über diese Ergebnisse wird im folgenden berichtet. Die Edukte sind auch schon in Methanol methoxyliert worden, aber ebenfalls mit sehr niedriger Stromausbeute<sup>6,7)</sup>.

## Präparative Ergebnisse

Die Elektrolysen wurden im 0.2-mol-Maßstab an konventionellen Anoden aus Platin oder Bleidioxid bei kon-

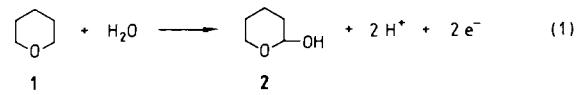
## Anodic Oxidation of Cycloaliphatic Mono- and Diethers in Aqueous Electrolytes

The anodic oxidation of cycloaliphatic ethers such as tetrahydrofuran<sup>9</sup> and tetrahydro-2*H*-pyran (1) as well as cycloaliphatic diethers such as 1,4-dioxane (3) and 1,3-dioxolane (6) was investigated under various conditions in aqueous 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The primary products in all cases are those of anodic hydroxylation in the 2-position to yield cyclic hemiacetals. This oxidation gives with platinum current efficiencies which are much larger than the results of the anodic methoxylation in methanol. The high selectivity in some cases is explained in terms of an O-insertion from PtO<sub>2</sub>. — The follow-up oxidation leads in the case of the cyclic monoethers to lactones, predominantly with lead dioxide. δ-Valerolactone is synthesized with more than 60% current efficiency from 1. With diethers 3 and 6, anodic products of ring fragmentation are formed. The product distribution is indicative of an O-insertion under ring expansion.

stanter Stromdichte in quasigeteilten Zellen durchgeführt. Als wässriger Elektrolyt wurde 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die Elektrolyseasträge wurden via HPLC direkt analysiert. Ein Teil der Elektrolyseasträge wurde aufgearbeitet.

### 1. Tetrahydro-2*H*-pyran (1)

Die Ergebnisse, vorzugsweise an Platin, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als primäres Oxidationsprodukt entsteht an Platin aus 1 Tetrahydro-2H-pyran-2-ol (2) nach Gl. (1).



Die Stromausbeute nimmt, analog zum Tetrahydrofuran<sup>5)</sup>, mit zunehmender Stromdichte signifikant zu, vgl. Versuche Nr. 1 – 5, bleibt aber deutlich unter dem dort gefundenen Niveau. Wir vermuten, wie dort, eine selektive Insertion von Sauerstoff aus anodisch generiertem  $\text{PtO}_2$  in eine  $\alpha\text{-CH}$ -Bindung. Eine analoge Einschiebung mit Dimethyl-dioxiran als Oxidans ist bekannt<sup>8)</sup>. Bisher wurde **2** durch Hydrolyse von 3,4-Dihydro-2H-pyran, einem Thermolyseprodukt des Tetrahydrofurfurylalkohols, hergestellt<sup>9)</sup>. Das Produkt der Weiteroxidation,  $\delta$ -Valerolacton, wurde an Platin *nicht* gefunden.

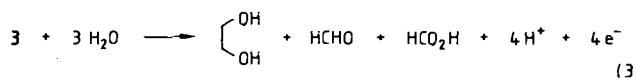
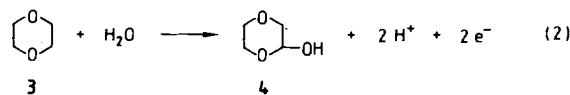
Im Gegensatz hierzu wird  $\delta$ -Valerolacton bei Verwendung von *Bleidioxid-Anoden* zum Hauptprodukt, vgl. Versuche Nr. 6 und 7 in Tab. 1. Das Massenspektrum des isolierten Produkts zeigt daneben auch die Bildung von  $\gamma$ -Valerolacton an, vgl. Lit.<sup>10)</sup>. Das Vorprodukt **2** entsteht hier nur

in untergeordnetem Maße. Diese Befunde sind völlig analog zum Tetrahydrofuran, das an  $\text{PbO}_2$  ebenfalls mit hoher Stromausbeute zu  $\gamma$ -Butyrolacton oxidiert wird<sup>11-13)</sup>. Das Produkt ist allerdings auch leicht petrochemisch zugänglich. Unser Ergebnis an **1** ist aber durchaus von präparativem Interesse, da  $\delta$ -Valerolacton nicht direkt zugänglich ist.

