

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 Tetrahydrofuran⁹⁾ 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 H₂SO₄ 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 PtO₂ zurückgeführt. — Die Weiteroxidation führt bei den cyclischen Monoethern, vor allem an Bleidioxid, zum Lacton. Aus 1 entsteht mit über 60% Stromausbeute das δ -Valerolacton. Im Fall der Diether 3 und 6 bilden sich Produkte der anodischen Ringfragmentierung; 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 kaum Gegenstand des Interesses. Es bestand sogar das Vorurteil, daß sie sich selbst an der Anode weitgehend inert verhalten^{1,2)}. Wir konnten kürzlich zeigen, daß sich aliphatische Ether in wäßrigen Elektrolyten mit hoher Stromausbeute anodisch zu Carbonsäuren spalten lassen³⁾. Die anodische Methoxylierung solcher Verbindungen in Methanol ist von Cramer beschrieben worden⁴⁾. Die Übertragung der wäßrigen Elektrolysen auf cycloaliphatische Ether am Beispiel des Tetrahydrofurans ergab überraschend, daß an Platin das primäre Oxidationsprodukt, Tetrahydro-2-furanol, selektiv synthetisiert werden kann⁵⁾. 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^{6,7)} 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 methoxiiert worden, aber ebenfalls mit sehr niedriger Stromausbeute^{6,7)}.

Präparative Ergebnisse

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

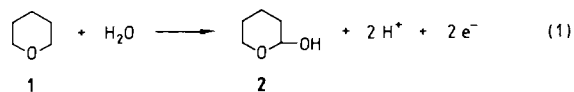
Anodic Oxidation of Cycloaliphatic Mono- and Diethers in Aqueous Electrolytes

The anodic oxidation of cycloaliphatic ethers such as tetrahydrofuran⁹⁾ and tetrahydro-2H-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 H₂SO₄. 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 PtO₂. — 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 H₂SO₄ verwendet. Die Elektrolyseausträge wurden via HPLC direkt analysiert. Ein Teil der Elektrolyseausträge wurde aufgearbeitet.

1. Tetrahydro-2H-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 Tetrahydrofuran⁵⁾, 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 PtO₂ in eine α -CH-Bindung. Eine analoge Einschlebung mit Dimethyldioxiran als Oxidans ist bekannt⁸⁾. Bisher wurde 2 durch Hydrolyse von 3,4-Dihydro-2H-pyran, einem Thermolyseprodukt des Tetrahydrofurfurylalkohols, hergestellt⁹⁾. Das Produkt der Weiteroxidation, δ -Valerolacton, wurde an Platin nicht gefunden.

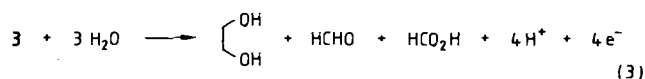
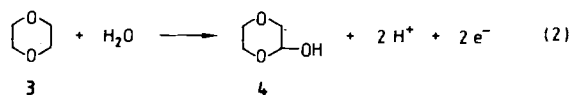
Im Gegensatz hierzu wird δ -Valerolacton bei Verwendung von Bleidioxid-Anoden zum Hauptprodukt, vgl. Versuche Nr. 6 und 7 in Tab. 1. Das Massenspektrum des isolierten Produkts zeigt daneben auch die Bildung von γ -Valerolacton an, vgl. Lit.¹⁰⁾. Das Vorprodukt 2 entsteht hier nur

in untergeordnetem Maße. Diese Befunde sind völlig analog zum Tetrahydrofuran, das an PbO_2 ebenfalls mit hoher Stromausbeute zu γ -Butyrolacton oxidiert wird¹¹⁻¹³. Das Produkt ist allerdings auch leicht petrochemisch zugänglich. Unser Ergebnis an **1** ist aber durchaus von präparativem Interesse, da δ -Valerolacton nicht direkt zugänglich ist.

An *Rutheniumdioxid*¹⁴ wird, wieder in Analogie zu Tetrahydrofuran, nur wenig **2** gebildet. Die geringe Sauerstoffüberspannung des Oxids läßt die anodische Wasserzersetzung zur Hauptreaktion werden.

2. 1,4-Dioxan (3)

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

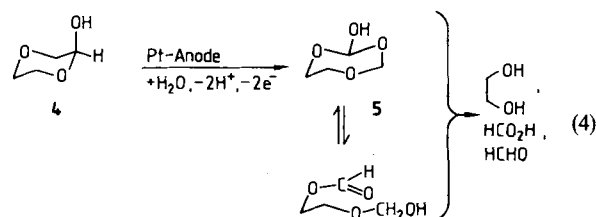


In Tab. 2 sind die Ergebnisse, wieder vorzugsweise an *Platin* bei verschiedenen Stromdichten (vgl. Versuche Nr. 1–5), zusammengestellt.

