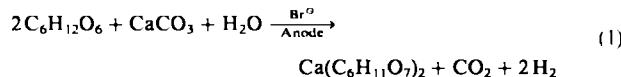


Von Eberhard Steckhan*

Die elektrochemische Erzeugung und Regeneration von Redox-Agentien für organische Synthesen (*indirekte Elektrolyse*) erweitert das Potential der Elektrochemie, da vielfach höhere oder ganz anders geartete Selektivitäten bei gleichzeitig deutlich erniedrigtem Energieaufwand erzielt werden können und durch Beseitigung von Elektrodenhemmungen höhere Stromdichten erreichbar sind. Neuartige Redox-Katalysatoren können *in situ* dargestellt und nach Umsetzung mit den Substraten elektrochemisch regeneriert werden. Dieses Prinzip ist unter dem Aspekt des Umweltschutzes auch für die Anwendung bereits bekannter Redox-Agentien von Bedeutung, da große Mengen an Produkt in einem bezüglich des Redox-Agens geschlossenen Kreislauf hergestellt werden können, so daß nur kleine Mengen an Reagens benötigt werden. Dadurch werden Aufarbeitung und Reaktionsführung erleichtert, und die Abgabe verbrauchter Reagentien an die Umwelt wird verhindert. Als Redox-Katalysatoren werden vielfach Metallsalze in sehr niedrigen oder hohen Oxidationsstufen, Halogene in verschiedenen Oxidationsstufen und insbesondere viele Übergangsmetallkomplexe verwendet. Beim Einsatz organischer Elektronenüberträger konnten in letzter Zeit große Fortschritte erzielt werden, da Verbindungen gefunden wurden, die auch in reduzierter bzw. oxidierte Form ausreichend stabil sind.

1. Einleitung

Elektrochemische Reduktionen und Oxidationen bieten in der organischen Synthese zahlreiche Vorteile gegenüber den herkömmlichen Methoden: milde Reaktionsbedingungen, die häufig eine hohe Selektivität garantieren, Unabhängigkeit von einem chemischen Redox-Agenten, was zu einer drastischen Verringerung der Umweltbelastung führt, bessere Ausnutzung der Rohstoffe, leichtere Produktisolierung, Erleichterung einer kontinuierlichen Reaktionsführung. Eine Methode zwischen direkten elektrochemischen und homogen-chemischen Redox-Prozessen, die im Idealfall die Vorteile beider Verfahren in sich vereinigt, ist die indirekte Elektrosynthese. Obwohl fast vergessen, hat sie doch eine lange Tradition^[1], die in einigen Fällen zu technischen Anwendungen geführt hatte^[2, 3]. So gehört zu den frühesten, technisch durchgeführten elektro-organischen Synthesen die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure mit Bromid als Redox-Katalysator [Gl. (1)]. Dabei ist das an der Anode gebildete Brom das Oxidationsmittel^[2].



Wie in Abbildung 1 dargestellt, verknüpft die indirekte Elektrolyse einen heterogen-chemischen Schritt (Erzeugung und Regeneration des Redox-Katalysators (Med = Mediator) in seiner aktiven Form) mit der homogen-chemischen Redox-Reaktion von Med und Substrat RH.

In jüngster Zeit erlebt diese elektrochemische Methode einen rasanten Aufschwung^[4–10], der besonders dadurch stimuliert wird, daß das Verfahren Umweltbelastungen

drastisch verringern kann, den Energieverbrauch senkt und oft bisher unbekannte, meist sehr hohe Selektivitäten ermöglicht. Außerdem kann die bei direkten elektrochemischen Reaktionen häufig zu beobachtende Hemmung der heterogenen Elektronenübertragung ausgeschaltet werden; was erst zu brauchbaren Stromdichten führt. Dieser Übersichtsaufsatzt soll nicht so sehr die Möglichkeiten und Grenzen eines intensiv untersuchten und genutzten Reaktionsprinzips zusammenfassend darstellen, sondern vielmehr die Chancen und Perspektiven eines sich noch entwickelnden Gebiets aufzeigen und zur Nutzung des Potentials und Beteiligung an der Entwicklung anregen.

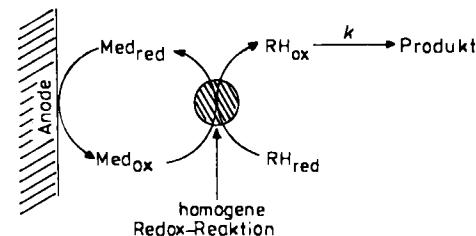


Abb. 1. Das Prinzip der indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Oxidation.

2. Grundlagen

2.1. Das Prinzip der indirekten Elektrolyse

Indirekte elektrochemische Prozesse sind in gewissem Sinn Zwitter. Sie verknüpfen eine elektrochemische und damit heterogene Elektronenübertragungsreaktion mit einem homogenen Redox-Vorgang: Das Redox-Agent reagiert in der homogen-chemischen Reaktion mit dem Substrat und wird anschließend an der Elektrode regeneriert (siehe Abb. 1).

Die elektrochemische Regeneration kann auf drei Arten erfolgen^[3, 6, 11]: Seit langem bekannt^[12] ist die Abtrennung

[*] Prof. Dr. E. Steckhan
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

des im chemischen Reaktor umgesetzten Redox-Agens von den Produkten und sein *externes* Regenerieren in einer Elektrolysezelle. Dieses „*ex cell*“-Verfahren^[3, 6] (Abb. 2) hat die Vorteile^[7, 13], daß chemischer und elektrochemischer Teilschritt unabhängig voneinander optimiert werden können und weder Substrate oder Produkte die Elektrodenreaktion beeinträchtigen noch die Elektrode nachteilig in die homogen-chemische Reaktion eingreift. Trotz der umfangreicher Apparaturen sind die meisten in der Technik eingeführten Verfahren, z. B. die externe Regeneration von Chromsäure, derartige zweistufige Prozesse.

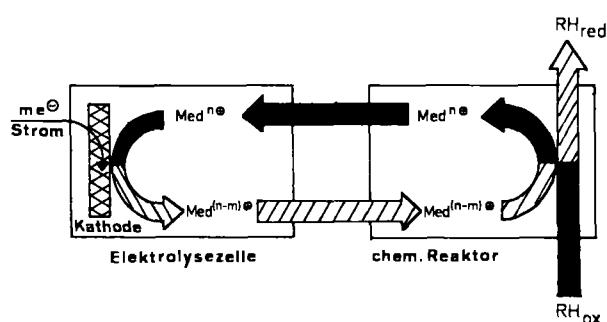


Abb. 2. Prinzip der indirekten elektrochemischen Synthese mit externer Regeneration des Redox-Katalysators $\text{Med}^{(n-m)\ominus}$ am Beispiel einer Reduktion.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, den Elektronenüberträger *intern*, d. h. innerhalb des Reaktors, kontinuierlich in seine aktive Form zurückzuverwandeln („*in cell*“-Verfahren; Abb. 3)^[3, 6]. Der zwischen Elektrode und Substrat geschaltete Mediator geht mit dem Substrat eine homogen-chemische Redox-Reaktion ein und wird anschließend an der Elektrode regeneriert. Er wirkt somit als Katalysator für den Elektronenaustausch zwischen Elektrode und Substrat.

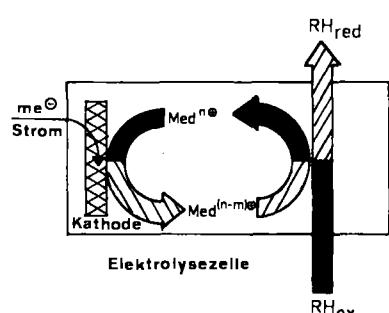


Abb. 3. Prinzip der indirekten elektrochemischen Synthese mit interner Regeneration des Redox-Katalysators $\text{Med}^{(n-m)\ominus}$ am Beispiel einer Reduktion.

Wegen der Verknüpfung zweier sehr unterschiedlicher Reaktionen in einem Reaktor ist der einstufige Prozeß jedoch schwerer zu verwirklichen als der zweistufige, da Bedingungen gefunden werden müssen, unter denen die organischen Substrate, Zwischenstufen und Produkte weder die elektrochemische Regeneration des Reagens behindern noch selbst elektrochemisch angegriffen werden. Erst in jüngerer Zeit wurde diese Methode häufiger erfolgreich angewendet. Bei ihr sind die Investitionskosten geringer, und eine kontinuierliche Reaktionsführung wird erleichtert, da die Produkte von katalytischen Mengen Redox-

Agens leichter getrennt werden können als von einem Überschuß. Am günstigsten ist es jedoch, wenn in einem Zweiphasensystem gearbeitet werden kann und sich das Produkt in der Substratphase anreichert^[14–16].

Bei der dritten Möglichkeit reagiert das an der Elektrode gebildete Redox-Agen nicht homogen in der Lösung, sondern bleibt an der Elektrodenoberfläche fixiert und wird dort ständig regeneriert. Die Aktivierung der Elektrodenoberfläche kann zum einen *in situ* erfolgen, d. h. daß das aktive Redox-Agen während der Elektrolyse auf der Elektrodenoberfläche entsteht; dies gilt z. B. für die Nickel(III)-oxid-Hydroxid-Elektrode, die sich bei anodischer Polarisierung einer Nickelelektrode im alkalischen Milieu bildet und die besonders geeignet ist, primäre Alkohole zu Carbonsäuren und primäre Amine zu Nitrilen zu oxidieren^[17], und für die Amalgamelektrode, die sich bei der Reduktion von Natrium- oder Tetraalkylammoniumsalzen an Quecksilberkathoden bildet und beispielsweise für die Hydrodimerisierung von aktivierten Olefinen verwendet wird^[5, 18]. Zum anderen kann eine chemisch modifizierte Elektrode verwendet werden, d. h. daß der Redox-Katalysator durch Adsorption, polymere Beschichtung oder kovalente Bindung an der Elektrodenoberfläche fixiert ist. Da die Stabilität solcher Elektroden für präparative Zwecke noch nicht ausreicht und darüber bereits mehrfach umfassend berichtet wurde^[19–23], soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden.

2.2. Der Redox-Katalysator

Bei der indirekten Elektrolyse kommt dem Redox-Katalysator eine Schlüsselstellung zu, da er sowohl an der heterogenen als auch an der homogenen Reaktion beteiligt ist. Um für beide Reaktionen geeignet zu sein, müssen die Mediatoren folgende Bedingungen erfüllen:

1. Reduzierte und oxidierte Form müssen chemisch stabil sein. Schon eine geringfügige Abreaktion zu nicht mehr in die aktive Form überführbaren Verbindungen verringert die katalytische Aktivität deutlich.
2. Elektronenaustausch mit der Elektrode und Reaktion mit dem Substrat müssen rasch und möglichst reversibel sein, sonst verlängern sich die Reaktionszeiten drastisch, oder es müssen größere und damit teurere Elektrodenoberflächen verwendet werden. Außerdem werden häufig Nebenreaktionen begünstigt.
3. Redoxreaktionen mit anderen als den gewünschten Verbindungen, beispielsweise mit dem Solvens, dürfen nicht stattfinden oder müssen unterdrückt werden.
4. Reduzierte und oxidierte Form müssen im Grundelektrolyten ausreichend löslich sein (Ausnahme: zweiphasige Systeme).

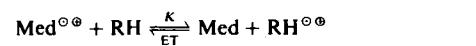
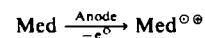
Anorganische Ionen, Metallsalze und manche Metallkomplexe erfüllen die Bedingung der chemischen Stabilität gewöhnlich leichter als organische Mediatoren, jedoch ist bei ihnen der Elektronentransfer häufig langsam, da er meist mit einer Änderung der Komplexstruktur verbunden ist. Andererseits haben Metall-Ionen in vielen Fällen den Vorteil, daß sie die beim Elektronentransfer entstehenden reaktiven Zwischenstufen durch Koordinierung oder Komplexierung moderieren und so spezifische und selektive Reaktionen ermöglichen.

tive Reaktionen ermöglichen. Bei Übergangsmetallkomplexen kann das Redox-Potential darüber hinaus durch Wahl des Zentralatoms oder der Liganden leicht beeinflußt werden.

Organische Mediatoren dagegen sind in ihrer aktiven Form, z. B. als Radikalionen, in vielen Medien nicht ausreichend stabil. Sie reagieren häufig mit dem Solvens, dem Leitsalz oder auch den bei der Redox-Reaktion entstehenden Zwischenstufen irreversibel ab. Die Zahl der stabilen organischen Elektronenüberträger ist daher begrenzt und deren Einsatz häufig auf bestimmte Elektrolyte beschränkt. Jedoch wurden gerade auf diesem Gebiet in jüngster Zeit große Fortschritte gemacht.

Die Katalysatoren für die homogen-chemische Redox-Reaktion lassen sich nach ihrer Wirkungsweise in zwei Gruppen gliedern:

Mechanismus A: Es handelt sich um einen rein homogen-chemischen Elektronentransfer. Ein solcher Vorgang wird von Savéant et al.^[28] als „Redox-Katalyse“ im engeren Sinne bezeichnet, während Shono^[8] den Ausdruck „homomediatorisches System“ geprägt hat. In den Gleichungen (2) bis (4) ist dieser Mechanismus für eine Oxidation schematisch dargestellt, wobei als Redox-Katalysator Radikalionen oder -kationen von Arenen, Heteroarenen und Triarylaminen in Frage kommen.

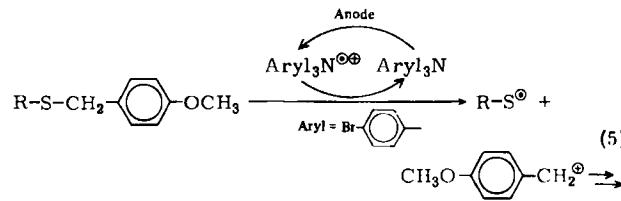


ET = Elektronentransfer

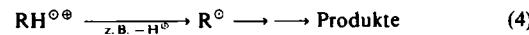
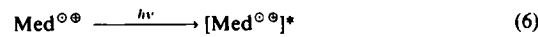
Auf diese Weise lassen sich Elektrodenreaktionen, die häufig durch irreversiblen, d. h. langsamem, Elektronenaustausch gekennzeichnet sind, beschleunigen und die besonders bei Umsetzungen in präparativem Maßstab mehr oder weniger großen Überspannungen abbauen^[25]. Dadurch wird nicht nur der Energieaufwand verringert, sondern auch die Selektivität erhöht. Oft können sogar Elektronenübertragungsreaktionen in Lösung mit Redox-Reagentien durchgeführt werden, deren Potentiale bis zu 600 mV niedriger liegen als die Elektrodenpotentiale der Substrate. Ursache dieser Redox-Reaktion „entgegen dem Standardpotentialgradienten“^[25-27] ist, daß aus einem thermodynamisch ungünstigen Gleichgewicht [Gl. (3)] das Produkt der Elektronenübertragung durch eine schnelle und irreversible Reaktion [Gl. (4)] entfernt wird. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch die Gleichgewichtskonstante K , d. h. durch die Differenz der Standardpotentiale der am Redox-Schritt beteiligten Partner, und durch die Geschwindigkeitskonstante k der Folgereaktion bestimmt. Neben der Potentialabsenkung, dem damit verbundenen Energiegewinn und der höheren Selektivität läßt sich auch die Zahl der übertragenen Elektronen durch die Wahl des Redox-Katalysators steuern.