An *Rutheniumdioxid*<sup>14)</sup> wird, wieder in Analogie zu Tetrahydrofuran, nur wenig **2** gebildet. Die geringe Sauerstoffüberspannung des Oxids lässt die anodische Wasserzerersetzung zur Hauptreaktion werden.

## 2. 1,4-Dioxan (3)

Auch bei 1,4-Dioxan (**3**) als Vertreter eines cycloaliphatischen Diethers wird als Primärschritt die  $\alpha$ -Hydroxylierung beobachtet [Gl. (2)].



In Tab. 2 sind die Ergebnisse, wieder vorzugsweise an *Platin* bei verschiedenen Stromdichten (vgl. Versuche Nr. 1-5), zusammengestellt.

Tab. 1. Anodische Oxidation von Tetrahydro-2*H*-pyran (**1**) im 0.134-mol-Maßstab ( $c = 0.67 \text{ mol/l}^a$ ) in einer quasigeteilten Zelle. Strommenge 0.161 F (4.31 Ah), entsprechend 1.2 F/mol, Elektrolyt: 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Temperatur: 35°C (MA = Materialausbeute bezüglich umgesetztem **1**, SA = Stromausbeute)

Nr.	Anode	$j/\text{mA cm}^{-2}$	$n_1/\text{mmol } \mathbf{1}$ umgesetzt	Tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-ol MA/%	Tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-ol SA/%	$\delta$ -Valerolacton MA/%	$\delta$ -Valerolacton SA/%
1	Pt	10	4.1	91	4.1	—	—
2	Pt	30	7.1	80	7.1	—	—
3	Pt	75	5.7	83	5.9	—	—
4	Pt	200	19	83	20	—	—
5	Pt	400	19	87	21	—	—
6	$\text{PbO}_2$	75	35	5.4	2.4	73	63
7 <sup>b)</sup>	$\text{PbO}_2$	75	—	—	—	—	54
8	$\text{RuO}_2^c$	75	0.3	72	0.3	—	—

<sup>a)</sup> Sättigungskonzentration von **1**. — <sup>b)</sup> Startmenge 0.685 mol **1**, 1.6 F/mol, zweiphasig bis Versuchsende. — <sup>c)</sup>  $\text{RuO}_2$  auf Titan-Streckmetall<sup>14)</sup>.

Tab. 2. Anodische Oxidation von 1,4-Dioxan (**3**) im 0.2-mol-Maßstab ( $c = 1.0 \text{ mol/l}$ ) in einer quasigeteilten Zelle. Strommenge 0.24 F (6.43 Ah), entsprechend 1.2 F/mol, Elektrolyt: 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Temperatur: 35°C (MA = Materialausbeute bezüglich umgesetztem **3**, SA = Stromausbeute)

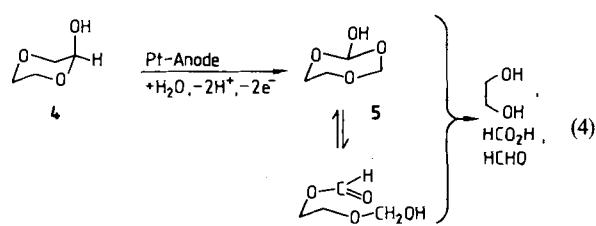
Nr.	Anode	$j/\text{mA cm}^{-2}$	$n_1/\text{mmol } \mathbf{3}$ umgesetzt	1,4-Dioxanol ( <b>4</b> ) MA/%	1,4-Dioxanol ( <b>4</b> ) SA/%	Ethylen- glycol $n/\text{mmol}$	Form- aldehyd $n/\text{mmol}$	Ameisensäure $n/\text{mmol}$	SA/%	$\Sigma$ SA/%
1	Pt	30	61	28	14	36	28	38	63	77
2	Pt	75	63	29	15	38	33	44	73	88
3 <sup>a)</sup>	Pt	75	148	36	15	81	71	115	64	79
4	Pt	200	58	22	11	39	31	41	68	79
5	Pt	400	80	13	8	62	43	44	73	81
6	$\text{PbO}_2$	75	53	1.9	0.8	21	19	17	28	29
7	$\text{RuO}_2^b$	75	6.5	9.2	0.6	5	4	6	10	11