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 intermediäre 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. 1. Anodische Oxidation von Tetrahydro-2*H*-pyran (**1**) im 0.134-mol-Maßstab ($c = 0.67 \text{ mol/l}^{\text{a)}$) in einer quasigeteilten Zelle. Strommenge 0.161 F (4.31 Ah), entsprechend 1.2 F/mol, Elektrolyt: 1 M H_2SO_4 , Temperatur: 35°C (MA = Materialausbeute bezüglich umgesetztem **1**, SA = Stromausbeute)

Nr.	Anode	$j/\text{mA cm}^{-2}$	$n_1/\text{mmol 1}$ umgesetzt	Tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-ol MA/%	SA/%	δ -Valerolacton MA/%	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	PbO_2	75	35	5.4	2.4	73	63
7 ^{b)}	PbO_2	75					54
8	$\text{RuO}_2^{\text{c)}$	75	0.3	72	0.3	—	—

^{a)} Sättigungskonzentration von **1**. — ^{b)} Startmenge 0.685 mol **1**, 1.6 F/mol, zweiphasig bis Versuchsende. — ^{c)} RuO_2 auf Titan-Streckmetall¹⁴.

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 H_2SO_4 , Temperatur: 35°C (MA = Materialausbeute bezüglich umgesetztem **3**, SA = Stromausbeute)

Nr.	Anode	$j/\text{mA cm}^{-2}$	$n_1/\text{mmol 3}$ umgesetzt	1,4-Dioxanol (4) MA/%	SA/%	Ethylenglycol n/mmol	Formaldehyd n/mmol	Ameisensäure n/mmol	SA/%	$\Sigma \text{ SA}/\%$
1	Pt	30	61	28	14	36	28	38	63	77
2	Pt	75	63	29	15	38	33	44	73	88
3 ^{a)}	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	PbO_2	75	53	1.9	0.8	21	19	17	28	29
7	$\text{RuO}_2^{\text{b)}$	75	6.5	9.2	0.6	5	4	6	10	11

^{a)} Ausgangskonzentration an **3** 3.0 mol/l, Einsatzmenge 0.6 mol, Strommenge 0.72 F. — ^{b)} RuO_2 auf Titan-Streckmetall¹⁴.

Tab. 3. Produkte bei der Weiteroxidation von 4

Position der O-Insertion in 4	CH ₂ O	HCO ₂ H	Ethylen- glycol	Glycol- aldehyd ¹⁵⁾	Glyoxal	Bem.
3			×		×	
5				×	×	
6						a)
2, 3	×	×	×			s. O.
5, 6	×			×		
2						b)

a) Es entsteht das schwer hydrolysierbare 3-Oxapentandial. —

b) 1,4-Dioxanon, vgl. Lit.¹⁶⁾

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

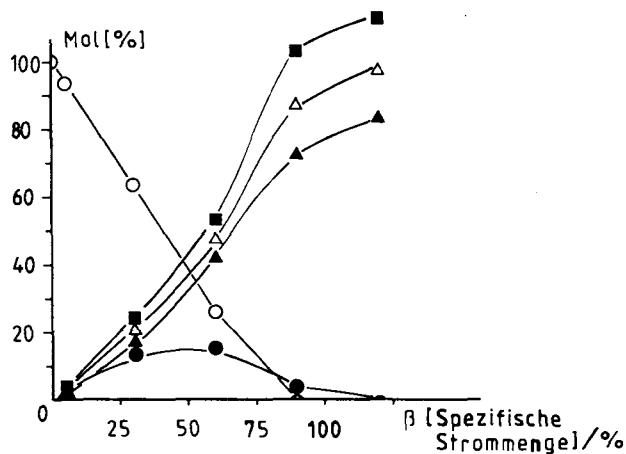


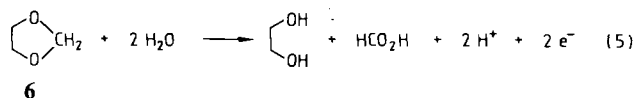
Abb. 1. Umsatz/Zeit-Kurven der anodischen Oxidation von 1,4-Dioxan (3), $n_0 = 200$ mmol, in 1 M H₂SO₄ an der Pt-Anode ($A = 50$ cm²) mit $j = 75$ mA cm⁻² bei 35°C, $\beta = 100\%$ (4 F/mol), Elektrolyse in quasigeteilter Zelle; ○ 1,4-Dioxan, ● 1,4-Dioxanol, ■ Ameisensäure, △ Glycol, ▲ Formaldehyd

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)].



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 H₂SO₄ bei der selben Temperatur bei 75 mA cm⁻² 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; Ethylenglycol (Hydrolyseprodukt) MA = 70%; Formaldehyd (Hydrolyseprodukt) MA = 10%; Ameisensäure MA = 73.5%, SA = 66%; Glyoxal (Weiteroxidation des Ethylenglycols) 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 × NS, 29 und 4 × NS 14.5; Arbeitselektrode, 2 Gegenelektroden, Gaseinleitrohr mit Fritte (D₀) zur Spülung mit Stickstoff und Rückflußkühler (Leitungswasser), Magnetrührer. — Gleichstromversorgung mit Galvanostaten.