Für die Selektivität der Reaktion sind die Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen funktionellen Gruppen im Substrat und dem Mediator sowie zusätzlich die Geschwindigkeiten der in Frage kommenden chemischen Folgereaktionen entscheidend. Ein typisches Beispiel ist die oxidative Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bin-

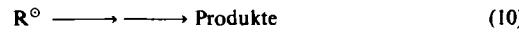
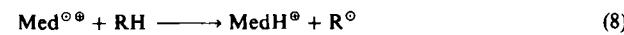
dung in *p*-Methoxybenzylsulfiden mit Tris(*p*-bromphenyl)amin als Mediator [Gl. (5)]^[189].



Die Reduktions- oder Oxidationskraft der bei niedrigen Potentialen erzeugten Mediatoren läßt sich steigern, wenn sie während der elektrochemischen Erzeugung photochemisch angeregt werden^[29,30], da dadurch ein höheres Molekülorbital besetzt und damit in einem niedrigeren eine Elektronenlücke erzeugt wird. Das Prinzip dieses Reaktionstyps zeigen die folgenden Gleichungen für eine Oxidation.



Mechanismus B: Es handelt sich um eine mit einer chemischen Reaktion verknüpfte Redox-Reaktion, z. B. eine Wasserstoff- oder Hydridabstraktion. In der Terminologie von Savéant et al.^[28] wird dieser Vorgang als „chemische Katalyse“ bezeichnet, während Shono^[8] von einem „heteromediatorischen System“ spricht. Die folgenden Gleichungen erläutern das Prinzip für eine Wasserstoffabstraktion (Oxidation).

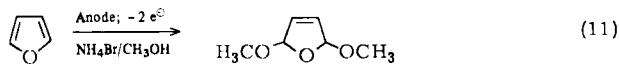


B = Base

Handelt es sich bei den Redox-Katalysatoren um Übergangsmetallverbindungen, so kann man den Mechanismus A als „outer sphere“- und den Mechanismus B als „inner sphere“-Elektronentransfer betrachten. Hier bestimmt der chemische Schritt [z. B. Gl. (8)] die Selektivität der Reaktion. Außerdem können wesentlich größere Potentialdifferenzen überwunden werden, da Gleichung (8) nicht direkt potentialabhängig ist.

Das Problem ist jedoch, eine chemische Folgereaktion gemäß Gleichung (9) zu finden, die das Reagens elektrochemisch regenerierbar macht. Bei metallorganischen Reagentien ist dies häufig nicht einfach, da meist zunächst ein Ligandenaustausch erfolgen muß^[31,32]. Zu den am häufig-

sten verwendeten Redox-Katalysatoren dieser Kategorie gehören neben Übergangsmetall-Ionen die aus Halogenid-Ionen elektrochemisch gebildeten Halogenkationen, Hypohalogenit-Ionen und molekulares Halogen^[8]. Eine der ältesten Reaktionen, die auch technisch genutzt wird, ist die anodische Methoxylierung von Furan in Gegenwart von Bromid-Ionen [Gl. (11)]^[33].



3. Indirekte elektrochemische Synthesen mit anorganischen und metallorganischen Redox-Katalysatoren

Die größte Gruppe der anorganischen Redox-Katalysatoren sind Metall-, insbesondere Übergangsmetall-Ionen und -komplexe. Sie reagieren mit vielen organischen Verbindungen selektiv, wobei zugleich durch Variation der Reaktionsbedingungen eine große Produktvielfalt möglich ist, da es sich bei diesen Reaktionen meist nicht um reine Elektronenübertragungen handelt. Vielmehr sind die Substrate, reaktiven Zwischenstufen oder Zwischenprodukte durch Komplexierung, Koordination oder sogar Bindungsbildung mit dem Metall-Ion verknüpft, so daß ihre Reaktivität verringert ist. Dadurch erhöht sich die Selektivität (Mechanismus B, Abschnitt 2.2).

Das Problem ist jedoch eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Regeneration dieser Redox-Katalysatoren. Chemische Reduktions- bzw. Oxidationsmittel wie LiAlH₄ oder [Fe(CN)₆]³⁻ sind keine Lösung, da sie das Problem nur auf eine andere Stufe verschieben. Daher wurde schon frühzeitig nach Wegen gesucht, die Redox-Reagentien elektrochemisch zu regenerieren. Im Prinzip sollte die indirekte Elektrolyse in allen Fällen statt stöchiometrischer Mengen anorganischer Redox-Agentien angewendet werden können. Voraussetzung ist allerdings, daß die Zahl der regenerativen Cyclen groß ist und die Stromausbeute für die Erzeugung des Reagens in vertretbarer Größenordnung über lange Zeit konstant bleibt^[13, 24]. Andernfalls wird der Energieaufwand zu groß. Aber auch wenn die Investitionen für die indirekte Elektrolyse größer sind als für das vergleichbare nicht elektrochemische Verfahren, kann die elektrochemische Regeneration ökonomisch sinnvoll sein, und zwar wenn aus ökologischen Gründen die Reagenslösung rückgeführt werden muß, z. B. bei der elektrochemischen Rückgewinnung von Chromsäure^[35].

Inzwischen liegen Ergebnisse zur elektrochemischen Regeneration folgender anorganischer Oxidationsmittel vor: Cr^{VI}-, Ce^{IV}-, Mn^{III}-, V^V-, Fe^{III}-, Hg^{II}-, Pd^{II}-, Tl^{III}-, Ag^{II}-, Os^{VIII}-Verbindungen, [Fe(CN)₆]³⁻, Ru^{IV}-Komplexe, RuO₄ sowie die nichtmetallischen Ionen BrO[⊖], ClO[⊖], IO[⊖], I[⊖], Br[⊖], Cl[⊖] und die Halogene I₂, Br₂ und Cl₂. Als elektrochemisch regenerierbare Reduktionsmittel wurden untersucht: Fe^{II}-, Ti^{II}-, Sn^{III}-, Sn^{II}-, V^{IV}-, Cr^{II}-Verbindungen, Pd⁰-, Ni⁰-, Ni^I-, Co¹-, Rh¹- und Fe⁰-Komplexe sowie als nichtmetallisches Reagens O₂[⊖]. Außerdem gehören in diese Kategorie Alkali- und Erdalkalimetallamalgame^[5, 18] und solvatisierte Elektronen. Einen Eindruck von der Oxidations- bzw. Reduktionskraft einiger dieser Redox-Agentien geben deren Standardpotentiale in Tabelle 1.

Tabelle 1. Standard-Redoxpotentiale einiger anorganischer Redox-Agentien gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) [34].

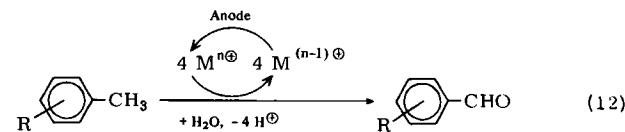
Reduktion		E° [V]
Co ³⁺ + e [⊖]	→ Co ²⁺	1.83
Ce ⁴⁺ + e [⊖]	→ Ce ³⁺	1.61
Mn ³⁺ + e [⊖]	→ Mn ²⁺	1.54
MnO ₄ ⁻ + 8 H [⊕] + 5 e [⊖]	→ Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	1.51
RuO ₄ + 4 H [⊕] + 4 e [⊖]	→ RuO ₂ + 2 H ₂ O	1.39
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 12 H [⊕] + 6 e [⊖]	→ 2 Cr(OH) ²⁺ + 5 H ₂ O	1.26
MnO ₂ + 4 H [⊕] + 2 e [⊖]	→ Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1.22
Tl(OH) ₃ + 3 H [⊕] + 2 e [⊖]	→ Tl ⁺ + 3 H ₂ O	1.19
Fe ³⁺ + e [⊖]	→ Fe ²⁺	0.77
OsO ₄ + 2 e [⊖]	→ OsO ₄ ²⁻	0.43
Fe(CN) ₆ ³⁻ + e [⊖]	→ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.36
Sn ⁴⁺ + e [⊖]	→ Sn ²⁺	0.15
Ti ³⁺ + e [⊖]	→ Ti ²⁺	-0.37
V ³⁺ + e [⊖]	→ V ²⁺	-0.26
Cr ³⁺ + e [⊖]	→ Cr ²⁺	-0.41
Cl ₂ (aq.) + 2 e [⊖]	→ 2 Cl [⊖]	1.40
ClO [⊖] + 2 H [⊕] + 2 e [⊖]	→ Cl [⊖] + H ₂ O	1.70
ClO ₂ + 4 H [⊕] + 5 e [⊖]	→ Cl [⊖] + 2 H ₂ O	1.51
HClO + H [⊕] + 2 e [⊖]	→ Cl [⊖] + H ₂ O	1.48
ClO ²⁻ + H ₂ O + 2 e [⊖]	→ Cl [⊖] + 2 OH [⊖]	0.84
Br ₂ (aq.) + 2 e [⊖]	→ 2 Br [⊖]	1.09
BrO [⊖] + 2 H [⊕] + 2 e [⊖]	→ Br [⊖] + H ₂ O	1.59
HBrO + H [⊕] + 2 e [⊖]	→ Br [⊖] + H ₂ O	1.33
BrO [⊖] + H ₂ O + 2 e [⊖]	→ Br [⊖] + 2 OH [⊖]	0.76
I ₂ + 2 e [⊖]	→ 2 I [⊖]	0.62
I [⊕] + 2 e [⊖]	→ I [⊖]	0.95
IO ³⁻ + 2 H [⊕] + 2 e [⊖]	→ I [⊖] + H ₂ O	1.31
3 HIO + 3 H [⊕] + 4 e [⊖]	→ I ³⁻ + 3 H ₂ O	1.21
IO ³⁻ + H ₂ O + 2 e [⊖]	→ I ³⁻ + 2 OH [⊖]	0.49

3.1. Oxidationen mit Metallsalzen als Redox-Katalysatoren

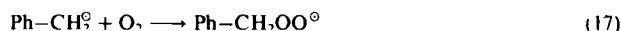
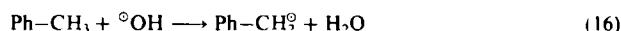
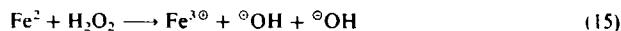
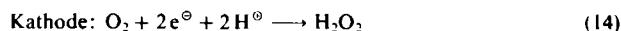
3.1.1. Oxidation in der Seitenkette von Arenen

Die elektrochemische Rückgewinnung anorganischer Oxidationsmittel wie Cr^{VI}-, V^V-, Ce^{IV}- und Co^{III}- sowie in geringerem Maße Ag^{II}-Verbindungen bei der Oxidation in der Seitenkette von Arenen ist ein besonders intensiv bearbeitetes Gebiet.

Synthese von Benzaldehyd und substituierten Benzaldehyden: Bereits sehr früh wurden elektrochemisch regenerte Mn^{III}- und Ce^{IV}-Verbindungen als „Sauerstoffüberträger“ für die Darstellung von Benzaldehyden aus den entsprechenden methylsubstituierten Arenen vorgeschlagen und später von Fichter^[11] referiert [Gl. (12)]. Mit den

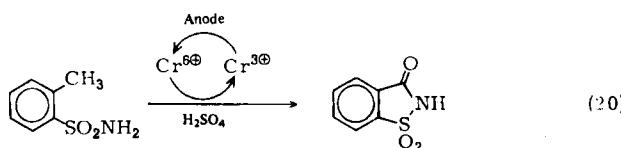


Ionen Mn³⁺^[36, 39, 44, 46], Ce⁴⁺^[7, 37, 38, 41-43] oder Co³⁺ als Redox-Katalysatoren wurden bisher nur bei zweistufiger Prozeßführung akzeptable Ergebnisse erhalten, während bei der Katalyse durch Ag²⁺-Ionen die interne Regeneration besonders günstig ist, da bei höherer Konzentration an Ag²⁺-Ionen die Stromausbeute drastisch zurückgeht^[40]. Auch mit in situ gebildetem Fenton-Reagens können alkylsubstituierte Arene in Benzylstellung auf einem prinzipiell anderen Weg oxidiert werden [Gl. (13)-(19)]^[45].



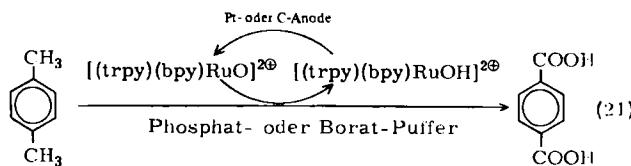
Das Redoxpaar $\text{Fe}^{2\oplus}/\text{Fe}^{3\oplus}$ kann auch durch $\text{V}^{4\oplus}/\text{V}^{1\oplus}$ oder $\text{Cu}^{2\oplus}/\text{Cu}^\oplus$ ersetzt werden.

Synthese aromatischer Carbonsäuren: Die Oxidation von Arylalkanen zu Arylcabsonsäuren mit elektrochemisch regenerierter Chromsäure^[47] wurde besonders intensiv von Kuhn et al. für die Umwandlung von *o*-Toluolsulfonamid in Saccharin untersucht [Gl. (20)]^[24,48]. Die Ausbeuten liegen bei 80%. Probleme bereiten im wesentlichen die unvollständige Abtrennung des organischen Materials und die Vergiftung der Bleidioxid-Elektrode, was zu einem Rückgang der Stromausbeute führt. Diese Schwierigkeiten treten bei allen Verfahren auf, an denen eine externe elektrochemische Regeneration der Chromsäure beteiligt ist.

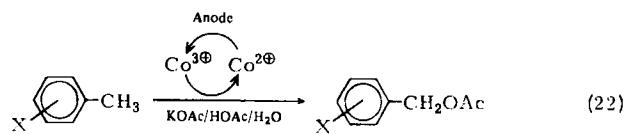


Darüber hinaus wurden die indirekte elektrochemische Oxidation von *p*-Nitrotoluol^[49,50] und 2,4-Dinitrotoluol^[51] zu den entsprechenden Nitrobenzoësäuren und die Umwandlung von Toluol sowie *p*-Xylol, *p*-Toluylsäure und *p*-Tolualdehyd zu Benzoesäure bzw. Terephthalsäure^[11,52-54] mit elektrochemisch erzeugter Chromsäure untersucht.

In jüngster Zeit setzt man große Hoffnung auf Ru^{IV}-Komplexe, um Arylalkane unter interner elektrochemischer Regeneration zu den Carbonsäuren zu oxidieren. So kann man mit dem elektrochemisch erzeugten Komplex $[(\text{trpy})(\text{bpy})\text{RuO}]^{2\oplus}$ (*trpy* = Terpyridin, *bpy* = Bipyridin) *p*-Toluylsäure und *p*-Xylol [Gl. (21)] in Terephthalsäure sowie Toluol in Benzoesäure umwandeln^[75]. Die Stromausbeute ist praktisch quantitativ. Nach 100 Cycles können noch 75% des Redox-Katalysators zurückgewonnen werden, was einer hochgerechneten Cyclenzahl von 400 entspricht.



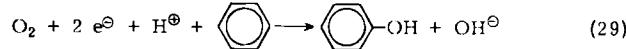
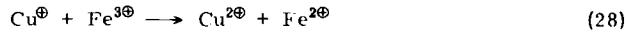
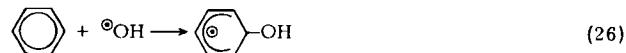
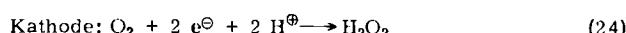
Seitenkettenacetoxylierungen: Nachdem bereits 1969 die selektive Seitenkettenacetoxylierung alkylsubstituierter Arene mit intern elektrochemisch erzeugtem Co^{III}-Acetat zu monoacetoxilierten Produkten patentiert wurde [Gl. (22)]^[55], sind in jüngerer Zeit weitere Patente auf entsprechende Verfahren mit Cu-, Fe-, Co-, Mn- und Pb-Acetaten als Katalysatoren erteilt worden^[56,57].