<sup>a)</sup> Ausgangskonzentration an **3** 3.0 mol/l, Einsatzmenge 0.6 mol, Strommenge 0.72 F. — <sup>b)</sup>  $\text{RuO}_2$  auf Titan-Streckmetall<sup>14)</sup>.

Die anodische Weiteroxidation führt ausnahmslos zu Produkten der Ringfragmentierung. Es wurden ausschließlich folgende Produkte gefunden: Ethylenglycol, Formaldehyd und Ameisensäure.

Die Stromausbeuten in Tab. 2 für **4** wurden nach Gl. (2) berechnet, während für die weiteren, parallel entstehenden Spaltprodukte eine Bruttoreaktion (3) vorausgesetzt wurde. Nur für die Ameisensäure wurde eine Stromausbeute (unter der Annahme von 4 F/mol) abgeleitet.

Die gefundenen Produkte lassen sich auf eine intermediaire Insertion eines Sauerstoffatoms in 2,3-Position zurückführen. Der instabile Siebenring wäre 1,3,5-Trioxa-2-cycloheptanol (**5**) bzw. sein Hydrolyseprodukt [Gl. (4)].



Wie Tab. 3 ausweist, entstehen bei den anderen Weiteroxidationsvarianten von **4** andere Produktverteilungen.

Ein Versuch mit vierfachem Stromumsatz zeigt nach Abb. 1, daß das 1,4-Dioxanol (**4**) das typische Verhalten ei-

Tab. 3. Produkte bei der Weiteroxidation von 4

Position der O-Inser- tion in 4	Produkte					
	CH <sub>2</sub> O	HCO <sub>2</sub> H	Ethylen- glycol	Glycol- aldehyd <sup>15)</sup>	Glyoxal	Bem.
3			x		x	
5			x x			
6						a)
2, 3	x		x	x		s. o.
5, 6	x x			x		
2						b)

<sup>a)</sup> Es entsteht das schwer hydrolysierbare 3-Oxapentandial.  
<sup>b)</sup> 1,4-Dioxanon, vgl. Lit.<sup>16)</sup>.

nes Zwischenprodukts aufweist. Die drei Spaltprodukte entstehen weitgehend parallel. Der zeitlich anwachsende Überschuß an Ameisensäure und der Unterschluß an Formaldehyd in bezug auf Glycol ist vernünftig und mit einer partiellen Weiteroxidation des Formaldehyds zu erklären.

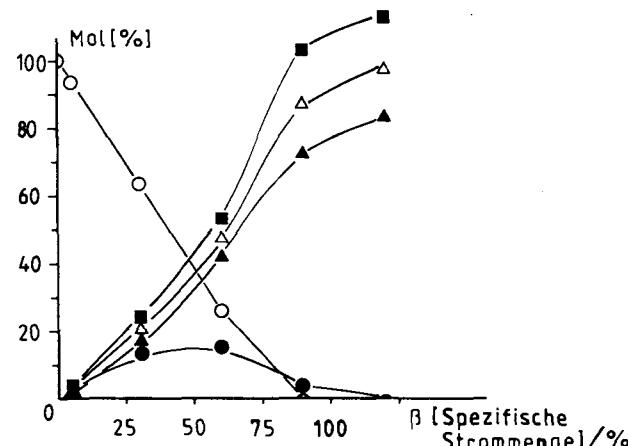


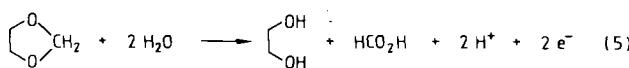
Abb. 1. Umsatz/Zeit-Kurven der anodischen Oxidation von 1,4-Dioxan (3),  $n_0 = 200$  mmol, in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an der Pt-Anode ( $A = 50$  cm<sup>2</sup>) mit  $j = 75$  mA cm<sup>-2</sup> bei 35°C,  $\beta = 100\%$  (4 F/mol), Elektrolyse in quasigeteilter Zelle; ○ 1,4-Dioxan, ● 1,4-Dioxanol, ■ Ameisensäure, △ Glycol, ▲ Formaldehyd

An Bleidioxid wird eine durchgreifende Oxidation des 1,4-Dioxans beobachtet, vgl. Versuch Nr. 6 in Tab. 2.