Arbeitselektroden (Anoden): Platinblech, blank, 0.1 mm, $A = 2 \times 25$ cm², Vorbehandlung vgl. Lit.¹⁷⁾, Bleiblech, 1 mm, anodisch formiert¹⁷⁾, $A = 2 \times 25$ cm².

Gegenelektroden (Kathoden): Zwei V2A-Stahlnadeln, $A = 2 \times 3.7$ cm², 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/cm² einstellen, wirkt die Zelle wie eine geteilte Zelle („quasigeteilte Zelle“), da die Diffusionsgrenzströme zumindest oberhalb 100 mA/cm² 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 H₂SO₄ (aus tridestilliertem Wasser und 97proz. H₂SO₄ p. a.) mit 0.67 mol/dm³ Tetrahydro-2H-pyran (Merck, z. Synthese) in die gläserne Zelle eingefüllt. Die Elektrolyse wurde bei einer konstanten Stromdichte von 75 mA cm⁻² ($I = 3.75$ 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.¹⁷⁾ beschrieben. 1 ml des Elektrolyseausstrags wird im Verhältnis 1:5 mit Laufmittel verdünnt. Folgende Laufmittel werden verwendet:

a) verd. H₂SO₄, 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) H₂O/CH₃OH (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 Elektrolyseausträge wurden im Perforator 8–12 h erschöpfend 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 Paul¹⁸⁾ ergab 79% 5-Hydroxypentanal-2,4-dinitrophenylhydrazon: Schmp. 98 °C [Lit.¹⁹⁾ 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

δ -Valerolacton: Im Versuch Nr. 6, Tab. 1 (PbO₂-Anode) wurden bei einem theoretischen Stromumsatz von 30% (100% = 4 F/mol) 3 g Rohprodukt erhalten. Im Versuch Nr. 7, Tab. 1 (PbO₂-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% δ -Valerolacton). IR- und ¹H-NMR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Daten stimmen mit den in Lit.^{20,10)} für δ -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 cm⁻¹ (OH), 1720 (HC=O), 1125, 1075 (C—O). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.8 (m; J = 4–6 Hz, 6H, CH₂O), 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%, M⁺), 75 (31, M — HCO), 86 (63, M — H₂O), 44 (75, C₂H₄O⁺), 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 Paul¹⁸⁾) umgesetzt. Hierbei wurden 2.05 g (72%) Glyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon erhalten. Schmp. 311–317 °C (Lit.²¹⁾ 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 erklärt²²⁾.

- ¹⁾ O. Hammerich, in *Organic Electrochemistry* (M. M. Baizer, H. Lund, Ed.), Marcel Dekker, New York 1983.
- ²⁾ 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.
- ³⁾ B. Wermeckes, F. Beck, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 1491.
- ⁴⁾ Hoechst A.G., 7/81 (J. Cramer, Erf.) [*Chem. Abstr.* **95** (1982) 140904j].
- ⁵⁾ B. Wermeckes, F. Beck, H. Schulz, *Tetrahedron* **43** (1987) 577.
- ⁶⁾ T. Shono, Y. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2803.
- ⁷⁾ E. Steckhan, K. D. Ginzel, *Posterpräsentation*, EUCHEM-Conference Organic Electrosynthesis, Birmenstorf, 24.4.1986.
- ⁸⁾ R. W. Murray, R. Jeyaraman, L. Mohan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2470.
- ⁹⁾ L. E. Schniepp, H. H. Geller, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1646.
- ¹⁰⁾ E. Honkanen, T. Moisio, P. Karvonen, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 370.
- ¹¹⁾ Oil & Refineries, Inc (R. M. Isham, Inv.), US Pat. 2420954. (20. May 1947) [*Chem. Abstr.* **41** (1947) 4727c].
- ¹²⁾ British Celanese Ltd, Brit. Pat. 590310, (14. July 1947) [*Chem. Abstr.* **41** (1947) 7285e].
- ¹³⁾ M. G. Smirnowa, A. I. Kirsanowa, *Izv. Sev. Kavk. Nauchn. Tsentra Vyssh. Shk. Tekh. Nauki* **7** (1979) 27 [*Chem. Abstr.* **93** (1980) 56830h].
- ¹⁴⁾ H. B. Beer, DDR-Pat. 55223 (Prior. 12.5.1965); Belg. Pat. 710551 (2/67).
- ¹⁵⁾ R. K. Summerbell, L. K. Rothen, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 3241.
- ¹⁶⁾ E. Hollo, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61** (1928) 902; R. K. Summerbell, H. E. Lunk, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 604.
- ¹⁷⁾ B. Wermeckes, F. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3771.
- ¹⁸⁾ R. Paul, M. Fluchaire, G. Collardeau, *Bull. Soc. Chim. Fr., Memoires Presentes à la Société Chimique* **1950**, 670.
- ¹⁹⁾ 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.
- ²⁰⁾ 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.
- ²¹⁾ 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.
- ²²⁾ Vgl. Lit.¹⁵⁾, S. 3243.
- ²³⁾ 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]