3.1.2. Oxidationen am aromatischen Kern

Die Oxidation von Arenen zu Chinonen, insbesondere die Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon, wird auch technisch meist mit elektrochemisch regenerierten Ce^{IV}- oder Cr^{VI}-Verbindungen vorgenommen^[2,3,58-60], hat jedoch seit der Entwicklung katalytischer Verfahren an Bedeutung verloren. Technisch wichtig wäre die Oxidation von Benzol zu Benzochinon im Hinblick auf eine Hydrochinon-Synthese, aber die bisher entwickelten Verfahren^[40,61] sind noch nicht konkurrenzfähig. Neben den genannten Redox-Systemen werden auch Mn^{II}- und Ag^{II}-Salze als Katalysatoren untersucht^[62].

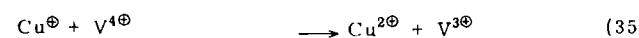
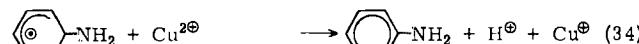
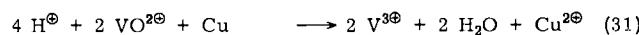
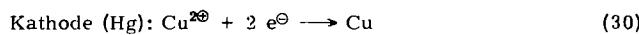
Eine weitere interessante Anwendung ist die selektive Oxidation von Benzol zu Phenol in Gegenwart von Eisen-salzen, bei der die in-situ-Bildung des Fenton-Reagens angenommen wird. Es wurden sowohl Reaktionen durchgeführt, bei denen H_2O_2 zugesetzt und die Konzentration an $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ionen elektrochemisch aufrechterhalten wurde^[15], als auch solche, bei denen H_2O_2 kathodisch erzeugt wird^[63-65]. Günstig ist der Zusatz von $\text{Cu}^{1\oplus}$ -Salzen, da $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ionen besonders effektiv Kohlenstoffradikale oxidieren [Gl. (23)-(29)]. Eine ähnliche Reaktion kann man auch allein mit dem Redoxpaar $\text{Cu}^\oplus/\text{Cu}^{2\oplus}$ erzielen^[66,67].



Phenol wird mit 60% Stromausbeute^[63] und 64% Materialausbeute bezogen auf Wasserstoffperoxid erhalten^[15], wobei es besonders günstig ist, im Zweiphasensystem Benzol/Wasser zu arbeiten^[15]. Auch Chlorbenzol, Fluorbenzol und Benzonitril konnten auf diese Weise hydroxyliert werden^[15]. Dabei entstand Fluorphenol in besonders hoher Ausbeute (80% Materialausbeute; *o/p* = 85 : 15).

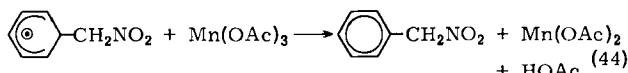
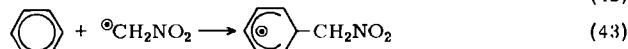
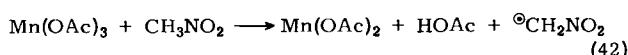
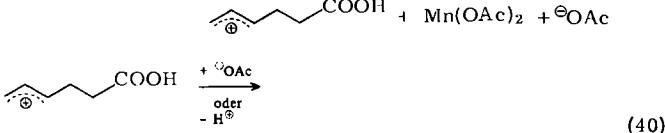
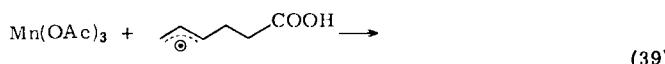
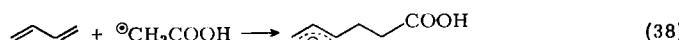
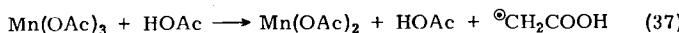
In ähnlicher Weise sind auch Aminierungen von Arenen durch indirekte elektrochemische Reduktion von Hydroxylamin möglich [Gl. (30)-(35)]^[68].

In einem System aus Schwefelsäure, Wasser und Dioxan erhält man Anilin aus Benzol in 70% und die Toluidine aus Toluol in 50% Stromausbeute.



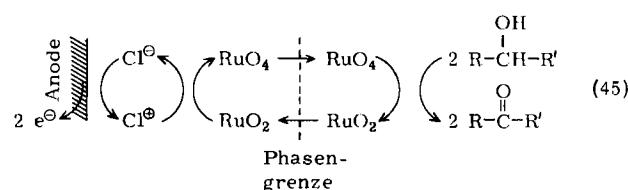
3.1.3. Oxidationen mit elektrochemisch erzeugten Mn^{III} -, Ce^{IV} -, Ru^{IV} - oder Ru^{VII} -Verbindungen

Präparativ besonders wertvoll ist die Überführung von Carbonylverbindungen^[69] und Nitroalkanen^[70] in Carboxymethyl- [Gl. (37)] bzw. Nitromethyl-Radikale [Gl. (42)] mit Mn^{III} -Salzen. Diese Radikale werden durch Olefine wie 1,3-Butadien oder durch Arene zu präparativ interessanten Produkten abgesangen, wobei die in-situ-Regeneration der $\text{Mn}^{3\oplus}$ -Ionen besonders günstig ist. Auf dieser Basis wurde von der Monsanto Co. ein Verfahren zur Synthese von Sorbinsäure über γ -Vinyl- γ -butyrolacton entwickelt^[71, 72]. Die entscheidenden Schritte sind in den Gleichungen (36)–(40) zusammengefaßt. In ähnlicher Weise läßt sich die Nitromethylierung von Benzol durchführen [Gl. (41)–(44)]^[73] (Stromausbeute 78%).



Elektrochemisch erzeugtes und regeneriertes Ce^{IV} -Sulfat wird verwendet, um D-Gluconsäure zu D-Arabinose zu spalten^[74]. Mit dem bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnten, elektrochemisch erzeugten Komplex $[(\text{trpy})(\text{bpy})\text{RuO}]^{2\oplus}$ kann 2-Propanol zu Aceton (Stromausbeute 100%) und Ethanol zu Acetaldehyd oder Essigsäure oxidiert wer-

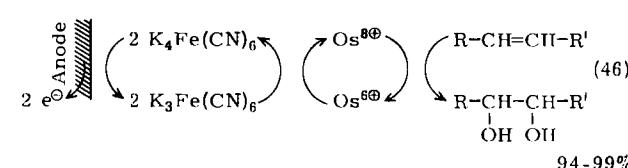
den^[75]. Torii et al. berichteten kürzlich über die interne elektrochemische Erzeugung und Regeneration von RuO_4 ^[76]. Dabei wird RuO_4 nicht direkt an der Anode gebildet, sondern soll über die Reaktion mit elektrochemisch aus Cl^\ominus -Ionen gebildeten „ Cl^\ominus “-Ionen entstehen [Gl. (45)]. Die Reaktion findet in neutralem Milieu in einem Zweiphasensystem statt. Sekundäre Alkohole liefern Ketone (90%), 1,2-Diole werden zu Carbonsäuren gespalten (75%), 1,4- und 1,5-Diole liefern Lactone (75%), und Amine werden zu Amiden oxidiert.



3.1.4. Olefinoxidationen mit elektrochemisch erzeugten Metallsalzen als Redox-Katalysatoren

Für die indirekte elektrochemische Oxidation von Olefinen, die bevorzugt zu Carbonylverbindungen ($\text{Ti}^{3\oplus}$ ^[77-80], $\text{Pd}^{2\oplus}$ ^[81-83], $\text{Hg}^{2\oplus}$ -Ionen^[84, 85]), Diolen ($\text{Ti}^{3\oplus}$ -, $\text{Os}^{8\oplus}$ -Ionen^[86]) oder Carbonsäuren ($\text{Hg}^{2\oplus}$ ^[84, 85], $\text{Ru}^{4\oplus}$ -Ionen^[75]) führt, eignen sich besonders elektrochemisch erzeugte Ti^{III} -, Pd^{II} -, Hg^{II} - und Os^{VII} -Verbindungen.

OsO_4 läßt sich intern elektrochemisch am besten mit einem doppelten Mediatorsystem regenerieren [Gl. (46)]^[86]. Mit dem Mediator $[(\text{trpy})(\text{bpy})\text{RuO}]^{2\oplus}$ werden allylische Methylen- zu Keto- und allylische Methyl- zu Carboxygruppen oxidiert^[75].



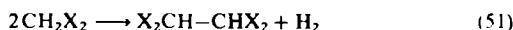
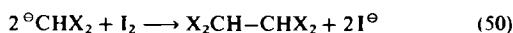
94-99%

3.2. Oxidationen mit anorganischen Anionen als Redox-Katalysatoren

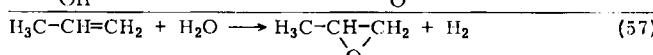
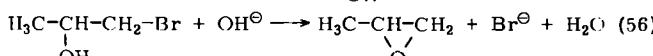
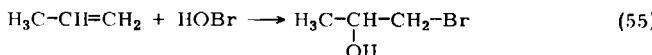
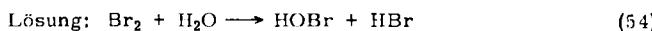
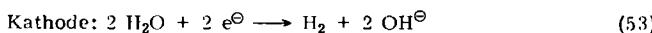
Unter den vielen Mediatoren zeichnen sich die Halogenid-Ionen durch eine große Anwendungsbreite aus. Die als Oxidationsmittel formulierten molekularen Halogene, Hypohalogenit-Ionen und Halogenkationen können nach dem „in cell“-Verfahren problemlos erzeugt werden. Da bei diesen Mediatoren die Redox-Reaktion meist mit einer chemischen Reaktion verknüpft ist (Mechanismus B, Abschnitt 2.2), können sehr hohe Potentialdifferenzen zwischen Mediator und Substrat überbrückt werden. So lassen sich sekundäre Alkohole mit Oxidationspotentialen von ca. +2.8 V gegen die Standardkalomelelektrode (SCE) durch anodisch bei +0.6 bis +0.8 V (gegen SCE) erzeugte I^\ominus -Ionen zu Ketonen oxidiert, was einem Potentialgewinn von etwa 2.0 V entspricht^[108].

Technische Bedeutung haben die Dimethoxylierung von Furan und dessen Derivaten zu 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran [Siehe Gl. (11)]^[33, 87, 88] und die Oxidation von Aldosen zu Zuckersäuren [Siehe Gl. (1)]^[2, 90, 91] erlangt. Sehr erfolgreich ist auch die anodische Kupplung aktivier-

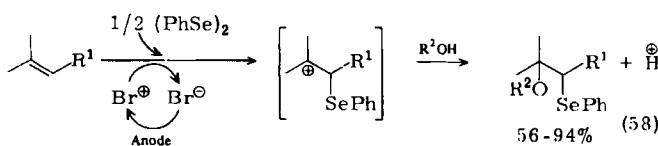
ter Methylenkomponenten wie Malonester oder Acetessigester in Gegenwart von 0.01 mol-% Kaliumiodid^[89], bei der mit kathodisch gebildetem, metallischem Kalium die CH-acide Verbindung deprotoniert wird [Gl. (47)–(51)]. Mehrfach wurde auch die Kombination dieser Anodenreaktion mit der kathodischen Hydridomerisierung von Acrylsäureestern^[89] untersucht.



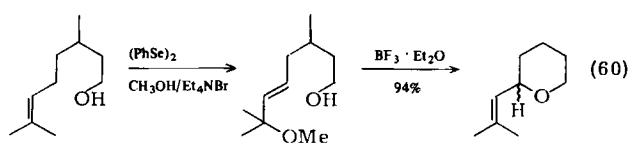
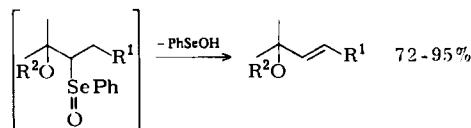
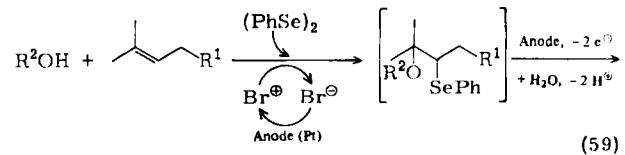
Die Synthese von Propylenoxid gelingt unter heterogener Katalyse immer noch nicht in befriedigender Ausbeute. Daher wurde die indirekte elektrochemische Synthese über die Bildung von Propylenchlor- oder -bromhydrin durch anodisch erzeugtes Hypochlorit bzw. Hypobromit intensiv untersucht. Die Propylenhalogenhydrate werden entweder extern oder intern mit der an der Kathode entstandenen Natronlauge zu Propylenoxid verseift [Gl. (52)–(57)]^[92–94]. Dieses Verfahren hat sich bisher jedoch in der industriellen Anwendung nicht durchgesetzt.



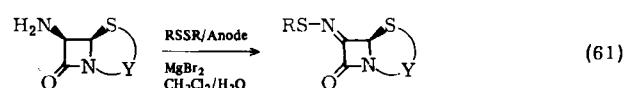
Bei der regioselektiven Epoxidierung von Polyisoprenoiden in ω -Position zu funktionellen Gruppen werden als oxidierende Spezies „ Br^{\oplus} “-Ionen formuliert^[95]. Auch polymergebundene Mediatoren wie Anionenaustauscherharze in der Bromidform lassen sich zur Epoxid-Synthese einsetzen^[96]. Die durch Bromid-Ionen katalysierte anodische Oxselenierung von Olefinen mit Diphenyldiselenid [Gl. (58)] ermöglicht es, auf positiv polarisierte Selenierungsreagentien wie PhSeBr zu verzichten^[97]. Unter be-



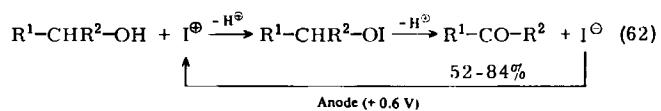
stimmten Bedingungen lässt sich sogar die Oxselenierungs-Deselenierungssequenz in einem Schritt durchführen [Gl. (59)]^[98,99]. Hierauf basiert beispielsweise eine effektive Synthese von D,L-Rosenoxid [Gl. (60)]^[98]. Auf ähnliche Weise lassen sich auch Carbonylverbindungen in α -Position selenieren^[100].



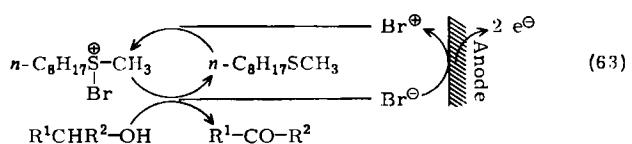
Durch die indirekte elektrochemische Oxidation mit Natriumbromid oder -iodid können nicht nur Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen, sondern auch Heteroatom-Heteroatom-Bindungen geknüpft werden, z.B. die Stickstoff-Schwefel-Bindung in Sulfenimiden^[101], die Phosphor-Schwefel-Bindung in Phosphorsäuremonothioestern^[103] und die Phosphor-Stickstoffbindung in N-substituierten Phosphoramidaten^[104] sowie die Schwefel-Stickstoff-Bindung in Sulfeniminen. Letzteres ist vor allem für die Sulfonylierung von Penicillin und Cephalosporin interessant [Gl. (61)]^[102].