An Rutheniumdioxid sind aus dem schon genannten Grund die Stromausbeuten klein.

### 3. 1,3-Dioxolan (6)

Ein anodischer Zerfall an Platin wurde auch im Fall der Oxidation des 1,3-Dioxolans (6) beobachtet [Gl. (5)].



6

Um einen dem elektrochemischen Schritt vorausgehenden hydrolytischen Zerfall von 6 zu vermeiden, wurde eine bei

0°C frisch hergestellte 1 M Lösung von 6 in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der selben Temperatur bei 75 mA cm<sup>-2</sup> elektrolysiert\*.

Ausgehend von 0.2 mol 6 wurde bei einer Strommenge von 0.38 F (entsprechend 10.2 Ah, berechnete Strommenge für 2 F/mol = 10.7 Ah) folgendes Ergebnis erzielt (Materialausbeuten in bezug auf das umgesetzte 6): Umgesetztes 6 171 mmol; Ethyenglycol (Hydrolyseprodukt) MA = 70%; Formaldehyd (Hydrolyseprodukt) MA = 10%; Ameisensäure MA = 73.5%, SA = 66%; Glyoxal (Weiteroxidation des Ethyenglycols) MA = 9.5%, SA = 17%; Summe aller Stromausbeuten 83%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Bereitstellung einer HPLC-Anlage.

## Experimenteller Teil

### 1. Elektrosynthese

Apparatur: 250-ml-Planschliffzelle mit Kühlmantel, Planschliffdeckel mit 1 x NS 29 und 4 x NS 14.5; Arbeitselektrode, 2 Gegen-elektroden, Gaseinleitrohr mit Fritte (D<sub>0</sub>) zur Spülung mit Stickstoff und Rückflußkühler (Leitungswasser), Magnetrührer. — Gleichstromversorgung mit Galvanostaten.

Arbeitselektroden (Anoden): Platinblech, blank, 0.1 mm,  $A = 2 \times 25$  cm<sup>2</sup>, Vorbehandlung vgl. Lit.<sup>17)</sup>, Bleiblech, 1 mm, anodisch formiert<sup>17)</sup>,  $A = 2 \times 25$  cm<sup>2</sup>.

Gegenelektroden (Kathoden): Zwei V2A-Stahlnadeln,  $A = 2 \times 3.7$  cm<sup>2</sup>, im Abstand von je ca. 1.5 cm von der Arbeitselektrode bei symmetrischer Anordnung. Da sich an den Kathoden Stromdichten bis zu 2.7 A/cm<sup>2</sup> einstellen, wirkt die Zelle wie eine geteilte Zelle („quasigeteilte Zelle“), da die Diffusionsgrenzströme zumindest oberhalb 100 mA/cm<sup>2</sup> bezüglich der gelösten Stoffe überschritten werden. Die dominierende Kathodenreaktion ist also Wasserstoffentwicklung.

Arbeitsvorschrift: Zu Beginn der Elektrolyse wurden 200 ml eines Elektrolyten, bestehend aus 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aus tridestilliertem Wasser und 97proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p. a.) mit 0.67 mol/dm<sup>3</sup> Tetrahydro-2H-pyran (Merck, z. Synthese) in die gläserne Zelle eingefüllt. Die Elektrolyse wurde bei einer konstanten Stromdichte von 75 mA cm<sup>-2</sup> ( $I = 3.75$  A) an der glatten Platinanode durchgeführt. Nach 1 h und 9 min, entsprechend einem theoretischen Stromumsatz von 60% (100% = 2 F/mol), wurde die Elektrolyse abgebrochen. Die Analytik und die Produktisolierung sind in den beiden nächsten Abschnitten beschrieben.