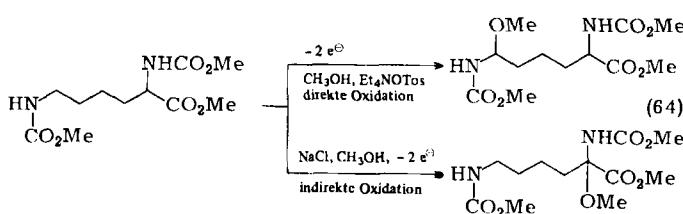
Da einfache, aliphatische Alkohole erst bei Potentialen von weit über +2.0 V (gegen SCE) direkt elektrochemisch oxidiert werden können, ist hier die indirekte Elektrolyse besonders wichtig. Mit Natriumbromid oder Kaliumiodid als Mediator können Oxidationen bereits bei +0.6 V (gegen SCE) durchgeführt werden. Dabei liefern sekundäre Alkohole Ketone, während primäre Alkohole meist zu den Estern abreagieren [Gl. (62)]^[105–109].



Mit dem polymeren Mediator Poly-4-vinylpyridin-hydrobromid können OH-Gruppen an sekundären C-Atomen neben solchen an primären selektiv oxidiert werden^[107]. Bereits in Abschnitt 3.1.3 [Gl. (45)] wurde die Oxidation von Alkoholen mit $\text{RuO}_4/\text{Cl}^{\ominus}$ beschrieben^[76], die darüber hinaus auch mit dem doppelten Mediatorsystem Tetraethylammoniumbromid und *n*-Octylmethylsulfid möglich ist [Gl. (63)]^[109]. Primäre Amine lassen sich mit dem System $\text{NaBr}/\text{CH}_3\text{OH}$ in ungeteilter Zelle in die Nitrile überführen^[110].



Die Methoxylierung in α -Position zum Stickstoffatom einer Amidgruppe kann nur elektrochemisch in guten Ausbeuten durchgeführt werden und liefert wertvolle Synthesebausteine. Sie ist auch unter NaCl-Katalyse indirekt elektrochemisch möglich, wobei eine andere Regioselektivität beobachtet wird. Dies läßt sich an einem Derivat des Lysinmethylesters demonstrieren [Gl. (64)][¹¹¹].



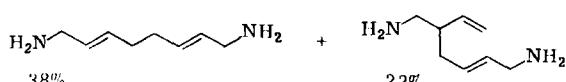
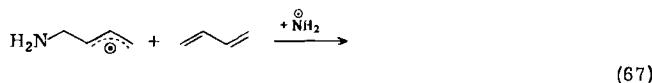
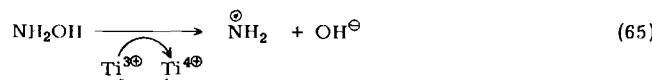
Indirekte elektrochemische Oxidationen mit dem Nitrat-Ion verlaufen über das NO_3^- -Radikal und eignen sich zur Oxidation von OH-Gruppen an sekundären C-Atomen^[112] und der Seitenkette alkylsubstituierter Arene^[113]. Mit Periodat als Mediator wurde technisch Dialdehydstärke aus Stärke^[114] und kürzlich Acetaldehyd aus 2,3-Butandiol hergestellt^[115].

3.3. Reduktionen mit Metallsalzen und Metallkomplexen als Redox-Katalysatoren

3.3.1. Reduktionen mit elektrochemisch erzeugten niedervalenten Metall-Ionen und unedlen Metallen

Niedervalente Metall-Ionen wie Ti^{3+} , V^{3+} , Sn^{2+} und Cr^{2+} sind gebräuchliche Reduktionsmittel für viele organische Verbindungen^[122, 123]. Ihr Einsatz in stöchiometrischen Mengen wirft jedoch insbesondere bei Umsetzungen in technischem Maßstab Probleme auf, von denen das wichtigste die Entsorgung der abreagierten Metallsalze ist. Aber auch die Herstellung der niedervalenten Ionen auf chemischem Weg führt zu Schwierigkeiten, da die Reduktionsmittel nach der Umsetzung abgetrennt werden müssen und dadurch ein kontinuierliches Arbeiten unmöglich wird. Ein Ausweg ist die indirekte elektrochemische Reaktion, und eine Vielzahl von Veröffentlichungen beweist das starke Interesse an dieser Methode.

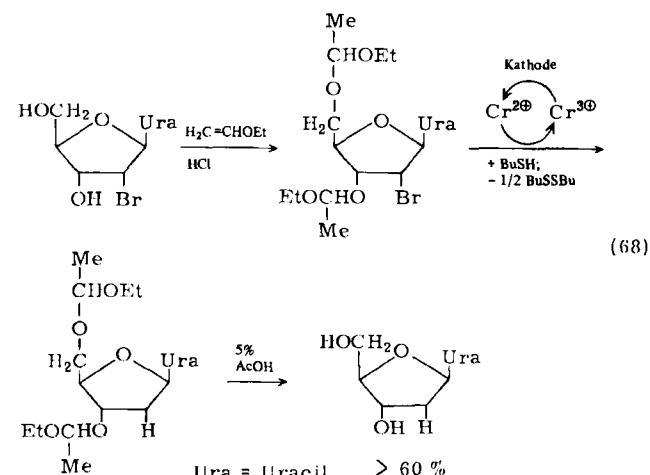
So wurde die reduktive Spaltung von Hydroxylamin und seinen Derivaten durch elektrochemisch erzeugte Ti^{3+} - oder V^{3+} -Ionen in ein Aminylradikal und ein Hydroxid-Ion eingehend untersucht. Das Aminylradikal wurde vor allem mit Alkenen und Arenen abgefangen. Beispiele sind die Synthese von Asparaginsäure aus Maleinsäure^[117] und



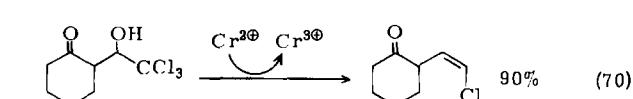
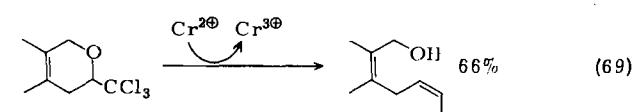
von kettenverlängerten Diaminen aus 1,3-Butadien [Gl. (65)–(67)][¹¹⁶].

Die Reduktion aromatischer Nitrogruppen mit elektrochemisch erzeugtem Ti^{3+} -Ionen wurde insbesondere in Indien intensiv untersucht. Anilinderivate lassen sich auf diese Weise in hoher Ausbeute erhalten^[118–120]. Offenbar ist dieses Verfahren aufgrund der Struktur der chemischen Industrie in Indien günstiger als die sonst gebräuchliche katalytische Hydrierung. Auch elektrochemisch erzeugte Sn^{2+} -Ionen werden für die Reduktion von Nitrogruppen eingesetzt. Bei Nitrobenzol kann damit die Reduktion auf der Stufe des Phenylhydroxylamins, das zu *p*-Aminophenol umlagert, angehalten werden^[121].

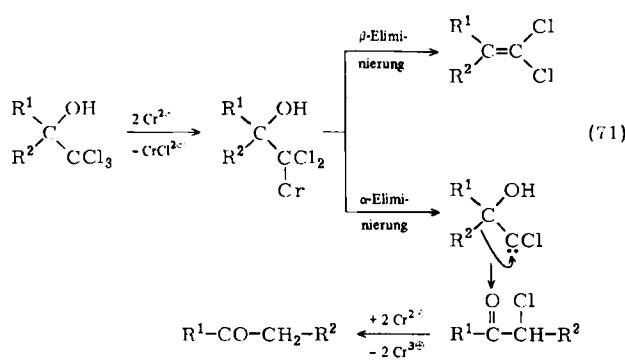
Mit in situ dargestellten und regenerierten Cr^{II} -Reagentien (z.B. CrCl_2), die für ihre Selektivität bekannt sind, konnten in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) Allyl- und Benzylhalogenide in Ausbeuten vergleichbar denen anderer Reaktionen gekuppelt werden^[124]. In ähnlicher Weise läßt sich auch die Enthalogenierung von α -Hydroxy- und α -Alkoxyhalogeniden verwirklichen. Dabei wird der Ethyldiaminkomplex von $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$ als Reagens in wasserhaltigem DMF elektrochemisch erzeugt. Mit Butan-thiol als Wasserstoffdonor werden die intermediär gebildeten Radikale abgefangen^[125]. Zur Vermeidung von Eliminierungsreaktionen muß allerdings die α -Hydroxygruppe geschützt werden. Besonders bewährt hat sich dieses Verfahren als Alternative zur Tributylzinnhydrid-Methode bei der Synthese von Desoxynucleosiden [Gl. (68)].



In α -Position trichlormethyl-substituierte Alkohole oder Ether, die leicht und in großer Strukturvielfalt zugänglich sind, lassen sich durch CrCl_2 in Wasser oder Wasser/DMF als Elektrolyt zu präparativ interessanten Produkten reduzieren. Bei Hydroxygruppen an sekundären C-Atomen erhält man in einem Schritt die Z-konfigurierten Alkenylchloride [Gl. (69), (70)][¹²⁶]. Handelt es sich um eine Hydro-

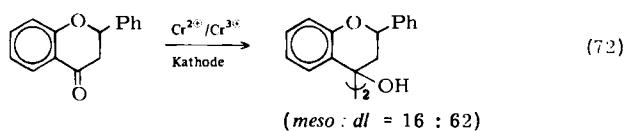


xygruppe an einem tertiären C-Atom, entstehen je nach Reaktionsbedingungen entweder bevorzugt Alkenyliidchloride oder unter Umlagerung Carbonylverbindungen [Gl. (71)]^[126]:

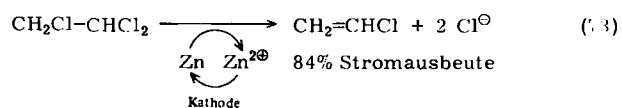


Geminale Dibromcyclopropane lassen sich in wasserfreiem DMF mit extern erzeugten und regenerierten Cr²⁺-Ionen nach einem „inner sphere“-Elektronenübertragungsmechanismus zu Allenen reduzieren^[127]. Führt man die Reaktion mit interner Regeneration durch, so erhält man nach dem ersten regenerativen Cyclus über einen „outer sphere“-Elektronentransfermechanismus nur noch Monobromcyclopropane, d. h. der nach der ersten Umsetzung gebildete Cr^{III}-Komplex muß andere Liganden enthalten als der ursprünglich eingesetzte Chrom(III)-Halogen-DMF-Komplex. Auch bei anderen Metallkomplexen als Redox-Katalysatoren treten solche Probleme meist dann auf, wenn die Redox-Reaktion über einen „inner sphere“-Elektronentransfer (Mechanismus B, Abschnitt 2.2) verläuft^[31, 32, 128].

Mit elektrochemisch erzeugten Cr²⁺-Ionen kann aber auch die Pinakolisierung von sonst nur unbefriedigend dimerisierenden Carbonylverbindungen gefördert werden^[129, 130]. Hierbei dienen die Cr²⁺-Ionen nicht als Reduktionsmittel, sondern katalysieren die Bildung eines Cr^{III}-Komplexes der Carbonylverbindung, der direkt kathodisch zum Pinakol hydrodimerisiert wird. So läßt sich beispielsweise β-Jonyliidenacetaldehyd in 60% Ausbeute^[129] oder Flavanon [Gl. (72)] in 78% Ausbeute^[130] pinakolisieren.

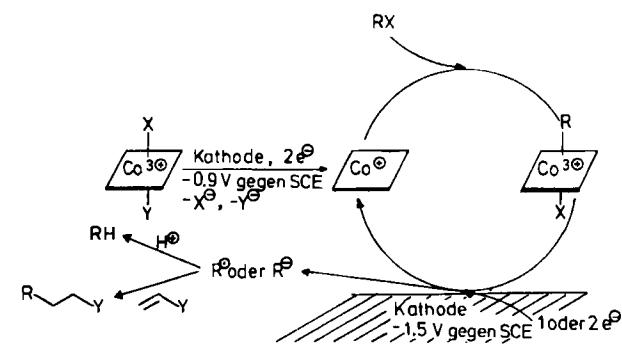


An der Kathode kann man bei hoher Stromdichte (> 0.5 A cm⁻²) in zweiphasigen Systemen Suspensionen unedler Metalle erzeugen. Da dabei sehr kleine Partikel mit sauerstofffreier Oberfläche gebildet werden, ist die Reaktivität dieser Metallsuspensionen deutlich höher als die der sonst üblicherweise zugesetzten Metalle^[131, 132]. Auf diese Weise wurden Zink-, Kupfer-, Eisen- und Zinnpulver in hohen Stromausbeuten erzeugt und zur Reduktion von Nitroverbindungen und Halogenkohlenwasserstoffen [Gl. (73)] genutzt.



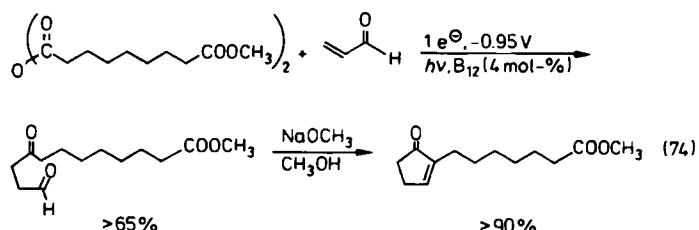
3.3.2. Indirekte elektrochemische Reduktionen mit Übergangsmetallkomplexen

Übergangsmetallkomplexe werden zunehmend als Katalysatoren insbesondere für Reduktionen eingesetzt. Die kathodisch erzeugten aktiven Formen wie Ni⁰-, Ni¹-, Co¹-, Sn⁰-, Pd⁰- oder Rh¹-Komplexe reagieren mit alkylierenden Reagentien wie Halogeniden unter oxidativer Addition. Durch elektrochemische Reduktion des Alkylkomplexes läßt sich die Metall-Kohlenstoff-Bindung unter Rückbildung der aktiven Form des Komplexes spalten. Ein solcher Katalysecyklus ist für Cobaltkomplexe wie Vitamin B₁₂ in Schema 1 angegeben^[133]. Das Reduktionspotential der Alkylcobalt(III)-Komplexe läßt sich durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht auf -0.9 V (gegen SCE) senken, so daß die meist sehr selektive und spezifische Reaktion unter sehr milden Bedingungen ablaufen kann^[133–136, 139].



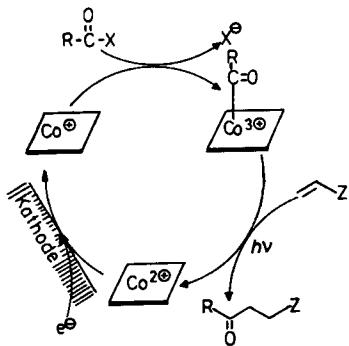
Schema 1. Prinzip der indirekten elektrochemischen Reduktion von Alkylhalogeniden mit einem Co¹/Co^{III}-Komplexsystem.

Ein besonders geeigneter Katalysator ist Vitamin B₁₂, das nicht nur die Enthalogenierung von Alkylhalogeniden^[133, 138, 142] und die Allylhalogenidkupplung^[141] katalysiert, sondern auch hervorragend für die Alkylierung und Acylierung von Michael-Systemen geeignet ist [Gl. (74)]^[133, 134, 137]. Letztere verläuft über die photochemisch



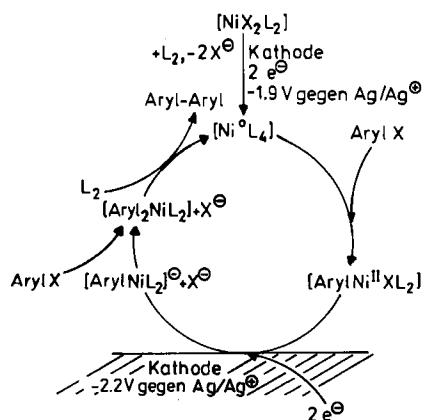
unterstützte elektrochemische Spaltung des intermediär gebildeten Acylcobalt(III)-Komplexes (Schema 2)^[135, 139]. Auf diese Art können Naturstoffe, wie optisch aktive Pheromone, 3-substituierte Steroide, Cyclopentanoide, Zucker etc., synthetisiert werden^[139, 140].

Ni⁰-Komplexe lassen sich ähnlich wie die Co¹-Komplexe verwenden. So wurde ausführlich über die Biarylbildung durch Reduktion von Arylhalogeniden mit elektrochemisch erzeugten Ni⁰-Komplexen berichtet. Der Reaktionsverlauf, der dem des Cobalt-Systems (Schema 1) ähnelt, ist in Schema 3 wiedergegeben. Dabei sind es die Zwischenstufen [ArylNiXL₂], die an der Elektrode



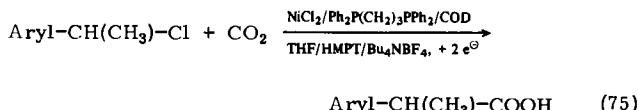
Schema 2. Nucleophile Acylation durch photochemisch unterstützte elektrochemische Spaltung von Acylcobalt(III)-Komplexen (indirekte elektrochemische Acylation).

reagieren. Als Liganden haben sich Phosphane bewährt^[31, 143, 144].

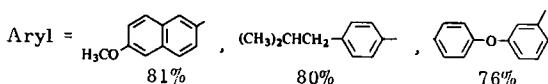


Schema 3. Biarylbildung über elektrochemisch erzeugte und regenerierte Ni^0 -Komplexe ($L = \text{PR}_3$).

Poly-*para*-phenylene erhält man in präparativem Maßstab, wenn man von aromatischen Dihalogeniden ausgeht^[148]. Die elektrochemische Erzeugung und Reduktion von $[\text{ArylNiXL}_2]$ in Gegenwart von CO_2 oder $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ führt zur Bildung von Benzoesäuren^[145] bzw. 1,1-Diarylethanen^[147] und Styroliderivaten^[146]. Ni^0 -Komplexe katalysieren auch die reduktive Carboxylierung von 1-Arylethylhalogeniden zu pharmazeutisch wirksamen 2-Arylpropiionsäuren^[145], die auf diesem Weg in sehr guten Ausbeuten mit Cyclenzahlen für den Katalysator von 20–40 zugänglich sind [Gl. (75)]^[145].



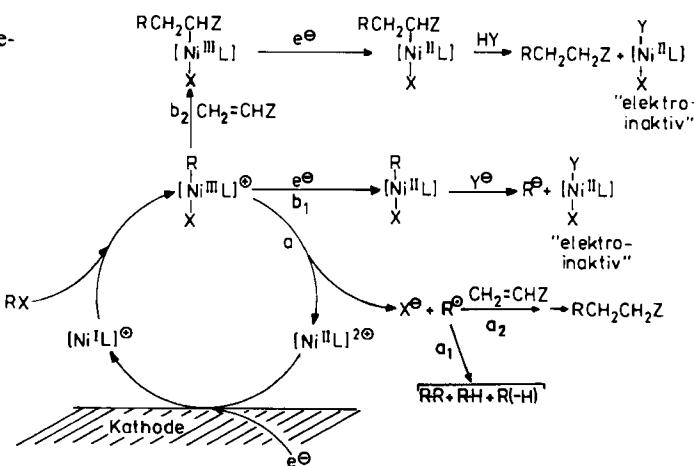
COD = 1,5-Cyclooctadien, THF = Tetrahydrofuran, HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid



Aryliodide und -bromide lassen sich nicht nur Ni^0 -katalysiert, sondern auch durch elektrochemisch erzeugte und regenerierte Triphenylphosphan-palladium(0)-Komplexe reduktiv spalten. Dabei erhält man in Materialausbeuten

von 50–99% die Biaryle^[149] oder in Gegenwart ungesättigter Verbindungen (Styrol-, 1,3-Butadienderivate, Phenylacetylen) die Produkte der Addition von ArlyH in Ausbeuten von 20–78%^[150]. Der Mechanismus entspricht dem in Schema 3 angegebenen, wenn man Nickel durch Palladium ersetzt. Die Cyclenzahlen werden mit 15 angegeben.

Für die indirekte elektrochemische Reduktion von Alkyhalogeniden bieten sich neben den Phosphannickel(0)-Komplexen^[144] auch Ni^I -Komplexe an, die elektrochemisch aus den quadratisch-planaren Ni^{II} -Komplexen makrocyclischer vierzähliger Liganden erhältlich sind^[32, 151]. Dabei tritt intermedier eine Organonickel(III)-Verbindung auf (siehe Schema 4).



Schema 4. Reduktion von Alkyhalogeniden in Gegenwart (a₂, b₂) oder Abwesenheit (a₁, b₁) aktivierter Olefine durch elektrochemisch erzeugte und regenerierte Ni^I -Komplexe mit makrocyclischen vierzähligen Liganden.

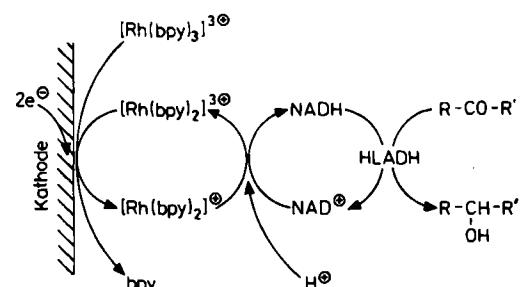
Die Stabilität der neu gebildeten Nickel-Kohlenstoff-Bindung ist entscheidend für den weiteren Reaktionsablauf: Ist sie gering, zerfällt der Komplex in ein Alkylradikal und den ursprünglichen Ni^{II} -Komplex (Weg a); eine hohe Cyclenzahl ist die Folge. Dies gilt beispielsweise für sekundäre und tertiäre Alkylbromide. Ist die Stabilität dagegen groß, beispielsweise bei primären Alkylbromiden, wird der Alkylnickel(III)-Komplex zu einem Alkylnickel(II)-Komplex reduziert, der ein Alkylanion abspaltet und in einen „elektroinaktiven“ Ni^{II} -Komplex übergeht (Weg b), die Cyclenzahl ist dementsprechend gering. Auch der Ligand beeinflusst die Lebensdauer des Organonickel(III)-Komplexes. So bilden sich mit $[\text{N},\text{N}'\text{-Ethylbis(salicylidieniminato)}]\text{nickel(II)}$ ($[\text{Ni}(\text{salen})]$) weniger stabile Komplexe als mit $(5,5,7,12,12,14\text{-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan})\text{nickel(II)}$ ($[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$), so daß $[\text{Ni}(\text{salen})]$ den radikalischen Reaktionsweg mit hoher Cyclenzahl auch bei primären Alkylbromiden begünstigt (Weg a). Primäre Halogenide liefern im wesentlichen Dimere ($\text{R}-\text{R}$), während bei tertiären Halogeniden die Disproportionierung ($\text{R}-\text{H} + \text{R}(-\text{H})$) überwiegt.

Der aus Alkylbromiden und dem elektrochemisch erzeugten $[\text{Ni}(\text{teta})]^{2+}$ -Komplex gebildete Organonickel(III)-Komplex kann über Weg b₂ (Schema 4) unter Insertion mit zugesetzten aktivierten Olefinen reagieren. Die Weiterreduktion führt zur Spaltung des Komplexes unter Freisetzung des Michael-Addukts und eines nicht mehr „elektroinaktiven“ Ni^{II} -Komplexes. Dagegen ergibt der labilere

Ni(salen)-Komplex die Michael-Addukte über den radikalischen Weg a_2 unter Rückbildung des ursprünglichen Ni^{II}-Komplexes, so daß die Reaktion katalytisch ist^[159, 152].

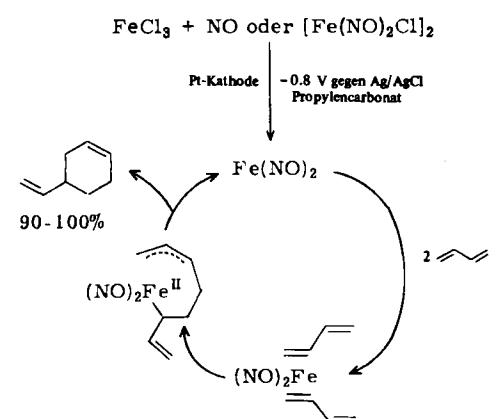
Die elektrochemische Allylierung von Carbonylverbindungen durch elektroreduktive Regeneration eines Diallylzinn-Reagens aus Allylbromid und einer Sn⁰-Verbindung führt in Methanol oder Methanol/Wasser mit Ausbeuten von 70–90% zu Homoallylalkoholen^[153].

Mit einem kathodisch erzeugten und regenerierten Bis(bipyridin)rhodium(I)-Komplex als Zwei-Elektronenüberträger gelang erstmals die selektive, nicht enzymgekoppelte Erzeugung von enzymaktivem NADH aus NAD⁰. Die bei der direkten kathodischen Reduktion hauptsächlich gebildeten Dimere treten hier nur in Spuren auf. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Alkohol-Dehydrogenase durch, können Carbonylverbindungen in situ in die entsprechenden Alkohole überführt werden (Schema 5)^[154]. Mit 2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure als Ligand wird die sonst auftretende Elektrodenbedeckung vermieden und das Reduktionspotential um 200 mV auf –720 mV gegen Ag/AgCl zu positiveren Werten verschoben. Das hat zur Folge, daß die NAD-Dimerenbildung vollständig verhindert wird^[155].



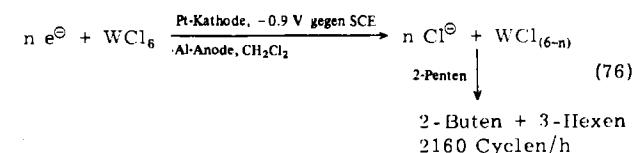
Schema 5. Regeneration von NADH aus NAD⁰ durch elektrochemisch erzeugtes $[\text{Rh}(\text{bpy})_2]^{3+}$ als Elektronenüberträger.

Sehr nützlich ist die indirekte Elektrolyse für die in-situ-Darstellung von Übergangsmetallkatalysatoren. Nach den grundlegenden Arbeiten von Lehmkuhl et al. und anderen^[156] sind in jüngster Zeit interessante neue Ergebnisse erarbeitet worden. So läßt sich der Dinitrosyleisen(0)-Komplex elektrochemisch erzeugen und für die Cyclodimerisierung konjugierter Diene verwenden (Schema 6)^[157, 158]. Dabei kann auch direkt der C₄-Schnitt der Erdölfraktionierung eingesetzt werden.



Schema 6. Elektrochemische Erzeugung und Einsatz des Dinitrosyleisen(0)-Komplexes als Katalysator für Cyclodimerisierungen konjugierter Diene.

Bei Butadien werden 20 000 Cyclen pro Stunde erreicht, und es wird selektiv 4-Vinylcyclohexen gebildet. In ähnlicher Weise lassen sich hochaktive Katalysatoren für die Olefin-Metathese durch elektrochemische Reduktion von WCl₆ oder MoCl₅ erhalten [Gl. (76)]^[159]. Da dabei die Oxidationsstufe des Katalysators durch Potentialkontrolle stabilisiert werden kann, sind diese Umsetzungen besonders selektiv. Als Anodenmaterial wird Aluminium eingesetzt, das unter Bildung von Aluminiumtrichlorid die benötigte Lewis-Säure liefert. Auch Hydroformylierungsreagentien lassen sich elektrochemisch gewinnen^[160].



4. Indirekte elektrochemische Synthesen mit organischen Redox-Katalysatoren

Die wichtigste Voraussetzung für die Eignung einer Verbindung als Mediator ist ihre Stabilität in allen zu durchlaufenden Oxidationsstufen, da andernfalls ein schneller Verlust an katalytischer Aktivität eintritt. Diese Voraussetzung wird von organischen Molekülen nur selten erfüllt, da ihre aktiven Formen, meist Radikalkationen oder -anionen, in vielen Medien irreversibel abreagieren. Die Zahl stabiler organischer Mediatoren wuchs erst in den letzten Jahren deutlich. So wurden in aprotischen Solventien Radikal anionen und Dianionen meist aromatischer Verbindungen für Reduktionen verwendet, während sich in protischen Lösungsmitteln Viologene und Violene als Elektronenüberträger eignen; jedoch können sie nur bei Potentiale bis etwa –1.0 V eingesetzt werden.

Für Oxidationen kommen die Radikalkationen von Verbindungen wie 9,10-Diphenylanthracen, Thianthren, Phenoxathiin oder Dibenzodioxin als Einelektronenacceptoren in Frage, die jedoch aufgrund ihrer Reaktivität nur in Medien geringer Nucleophilie eingesetzt werden können. Anders verhält es sich mit Triarylaminen, falls die gegenüber Nucleophilen reaktiven *para*-Positionen durch Substituenten blockiert sind. So sind viele Triarylamin-Radikalkationen selbst in Solventien wie Methanol stabil. Neben reinen Elektronenüberträgern werden aber auch Mediatoren eingesetzt, die über eine Wasserstoff- oder Hydridabstraktion reagieren (Mechanismus B, Abschnitt 2.2). Die Methoden zur theoretischen Behandlung der homogenen Redox-Katalyse elektrochemischer Reaktionen wurden weitgehend von Savéant et al. erarbeitet^[165].

4.1. Reduktionen mit Radikal anionen und Dianionen organischer Verbindungen

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Potentiale häufig genutzter organischer Mediatoren für Reduktionen.

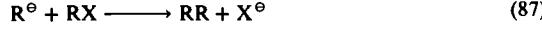
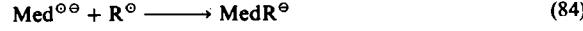
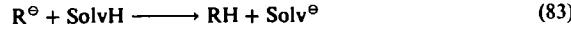
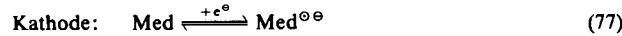
Alkyl- und Arylhalogenide, Sulfonate, Sulfonamide, Sulfone, Sulfide, Oniumverbindungen und Epoxide lassen sich durch indirekte elektrochemische Reduktion mit organischen Mediatoren bei Potentialen spalten, die sehr viel positiver sein können als diejenigen der Substrate, was

Tabelle 2. Reduktionspotentiale gebräuchlicher Mediatorsysteme.

Verbindung	$-E_{1/2}[\text{V}]$	Lit. (gegen SCE)	Verbindung	$-E_{1/2}[\text{V}]$	Lit. (gegen SCE)
Perylen	1.67	[a]	Methylbenzoat	2.17	[165]
Phthalonitril	1.69	[165]	2,2'-Binaphthyl	2.21	[a]
4-Methoxybenzophenon	1.75	[165]	Benzonitril	2.24	[165]
9,10-Diphenylanthracen	1.85	[a]	Chrysen	2.25	[a]
Anthracen	1.96	[a]	<i>m</i> -Tolunitril	2.27	[165]
Phenantridin	2.00	[165]	<i>p</i> -Tolunitril	2.34	[165]
Benzofchinolin	2.08	[165]	2-Methylphenanthren	2.45	[a]
Pyren	2.09	[a]	1,1'-Binaphthyl	2.45	[a]
Benzo[h]chinolin	2.12	[165]	Naphthalin	2.50	[a]
			Biphenyl	2.70	[a]

[a] C. K. Mann, K. K. Barnes: *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York 1970.