### 2. Analytik

Die HPLC-Anlage ist bereits in Lit.<sup>17)</sup> beschrieben. 1 ml des Elektrolyseaustrags wird im Verhältnis 1:5 mit Laufmittel verdünnt. Folgende Laufmittel werden verwendet:

a) verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 1.7, 2 ml/min. Typische Retentionszeiten (min): Formaldehyd 4.8; Glycol 5.4; Ameisensäure 5.8; 1,4-Dioxanol (4) 10.5; 1,3-Dioxolan (6) 17; 1,4-Dioxan (3) 27.

b) H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (Vol./Vol. = 1:1), 1 ml/min. Typische Retentionszeiten (min): δ-Valerolacton 9.4; Tetrahydro-2H-pyran-2-ol (2) 24; Tetrahydro-2H-pyran (1) 25.

\* Zur Überprüfung der Hydrolysestabilität wurde eine unter gleichen Bedingungen hergestellte Lösung von 6 eine der Elektrolysedauer entsprechende Zeit bei 0°C aufbewahrt. Danach lag nach HPLC-Analyse das 1,3-Dioxolan noch unverändert vor.

### 3. Produktisolierung und -charakterisierung

Die Elektrolyseasträge wurden im Perforator 8–12 h erschöpft mit Ether extrahiert und der Ether i. Vak. abgezogen.

**Tetrahydro-2H-pyran-2-ol (2):** Ausgehend von 28.7 g (0.134 mol) 1 wurden nach dem Elektrolyseende 2.9 g 2 (Rohprodukt) gefunden. Die Derivatisierung von 2 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nach Paul<sup>18)</sup> ergab 79% 5-Hydroxypentanal-2,4-dinitrophenylhydrazon: Schmp. 98°C [Lit.<sup>19)</sup> 109°C (79°C)].

$C_{11}H_{14}N_4O_5$  (282.3) Ber. C 46.81 H 4.96 N 19.86  
Gef. C 46.38 H 4.94 N 20.24

**$\delta$ -Valerolacton:** Im Versuch Nr. 6, Tab. 1 ( $PbO_2$ -Anode) wurden bei einem theoretischen Stromumsatz von 30% (100% = 4 F/mol) 3 g Rohprodukt erhalten. Im Versuch Nr. 7, Tab. 1 ( $PbO_2$ -Anode) wurde ein 4facher Überschuß an 1 eingesetzt. Nach 7 h und 50 min, entsprechend einem theoretischen Stromumsatz von 40%, wurde die Elektrolyse abgebrochen und nach dem Eindampfen der organischen Phase und erschöpfender Extraktion der wäßrigen Phase 16.4 g Rohprodukt erhalten (enthält nach HPLC-Analyse 89%  $\delta$ -Valerolacton). IR- und  $^1H$ -NMR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Daten stimmen mit den in Lit.<sup>20,10)</sup> für  $\delta$ -Valerolacton gefundenen überein.

**1,4-Dioxanol (4):** Im Versuch Nr. 3, Tab. 2, wurden nach 3 h und 27 min Elektrolysezeit 11 g Rohprodukt erhalten, welches nach der GC-Analyse zu 71 Flächen-% aus 4 besteht. — IR (Film): 3400  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1720 (HC=O), 1125, 1075 (C—O). —  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.8 (m;  $J$  = 4–6 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.9 (m;  $J$  = 3 Hz, 2H, —CH(OH)—O), 8.15 (d;  $J$  = 3 Hz, geringe Intensität, HC=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 104 (5%,  $\text{M}^+$ ), 75 (31, M —  $\text{HCO}$ ), 86 (63, M —  $\text{H}_2\text{O}$ ), 44 (75,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ ), 87 (100, M — OH).

Zur weiteren Charakterisierung wurden 1.00 g Rohprodukt (6.8 mmol 4) mit 8.0 g (40 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Methode nach Paul<sup>18)</sup>) umgesetzt. Hierbei wurden 2.05 g (72%) Glyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon erhalten. Schmp. 311–317°C (Lit.<sup>21)</sup> 318°C, 323°C).