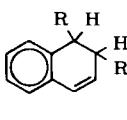
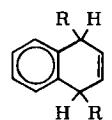
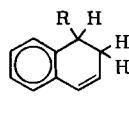
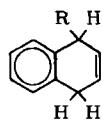
meist auf die rasche und irreversible Spaltung der Bindung zwischen Kohlenstoff- und Heteroatom zurückzuführen ist. Die wesentlichen Reaktionsschritte (77)–(87) entsprechen denjenigen, die man auch mit Natrium-Naphthalid beobachtet.



HMedR = Monoalkylierungsprodukt,

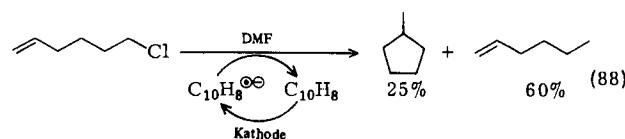
RMedR = Dialkylierungsprodukt des Mediators

Als Produkte erhält man entweder über die Carbanionen R^\ominus oder über die Radikale R° die Kohlenwasserstoffe RH oder die Kupplungsprodukte R–R. Reaktionen zweiter Ordnung der Radikale wie Dimerisierungen oder Disproportionierungen [Gl. (81)] sind bei der indirekten Elektrolyse allerdings weniger wahrscheinlich, da die Radikale in homogener Lösung gebildet werden und daher nur in geringer Stationärkonzentration auftreten. Die Kupplung der Radikale R° mit den Radikal-anionen der Mediatoren [Gl. (84)] führt zu den Alkylierungsprodukten MedR $^\ominus$, die entweder protoniert werden (HMedR) oder das Bisalkylierungsprodukt RMedR bilden. Mit Naphthalin als Mediator konnten folgende Alkylierungsprodukte nachgewiesen werden^[161]:

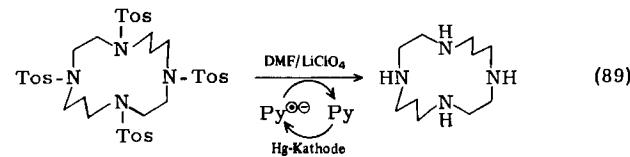


Die indirekte elektrochemische Spaltung von Halogeniden wurde insbesondere von Lund, Simonet et al. und anderen ausgiebig analytisch untersucht^[161–163]. Mit Aryl- und Benzylhalogeniden entstehen keine Alkylierungsprodukte der Mediatoren, während bei aliphatischen Halogeniden diese Produkte dominieren, wobei mit primären Halogeniden bevorzugt Mono-, mit tertiären Dialkylierungsprodukte entstehen. Durch die Alkylierung wird natürlich der Mediator der Weiterreaktion entzogen, so daß stöchiometrische Mengen benötigt werden und nicht von einer indirekten Elektrolyse im engeren Sinne gesprochen werden kann. Simonet et al.^[164] fanden für diesen Reaktionsverlauf den Begriff gestörte Redox-Katalyse („perturbed redox-catalysis“).

Der reduktive Halogen-Wasserstoff-Austausch wurde an einigen Beispielen in präparativem Maßstab untersucht: Setzt man 6-Chlor-1-hexen mit Naphthalin als Redox-Katalysator um, so erhält man Methylcyclopentan als Produkt der radikalischen Cyclisierung und 1-Hexen [Gl. (88)].

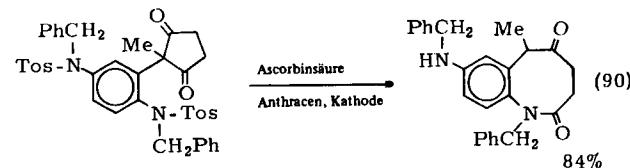


Auch die indirekten reduktiven Deblockierungen von Tosylamid-, Tosylester-, Benzyloxycarbonyl-, *o*-Nitrobenzyloxycarbonyl-, Benzylester- und Benzylether-Gruppierungen sind eingehend untersucht worden^[26, 166–168]. So benutzten Simonet et al.^[167] Pyren als Mediator für die Freisetzung von Polyaza-Cyclen aus den Poly-*p*-toluolsulfonsäureamiden [Gl. (89)].



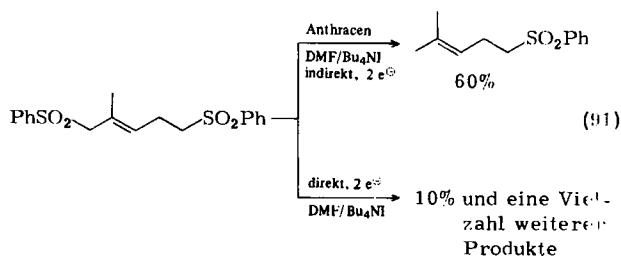
Py = Pyren

Sehr effektiv scheint die Spaltung einer Tosyl-Stickstoff-Bindung durch die Kombination des elektrochemisch erzeugten Anthracen-Radikal-anions als Elektronenüberträger mit Ascorbinsäure als Protonendonator sowie als zusätzlichem Reduktionsmittel zu sein [Gl. (90)]^[168].

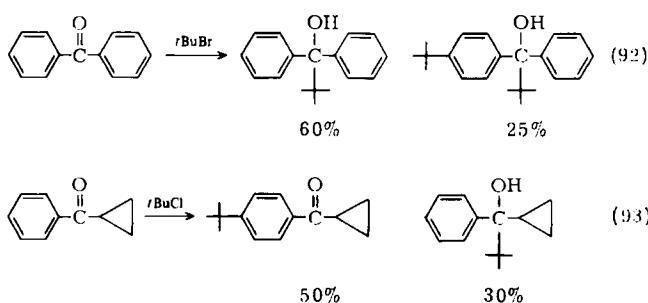


An der indirekten elektrochemischen Spaltung von Sulfonen lässt sich die gegenüber der direkten Elektrolyse erhöhte Selektivität demonstrieren [Gl. (91)]^[169].

Die gestörte Redox-Katalyse, d. h. die Mono- oder Bisalkylierung der Elektronenüberträger durch die intermediär gebildeten Alkyradikale [Gl. (77)–(79) und (84)–(86)],



wurde insbesondere zur Herstellung durch Friedel-Crafts-Alkylierung nur schwer zugänglicher Arylalkane benutzt. Das geeignete Alkylierungsmittel ist *tert*-Butylchlorid (oder -bromid)^[161, 170–173], mit dem sich auch Arylketone alkylieren lassen. Dabei entstehen tertiäre Alkohole und die ausschließlich oder zusätzlich im Arylrest alkylierten Verbindungen [Gl. (92), (93)]^[174].



Auch durch Elektronenübertragung vom Mediator-Radikalanion auf Sulfonium- oder Ammonium-Ionen können Radikale freigesetzt werden, die zur Alkylierung des Mediators führen^[175].

4.2. Reduktionen mit Viologen-Radikalkationen

Viologene, d.h. *N,N'*-Dialkyl-2,2'- oder -4,4'-bipyridiniumsalze wurden schon vor einiger Zeit als Elektronenüberträger bei der coulometrischen Titration von Redox-Enzymen benutzt^[176]. Daher lag es nahe, das gleiche Prinzip auch auf Reduktionen in präparativem Maßstab anzuwenden, wobei vor allem die elektrochemische Reduktion von NAD⁺ zu NADH interessierte (siehe auch Abschnitt 3.3.2). Da die direkte elektrochemische Reduktion von NAD⁺ niemals ausschließlich NADH liefert, wurde von einer Reihe von Autoren der Umweg über eine enzymgekoppelte indirekte Elektrolyse mit Methylviologen (MV = *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid) als Mediator gewählt (siehe Schema 7). Das zwischengeschaltete Redox-Enzym muß zwei Elektronen von elektrochemisch erzeugtem MV⁰⁺ nacheinander übernehmen und dann gemeinsam auf NAD⁺ übertragen können. Mit den Enzymsystemen Ferredoxin-Reduktase^[177], Lipoamid-Dehydrogenase^[178] sowie 2-Oxocarboxylat-Reduktase und Enoat-

Reduktase^[179] ließ sich die NADH- bzw. NADPH-Regeneration erfolgreich durchführen.

Mit der Enoat-Reduktase können Enoate auch ohne zwischengeschaltete NADH-Bildung stereospezifisch hydriert werden. Dazu muß das Enzym nicht einmal isoliert werden, sondern es können intakte Clostridium-Zellen eingesetzt werden. Simon et al. konnten sogar mit ganzen Hefezellen über indirekt elektrochemisch erhaltenes NADH „elektromikrobiell“ (*R*)-1,2-Propandiol aus Hydroxyacetoin herstellen [Gl. (94)–(97)]^[179].



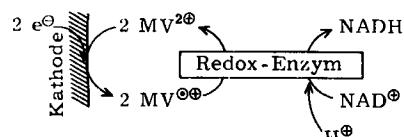
Summe:



4.3. Oxidationen mit Triarylamin-Radikalkationen

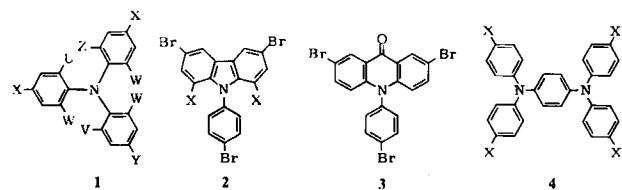
Durch organische Mediatoren katalysierte Oxidationsreaktionen fanden lange Zeit kaum Interesse, da man sicher war, daß organische Moleküle nicht stabil genug sein würden, um eine annehmbare Cyclenzahl zu erreichen. Nelson et al. konnten jedoch zeigen, daß die Radikalkationen von Triarylaminen^[180] und den verwandten *N*-Phenylcarbazolen^[181] dann sehr stabil sind, wenn die *para*-Positionen der Phenylringe durch Substituenten vor einem nucleophilen Angriff geschützt werden. Die Eignung von Triarylaminen als Mediatoren wurde beispielsweise bei der Oxidation von Cyanid-Ionen mit elektrochemisch erzeugten Triarylamin-Radikalkationen als Elektronenüberträgern gezeigt^[182]. Wir^[183] und andere^[180, 184, 185] haben inzwischen ein großes Spektrum an substituierten Triarylaminen synthetisiert und auf ihre Eignung als Redox-Katalysatoren untersucht^[183]. Die Verbindungen decken einen Potentialbereich von +0.76 V bis 1.96 V (gegen NHE) ab, so daß man für jede Reaktion den geeigneten Mediator finden sollte (siehe Tabelle 3). Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Stabilität der Triarylamin-Radikalkationen deutlich vom Reaktionsmedium abhängt. Besonders bewährt haben sich die brom- oder chlor-substituierten Verbindungen. Als besonders stabil erwies sich Tris(2,4-dibromphenyl)amin 1t: In methanolischer Lösung konnten 2500 Cyclohexen ohne einen nennenswerten Verbrauch an Mediator durchgeführt werden^[186].

Mit elektrochemisch erzeugten Triarylamin-Radikalkationen lassen sich Verbindungen mit um einige hundert mV positiveren Potentialen als denen der Mediatoren oxidieren (elektrochemische Oxidation entgegen dem Standardpotentialgradienten, siehe Abschnitt 2.2), da sich an die primäre Elektronenübertragung meist eine rasche irreversible Bindungsspaltung anschließt. Besonders günstige Folgereaktionen sind Deprotonierungen in Benzyl- oder Allylposition oder in α -Stellung zu Heteroatomen. Auch die irreversible Spaltung von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen in Sulfiden verschiebt das Elektronenübertragungsgleichgewicht [Gl. (3)] auf die Seite der Produkte. Hinzu kommt, daß die Reaktion zwischen Substrat und Triarylamin-Radikalkation in vielen Fällen nicht als einfacher homogener



Schema 7. Indirekte elektrochemische Reduktion von NAD⁺, unterstützt durch ein Redox-Enzym.

Tabelle 3. Standardpotentiale für die Oxidation von Triarylaminen und verwandten Verbindungen zu den Radikalkationen.



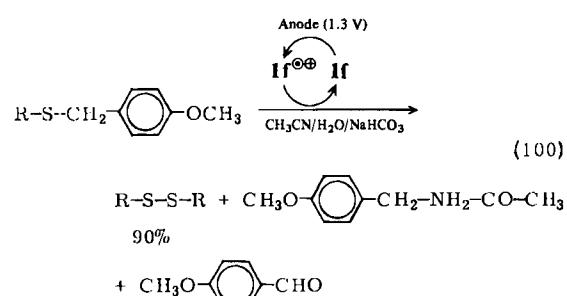
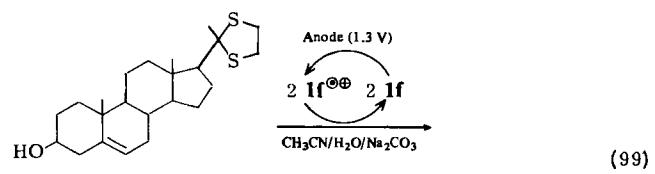
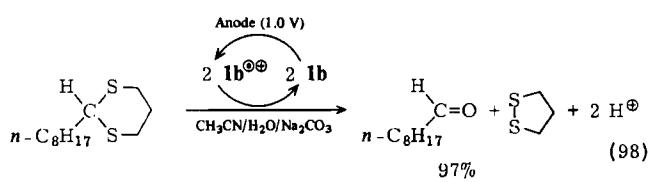
Verb.-nummer	U	Substituenten				Z	E° [V] gegen NHE
		V	W	X	Y		
4a	—	—	H	—	—	—	0.75
1a	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	0.76
4b	—	—	Br	—	—	—	0.91
1b	H	H	CH ₃	CH ₃	H	1.00	
1c	H	H	SiMe ₃	SiMe ₃	H	1.08	
1d	H	H	I	I	H	1.27	
1e	H	H	Br	H ₂ C=C(CF ₃)	H	1.28	
1f	H	H	Br	Br	H	1.30	
1g	CO ₂ H	H	Br	Br	H	1.41	
1h	CO ₂ CH ₃	H	Br	Br	H	1.42	
1i	Br	H	Br	Br	H	1.42	
1k	H	H	Br	COCF ₃	H	1.45	
1l	H	H	COCH ₃	COCH ₃	H	1.50	
1m	Br	Br	H	Br	H	1.56	
1n	H	H	CF ₃	CF ₃	H	1.60	
1o	H	H	NO ₂	Br	H	1.64	
1p	H	H	C ₂ F ₅	C ₂ F ₅	H	1.64	
1q	H	H	CN	CN	H	1.68	
1r	H	H	COCF ₃	COCF ₃	H	1.68	
1s	Br	Br	H	H ₂ C=C(CF ₃)	Br	1.72	
2a	—	—	H	—	—	—	1.72
1t	Br	Br	H	Br	Br	1.74	
1u	H	H	NO ₂	NO ₂	H	1.80	
2b	—	—	Br	—	—	—	1.83
3	—	—	—	—	—	—	1.85
1v	Br	Br	H	COCF ₃	Br	1.86	
1w	Br	Br	Br	Br	Br	1.96	

Elektronentransfer abläuft (Mechanismus A, Abschnitt 2.2), sondern vermutlich eine Wechselwirkung (Komplex- oder sogar Bindungsbildung) zwischen Mediator und Substrat die Elektronenübertragung erleichtert, so daß noch höhere Potentialdifferenzen als 600 mV überwunden werden können. Eine Analyse von Eberson auf der Basis der Marcus-Theorie kommt zum gleichen Ergebnis^[187].