$C_{14}H_{10}N_8O_8$  (418.3) Ber. C 40.19 H 2.39 N 26.79  
Gef. C 40.0 H 2.54 N 26.11

Dieser Befund wird als Folge der Weiteroxidation des zunächst entstandenen 5-Hydroxy-3-oxapentanal-2,4-dinitrophenylhydrazons durch überschüssiges 2,4-Dinitrophenylhydrazin erklärt<sup>22)</sup>.

- <sup>1)</sup> O. Hammerich, in *Organic Electrochemistry* (M. M. Baizer, H. Lund, Ed.), Marcel Dekker, New York 1983.
- <sup>2)</sup> V. D. Parker et al., in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (A. J. Bard, H. Lund, Ed.), Bd. XI, Marcel Dekker, New York 1978.
- <sup>3)</sup> B. Wermeckes, F. Beck, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 1491.
- <sup>4)</sup> Hoechst A. G., 7/81 (J. Cramer, Erf.) [Chem. Abstr. **95** (1982) 140904jj].
- <sup>5)</sup> B. Wermeckes, F. Beck, H. Schulz, *Tetrahedron* **43** (1987) 577.
- <sup>6)</sup> T. Shono, Y. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2803.
- <sup>7)</sup> E. Steckhan, K. D. Ginkel, *Posterpräsentation, EUCHEM-Conference Organic Electrosynthesis*, Bürgenstock, 24.4.1986.
- <sup>8)</sup> R. W. Murray, R. Jeyaraman, L. Mohan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2470.
- <sup>9)</sup> L. E. Schniepp, H. H. Geller, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1646.
- <sup>10)</sup> E. Honkanen, T. Moisio, P. Karvonen, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 370.
- <sup>11)</sup> Oil & Refineries, Inc (R. M. Isham, Inv.), US Pat. 2420954. (20. May 1947) [Chem. Abstr. **41** (1947) 4727c].
- <sup>12)</sup> British Celanese Ltd, Brit. Pat. 590310, (14. July 1947) [Chem. Abstr. **41** (1947) 7285e].
- <sup>13)</sup> M. G. Smirnowa, A. I. Kirsanova, *Izv. Sev. Kavk. Nauchn. Tsentra Vyssh. Shk. Tekh. Nauki* **7** (1979) 27 [Chem. Abstr. **93** (1980) 56830h].
- <sup>14)</sup> H. B. Beer, DDR-Pat. 55223 (Prior. 12.5.1965); Belg. Pat. 710551 (2/67).
- <sup>15)</sup> R. K. Summerbell, L. K. Rochen, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 3241.
- <sup>16)</sup> E. Hollo, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61** (1928) 902; R. K. Summerbell, H. E. Lunk, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 604.
- <sup>17)</sup> B. Wermeckes, F. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3771.
- <sup>18)</sup> R. Paul, M. Fluchaire, G. Collardeau, *Bull. Soc. Chim. Fr., Mémoires Présentés à la Société Chimique* **1950**, 670.
- <sup>19)</sup> J. Buckingham, S. M. Donaghy, J. I. G. Cadogan, R. A. Raphael, C. W. Rees, *Dictionary of Organic Compounds*, Bd. 3, Chapman and Hall, London 1982.
- <sup>20)</sup> B. Schrader, W. Maier, *DMS Raman/IR-Atlas organischer Verbindungen*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim 1977; F. Mutterer, J. M. Morgen, J. M. Biedermann, J. P. Fleury, F. Weiss, *Tetrahedron* **26** (1970) 494.
- <sup>21)</sup> J. Meisenheimer, W. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **475** (1929) 181; C. W. Crane, J. Forrest, O. Stephenson, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1946**, 827, 829.
- <sup>22)</sup> Vgl. Lit.<sup>15)</sup>, S. 3243.
- <sup>23)</sup> T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 703. — *Anmerkung bei der Korrektur (6.8.1987):* Die von Vielstich und Mitarb. beschriebene vollständige anodische Oxidation von 1,3-Dioxolan könnte unter bestimmten Bedingungen primär nach dem in Abschnitt 3 beschriebenen Spaltungsmechanismus erfolgen.

[110/87]