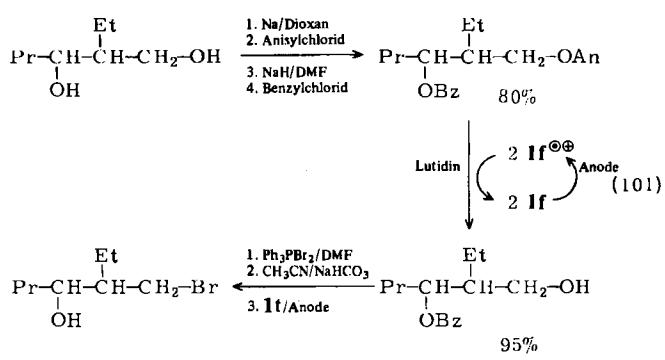
Auf diese Weise sind Oxidationen unter sehr milden Bedingungen und mit hoher Selektivität möglich, was die Methode besonders für die oxidative Abspaltung von Schutzgruppen interessant macht. So konnten in hohen Ausbeuten 1,3-Dithiane und 1,3-Dithiolane mit **1b** oder **1f** in wasserhaltigem Acetonitril in Gegenwart von Natriumcarbonat in Carbonylverbindungen umgewandelt werden [Gl. (98), (99)]^[188]. Dabei sind die Spaltbedingungen so mild, daß Hydroxygruppen und Doppelbindungen nicht gestört.

Die Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in *p*-Methoxybenzylthioethern unter Bildung von Disulfiden und Folgeprodukten des *p*-Methoxybenzyl-Kations [Gl. (100)] wurde genutzt, um über *S*-(4-Methoxybenzyl)cystein-Einheiten in Kombination mit *S*-Tritylcystein-Gruppen gezielt Disulfidbrücken in Poly-Cystinyl-Peptiden aufzubauen^[189].

Auch substituierte Benzylether^[190] und Benzylester^[191] lassen sich in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster und bei geeigneter Mediatorwahl gezielt und selektiv nebeneinander zu den Alkoholen bzw. Carbonsäuren deblockieren,



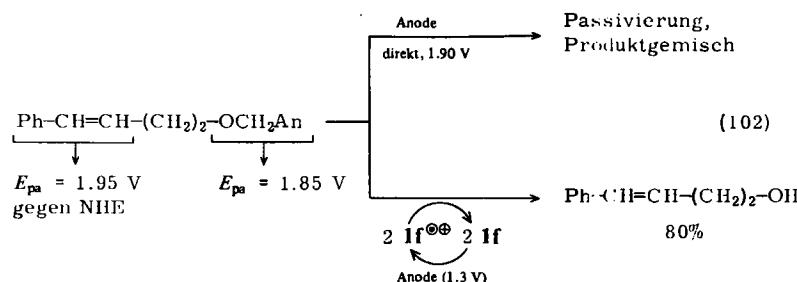
wobei sich Selektivitäten erzielen lassen, die anderweitig nur schwierig oder gar nicht zu erreichen sind. So können Hydroxygruppen an primären und sekundären C-Atomen in Polyhydroxyverbindungen problemlos gezielt geschützt und selektiv freigesetzt werden [Gl. (101)]^[190b].



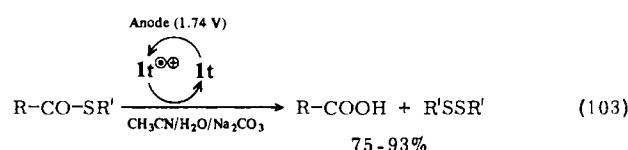
An = 4-Methoxybenzyl, Bz = Benzyl

Noch wesentlich milder Reaktionsbedingungen sind möglich, wenn man die Anisyletherfunktion als permanente Schutzgruppe mit der 3,4-Dimethoxybenzylether-Funktion als intermediärer Schutzgruppe kombiniert^[190d]. Die Selektivität der Reaktion kann man auch am Anisylether von 4-Phenyl-3-butanol demonstrieren [Gl. (102)]^[190c]. Das Edukt enthält zwei Elektrophore, deren Potential sich nur um 100 mV unterscheidet. Die direkte Elektrolyse verläuft daher unselektiv, während bei der indirekten Elektrolyse ausschließlich die leichter oxidierbare

Funktion angegriffen wird. Nicht aktivierte OH-Gruppen sind gegenüber Triarylamin-Radikalkationen mit Potentialen bis zu 1.6 V (gegen NHE) stabil.

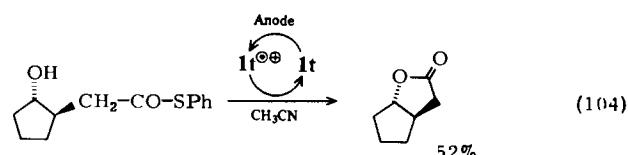


Die indirekte elektrochemische Deblockierung von Benzylestern durch Triarylamin-Radikalkationen unterscheidet nicht nur hochselektiv zwischen unsubstituierten Benzylestern und 4-Methoxybenzyl-, 2,4-Dimethoxybenzyl- oder Benzhydrylestern, sondern im Unterschied zu bisherigen Verfahren auch zwischen den säurelabilen 2,4-Dimethoxybenzylestern und den ebenfalls säurelabilen 4-Methoxybenzyl- und Benzhydrylestern^[191]. Die *N-t*-Butyloxycarbonyl(Boc)- und *N*-Benzoyloxycarbonyl(Z)-Schutzgruppen sind unter diesen Bedingungen stabil. Dagegen kann die *N-p*-Methoxybenzyloxycarbonyl(MOZ)-Schutzgruppe durch $1t^{\bullet\bullet}$ glatt abgespalten werden. Auch Thioester lassen sich indirekt elektrochemisch mit $1t$ als Mediator in guten Ausbeuten spalten [Gl. (103)]^[191b].



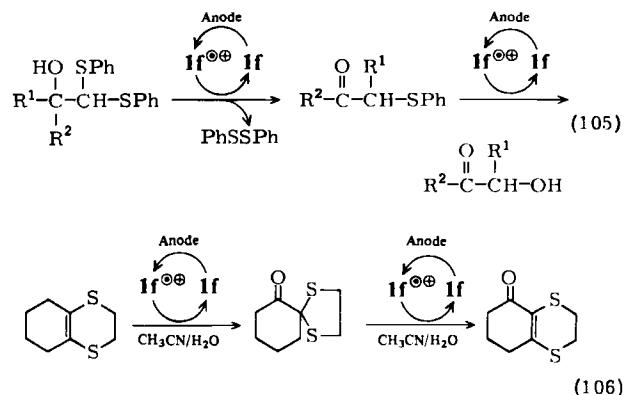
$R' = \text{Ph}, \text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4, \text{Ph}-\text{CH}_2, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$

Diese Reaktion ist nützlich, um aus *trans*-2-Hydroxycyclopentylthioessigsäure-*S*-phenylester das Cyclopentanogamma-lacton in der sonst nur schwer zugänglichen *trans*-Konfiguration zu synthetisieren [Gl. (104)]^[192]. Durch die indirekte anodische Spaltung von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen gelingt es auch, Umlagerungen einzuleiten [Gl. (105) und (106)]^[193].

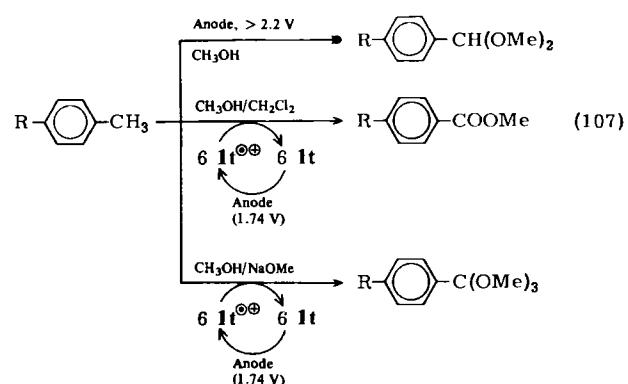


Technisch interessant sind die indirekten elektrochemischen Oxidationen von Benzylalkoholen, Benzaldehyddimethylacetalen und Arylalkanen mit $1t$ als Mediator. Wir konnten zeigen, daß sich Benzylalkohole nicht nur in Acetonitril in geteilter Zelle, sondern auch in Methanol in ungeteilter Zelle mit hoher Selektivität zu den Benzaldehyden bzw. deren Dimethylacetalen oxidieren lassen^[194a]. Arylalkane, die bei der direkten anodischen Elektrolyse in Methanol ausschließlich bis zur Stufe der Benzaldehyddime-

thylacetale oxidierbar sind, werden mit $1t$ als Mediator in schwach saurem Milieu und bei sehr niedrigen Potentialen zu den Benzoësäuremethylestern oxidiert [Gl. (107)]^[194b].



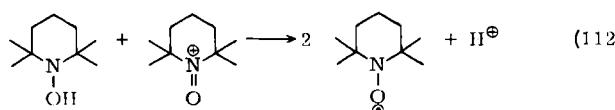
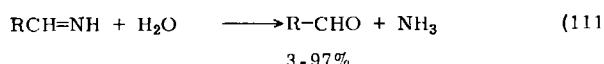
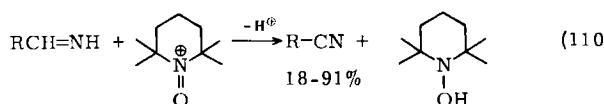
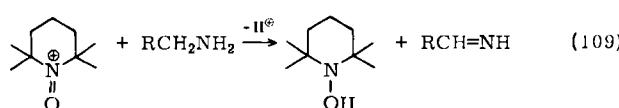
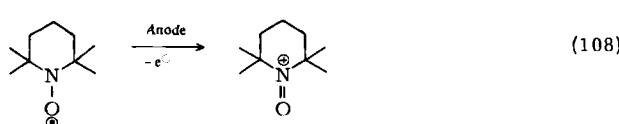
Selbst Toluol mit einem Standardpotential von 2.64 V (gegen NHE) kann in 95% Materialausbeute in Benzoësäuremethylester überführt werden. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Na_2CO_3 oder wenig NaOMe als Base durch, so erhält man die Orthobenzoësäuretrimethylester in guter Selektivität [Gl. (107)]^[186, 194b]. Aus den Benzaldehyddimethylacetalen erhält man in einem Elektrolyten aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{LiClO}_4$ in Gegenwart von wenig NaOMe praktisch ausschließlich die Orthoester (Selektivität > 90%). Die Stromausbeuten sind immer dann besonders gut, wenn das Substrat als Co-Solvens eingesetzt wird^[186, 194b].



4.4. Oxidationen mit elektrochemisch regenerierbaren hydrid- oder wasserstoffabstrahierenden Reagentien

Wie bereits in Abschnitt 2.2 dargestellt, lassen sich auch Oxidationsreagentien elektrochemisch regenerieren, die eine Wasserstoff- oder Hydridabstraktion bewirken. Was-

serstoff wird z. B. durch in situ elektrochemisch oxidiertes *N*-Hydroxyphthalimid^[195] abstrahiert, wobei zusätzlich eine Base wie Pyridin erforderlich ist. Auf diese Weise können Alkohole, Arylalkane, Benzylether und Olefine oxidiert werden. Die Cyclenzahlen sind jedoch noch sehr niedrig. Elektrochemisch regenerierbare Hydridabstraktionsmittel sind 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) sowie das aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyloxid (TEMPO) zugängliche Oxoammoniumion. DDQ wurde sowohl extern^[196], d. h. nach Isolierung des Hydrochinons, als auch intern^[197] elektrochemisch regeneriert. TEMPO wird in Lutidin-haltigem Acetonitril in situ oxidiert. Damit lassen sich primäre Alkohole in die Aldehyde überführen, während sekundäre Alkohole kaum angegriffen werden^[198]. Primäre Amine bilden unter diesen Bedingungen bevorzugt Nitrile; in Gegenwart von Wasser wird die Hydrolyse der intermediären Azomethine unter Bildung der Carbonylverbindungen begünstigt [Gl. (108)–(112)]^[199].



5. Ausblick

Nachdem zu Beginn der sechziger Jahre euphorische Vorhersagen über die künftige Entwicklung der elektro-organischen Synthese gemacht wurden, wich dieser Optimismus in den siebziger Jahren einer deutlichen Ernüchterung. Inzwischen aber erlebt die Elektrosynthese in Labor und Technik einen Aufschwung aufgrund neuer Erkenntnisse über die chemischen Abläufe sowie der Entwicklung neuer Materialien und neuer Techniken^[201], unter denen besonders die indirekte elektrochemische Synthese in Zukunft vermehrt neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen wird. Zurückzuführen ist dies auf die geringe Umweltbelastung, die günstige Energieausnutzung durch die Beschleunigung von Elektrodenreaktionen und die hohe Selektivität vieler Prozesse. Besondere Entwicklungschancen werden der indirekten Elektrolyse mit Übergangsmetallkomplexen als Redox-Katalysatoren eingeräumt, da diese Mediatoren in großer Vielfalt zugänglich sind, leicht abge-

wandeln werden können und meist sehr spezifisch reagieren. Durch die in-situ-Erzeugung von Metall-Ionen in niedrigen Oxidationsstufen können reaktive und hochempfindliche Reagentien leichter eingesetzt werden. Einige organische Mediatoren, insbesondere Triarylamine, haben sich als überraschend stabil erwiesen und erfüllen mit Cyclenzahlen von mehreren tausend selbst die Anforderungen, die an technische Verfahren gestellt werden. Auch bestehende Umweltbelastungen lassen sich durch indirekte elektrochemische Prozesse abbauen. So gelang die Enthalogenierung polychlorierter Biphenyle (PCBs) mit 9,10-Diphenylanthracen als Redox-Katalysator^[200]. Ganz neue Reaktionen sind von der photochemischen Anregung elektrochemisch erzeugter und regenerierter Mediatoren zu erwarten. Neue Erkenntnisse auf diesem Gebiet sind auch von großer Bedeutung für die photoelektrochemische Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische oder chemische Energie.

Die hier zitierten eigenen Arbeiten waren nur durch engagierte Einsatz der in den Literaturzitaten genannten Mitarbeiter und die großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen und die BASF Aktiengesellschaft möglich. Ihnen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Eingegangen am 2. Januar 1985,
veränderte Fassung am 2. Oktober 1985 [A 586]

- [1] F. Fichter: *Organische Elektrochemie*, Steinkopf, Dresden 1942, S. 13 ff und 75 ff (statt von Redoxkatalysatoren wird in der älteren Literatur von Sauerstoff- und Wasserstoffüberträgern gesprochen).
- [2] C. Jackson, A. T. Kuhn in A. T. Kuhn (Hrsg.): *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 513-519, zit. Lit.
- [3] R. Clarke, A. T. Kuhn, E. Okoh, *Chem. Br.* 11 (1975) 59.
- [4] J. Simonet in M. M. Baizer, H. Lund (Hrsg.): *Organic Electrochemistry*, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York 1983, S. 843.
- [5] H. Lund in Lit. [4], S. 829.
- [6] M. D. Birkett, R. L. Clarke, A. T. Kuhn, *Chem. Weekbl. Mag.* 1977, 533.
- [7] N. Ibl, K. Kramer, L. Ponto, P. Robertson, *AIChE Symp. Ser.* 75 (1979) 45.
- [8] T. Shono, *Tetrahedron* 40 (1984) 841.
- [9] K. Yoshida: *Electrooxidation in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1984, S. 269.
- [10] S. Torii: *Yuki Denkai Gosei (Elektroorganische Synthese)*, Kodansha Scientific, Tokyo 1981; *Electroorganic Syntheses. Methods and Applications. Part 1: Oxidations*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985.
- [11] I. M. Dalrymple, A. R. Jones, J. P. Millington, *149th Meet. Electrochem. Soc.* (Washington 1976), Abstr.-No. 275.
- [12] Lit. [1], S. 14, 15.
- [13] J. P. Millington, *Chem. Ind. (London)* 1975, 780.
- [14] R. A. C. Rennie (ICI), DBP 1804726 (1969); *Chem. Abstr.* 71 (1969) 35535.
- [15] E. Steckhan, J. Wellmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 294; J. Wellmann, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3561.
- [16] D. Pletcher, N. Tomov, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 501.
- [17] P. Seiler, P. M. Robertson, *Chimia* 36 (1982) 305; J. Kaulen, H. J. Schäfer, *Tetrahedron* 38 (1982) 3299; *Synthesis* 1979, 513; U. Feldhues, H. J. Schäfer, *ibid.* 1982, 145; P. M. Robertson, P. Berg, H. Reimann, K. Schleich, P. Seiler, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 591, zit. Lit.
- [18] L. Horner, R. E. Schmidt, *Z. Naturforsch.* B 37 (1982) 1163; K. E. Swenson, D. Zemach, C. Nanjundiah, E. Kariv-Miller, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1777; E. Kariv-Miller, C. Nanjundiah, J. Eaton, K. E. Swenson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 167 (1984) 141.
- [19] R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 135.
- [20] M. S. Wrighton, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 303.
- [21] A. Merz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 30 (1982) 16.

- [22] K. D. Snell, A. G. Keenan, *Chem. Soc. Rev.* 8 (1979) 259.
- [23] J. S. Miller (Hrsg.): *Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis (ACS Symp. Ser. 192)*, ACS, Washington, DC 1982.
- [24] A. T. Kuhn, M. Birkett, *J. Appl. Electrochem.* 9 (1979) 777.
- [25] E. Steckhan, *Habilitationsschrift*, Universität Münster 1978.
- [26] V. G. Mairanovsky, *Angew. Chem.* 88 (1976) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 281.
- [27] E. Steckhan, W. Schmidt, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 89 (1978) 215.
- [28] C. P. Andrieux, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 87 (1978) 39.
- [29] H. Lund, H. S. Carlsson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 32 (1978) 505; H. S. Carlsson, H. Lund, *ibid.* 34 (1980) 409; J. Eriksen, H. Lund, A. N. Nyvad, *ibid.* 37 (1983) 459; P. Nelleborg, J. Eriksen, H. Lund, *XI. Sandbjerg Meet. Org. Electrochem.* (Sandbjerg 1984), Abstr. S. 76.
- [30] J. C. Moutet, G. Reverdy, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2389; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 654; *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 105; P. Labb  , J. C. Moutet, M. Paltrier, G. Reverdy, *ibid.* 8 (1984) 627; M. Genies, J. C. Moutet, G. Reverdy, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 931.
- [31] J. Perichon, J. F. Fauvarque et al., *J. Chem. Res. Synop.* 1979, 50; *ibid.* 1980, 24, 26, 147, 268; *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) 435.
- [32] D. Pletcher et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 972; *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 109; *ibid.* 186 (1980) 401; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 117 (1981) 87, 101.
- [33] D. Degner in N. L. Weinberger, B. V. Tilak (Hrsg.): *Techniques of Chemistry, Vol. 5, Part 3*, Wiley, New York 1982, Kap. V, S. 273, zit. Lit.
- [34] G. Milazzo, S. Caroli: *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, Chichester 1978.
- [35] M. K  ppel, *Chem. Ing. Tech.* 35 (1963) 386.
- [36] Elektrochemische Regeneration von Mn^{III}: A. T. Kuhn, T. H. Randle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79 (1983) 417.
- [37] Elektrochemische Regeneration von Ce^{IV} mit Ag⁺ oder Co²⁺ als Co-Katalysatoren siehe: K. H. Oehr (British Columbia Research Council), US-Pat. 4313804; *Chem. Abstr.* 96 (1982) 94013p; US-Pat. 4312721; *Chem. Abstr.* 96 (1982) 94014q; Can. CA 1166600; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 179923g.
- [38] K. Kramer, P. M. Robertson, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 29.
- [39] S. Chidambaram, M. S. V. Pathy, H. V. K. Udupa, *J. Electrochem. Soc. India* 17 (1968) 95; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 25168u.
- [40] M. Fleischmann, D. Pletcher, A. Rafinski, *J. Appl. Electrochem.* 1 (1971) 1.
- [41] S. Torii, H. Tanaka, T. Inokuchi, S. Nakane, M. Akada, N. Saito, T. Shirakawa, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1647.
- [42] S. Torii, S. Nakane, T. Shirakawa, M. Akada (Otsuka Chem. Co.), DOS 3028758 (1980); *Chem. Abstr.* 95 (1981) 24553v; Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8085682 (1980); *Chem. Abstr.* 93 (1980) 194462r.
- [43] S. Torii, S. Nakane, T. Shirakawa, M. Akada (Otsuka Chem. Co.), DOS 3028757 (1980); *Chem. Abstr.* 95 (1981) 24552u.
- [44] H. A. Halter, T. P. Malloy (U.O.P. Inc.), US-Pat. 4212711 (1979); *Chem. Abstr.* 93 (1980) 140062s.
- [45] R. Tomat, A. Rigo, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 257; *ibid.* 9 (1979) 301; *ibid.* 14 (1984) 1.
- [46] J. P. Millington, I. M. Dalrymple, Br. Pat. Appl. GB2140034 (1984); *Chem. Abstr.* 102 (1985) 122088e.
- [47] Elektrochemische Regeneration von Chromsäure: Lit. [35], zit. Lit.; S. Chidambaram, M. S. V. Pathy, H. V. K. Udupa, *Indian J. Technol.* 6 (1968) 12; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 118799z; L.-C. Jiang, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 152 (1983) 157 (Verwendung von Ag-Ionen als Co-Katalysator); N. Shuster, A. D. Babinsky, W. E. Kidon (Diamond Shamrock Co.), US-Pat. 4290864 (1981); *Chem. Abstr.* 95 (1981) 194488v; J. P. Millington, I. M. Dalrymple (Electricity Co., London), Eur. Pat. Appl. 64417 (1982); *Chem. Abstr.* 98 (1983) 62164p.
- [48] A. T. Kuhn, R. Clarke, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 26 (1976) 407, zit. Lit.
- [49] S. Chidambaram, S. Balagopalan, R. Kanakam, A. P. Shakunthara, M. S. V. Pathy, H. V. K. Udupa, *Res. Ind.* 15 (1970) 215; *Chem. Abstr.* 75 (1971) 93944x.
- [50] M. S. V. Pathy, H. V. K. Udupa, *Indian Chem. J. Annu.* 1972, 67; *Chem. Abstr.* 80 (1974) 120461z.
- [51] O. W. Brown, A. E. Brown, *Trans. Electrochem. Soc.* 75 (1939) 393; *Chem. Abstr.* 33 (1939) 28161.
- [52] R. K. Srinivasan, M. S. V. Pathy, *J. Electrochem. Soc. India* 30 (1981) 94; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 186792z.
- [53] R. M. Engelbrecht, J. C. Hill, R. N. Moore (Monsanto Co.), US-Pat. 3714003 (1973); *Chem. Abstr.* 78 (1973) 118570z.
- [54] R. M. Engelbrecht, J. C. Hill, R. N. Moore (Monsanto Co.), US-Pat. 3726914 (1973); *Chem. Abstr.* 79 (1973) 18399c.
- [55] W. J. Koehl, Jr. (Mobil Oil Co.), US-Pat. 3448021 (1969); *Chem. Abstr.* 71 (1969) 49605f.
- [56] S. Torii, H. Tanaka, M. Akada (Otsuka Pharm. Co.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8050472 (1980); *Chem. Abstr.* 93 (1980) 176066k; S. Torii, H. Tanaka, T. Siroi, M. Akada, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3305.
- [57] Soda Aromatic Co., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80148781 (1980); *Chem. Abstr.* 94 (1981) 129502k.
- [58] R. A. C. Rennie (ICI), DOS 1804727 (1969); *Chem. Abstr.* 71 (1969) 81034e.
- [59] R. A. C. Rennie (ICI), Br. Pat. 1203434 (1970); *Chem. Abstr.* 73 (1970) 109496z.
- [60] R. A. C. Rennie (ICI), DOS 2301803 (1973); *Chem. Abstr.* 79 (1973) 115357o.
- [61] F. Goodridge, E. O. Umeh, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 991.
- [62] G. A. Kokarev, M. Ya. Fioshin, E. V. Gromova, *Elektrokhimiya* 17 (1981) 1380; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 194363a.
- [63] R. Tomat, E. Vecchi, *J. Appl. Electrochem.* 1 (1971) 185.
- [64] J. M. Maissant, C. Bouchoule, P. Canesson, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* 18 (1983) 189.
- [65] Y. Matsuda, K. Nishi, T. Azuma, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* 52 (1984) 635; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 24212w.
- [66] B. Fleszar, A. Sobkowiak, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1699; *ibid.* 28 (1983) 1315.
- [67] K. Sasaki, S. Ito, Y. Saheki, T. Kinoshita, T. Yamashita, J. Harada, *Chem. Lett.* 1983, 37, 445; T. Kinoshita, J. Harada, S. Ito, K. Sasaki, *Angew. Chem.* 95 (1983) 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 502; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 599.
- [68] R. Tomat, A. Rigo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 63 (1975) 329; *ibid.* 75 (1977) 629.
- [69] E. I. Heiba, R. M. Dessau, P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7977.
- [70] M. E. Kurz, T. Y. R. Chen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 239.
- [71] R. M. Dessau, E. I. Heiba, US-Pat. 3992417; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 54999.
- [72] J. P. Coleman, R. C. Hallcher, D. E. McMackins (Monsanto Co.), Eur. Pat. Appl. 55934 (1982); *Chem. Abstr.* 97 (1982) 146549k; Eur. Pat. Appl. 55936 (1982); *Chem. Abstr.* 97 (1982) 146550d; *165 Meet. Electrochem. Soc.* (Cincinnati, OH 1984), Abstr.-No. 328.
- [73] A. J. Bellamy, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 33 (1979) 208.
- [74] Noguchi Institute, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8212867 (1982); *Chem. Abstr.* 97 (1982) 216620c; Y. Nakamura, *Nippon Kagaku Kaishi* 1982, 1727; Y. Nakamura, *Noguchi Kenkyusho Jihou* 25 (1982) 26; *Chem. Abstr.* 98 (1983) 126495g; Noguchi Institute, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 5839695 (1983); *Chem. Abstr.* 99 (1983) 5966y.
- [75] B. A. Moyer, M. S. Thompson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2310; M. S. Thompson, W. F. De Giovanni, B. A. Moyer, T. J. Meyer, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4972.
- [76] S. Torii, T. Inokuchi, T. Sugiura, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 155; Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59129790 (1984); *Chem. Abstr.* 102 (1985) 353657; Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59166687 [84166687] (1984); *Chem. Abstr.* 103 (1985) 29218h.
- [77] A. F. McLean, A. L. Stautzenberger (Celanese Co.), US-Pat. 3479262 (1969); *Chem. Abstr.* 72 (1970) 21323j.
- [78] V. A. Shepelin, *Elektrokhimiya* 11 (1975) 1767; *Chem. Abstr.* 84 (1976) 43189v.
- [79] F. Goodridge, C. J. H. King, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 21 (1971) 208.
- [80] R. Favier, C. Freppel, J.-C. Richer, M. Zador, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2590.
- [81] D. L. Klass (Pure Oil Co.), US-Pat. 3147203 (1964); *Chem. Abstr.* 61 (1964) 13195h; (Union Oil Co.), US-Pat. 3245890 (1966); *Chem. Abstr.* 64 (1966) 17427e.
- [82] A. R. Blake, J. G. Sunderland, A. T. Kuhn, *J. Chem. Soc. A* 1969, 3015.
- [83] F. Goodridge, C. J. H. King, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 2889; *Chem. Abstr.* 73 (1970) 136739n.
- [84] M. Fleischmann, D. Pletcher, G. M. Race, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 23 (1969) 369.
- [85] M. Fleischmann, D. Pletcher, G. M. Race, *J. Chem. Soc. B* 1970, 1746.
- [86] J. S. Mayell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 7 (1968) 129.
- [87] T. Atsuno, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 5803988 (1983); *Chem. Abstr.* 98 (1983) 224280c.
- [88] T. Iwasaki, T. Nishitani, H. Horikawa, I. Inoue, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3799.
- [89] D. A. White, *Org. Synth.* 60 (1981) 78; D. K. Johnson, R. E. W. Jansson, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 30 (1980) 200, zit. Lit.
- [90] P. N. Pintauro, D. K. Johnson, K. Park, M. M. Baizer, K. Nobe, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 209; *165th Meet. Electrochem. Soc.* (Cincinnati, OH 1984), Abstr.-No. 322.

- [91] F. Barba, P. A. Garcia, A. Guirado, A. Zapata, *Carbohydr. Res.* **105** (1982) 158.
- [92] N. Ibl, A. Selvig, *Chem. Ing. Tech.* **42** (1970) 180, zit. Lit.
- [93] K. H. Simmrock, *Chem. Ing. Tech.* **48** (1976) 1085; *Hydrocarbon Process.* **57** (1978) 105; *Chem. Abstr.* **90** (1979) 63490p.
- [94] K. G. Ellis, R. E. W. Jansson, *Chem. Ind. (London)* **1980**, 864; *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 531; *ibid.* **13** (1983) 651.
- [95] S. Torii, K. Uneyama, H. Tanaka, T. Yamanaka, T. Yasuda, M. Ono, Y. Kohmoto, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3312, zit. Lit.
- [96] J. Yoshida, J. Hashimoto, N. Kawabata, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3575.
- [97] S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2741.
- [98] S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2653.
- [99] S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, T. Bannou, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4606.
- [100] S. Torii, K. Uneyama, K. Handa, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1863.
- [101] S. Torii, H. Tanaka, M. Ukida, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1554.
- [102] S. Torii, H. Tanaka, S. Hamano, N. Tada, J. Nokami, M. Sasaoka, *Chem. Lett.* **1984**, 1823.
- [103] S. Torii, H. Tanaka, N. Sayo, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 2938.
- [104] S. Torii, N. Sayo, H. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4471.
- [105] R. E. W. Jansson, N. R. Tomov, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 583.
- [106] G. Dixit, R. Rastogi, K. Zutshi, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 561; M. Thomas, G. Dixit, R. Rastogi, K. Zutshi, *J. Electrochem. Soc. India* **33** (1984) 213; *Chem. Abstr.* **102** (1985) 131640f.
- [107] J. Yoshida, R. Nakai, N. Kawabata, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 5269.
- [108] T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, M. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 165; T. Shono, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8050473 und 8054583 (1980); *Chem. Abstr.* **93** (1980) 157867f und 103843b.
- [109] T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, M. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1867.
- [110] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6075.
- [111] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1388.
- [112] J. E. Leonard, P. C. Scholl, T. P. Steckel, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4695.
- [113] Y. Matsuda, T. Nishiki, K. Nakagawa, M. Debara, *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 1832; (Sugai Chemical Ind. Co.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59211585 (1984); *Chem. Abstr.* **102** (1985) 122074x.
- [114] H. F. Conway, E. B. Lancaster, V. E. Sohns, *Electrochem. Technol.* **2** (1964) 43; C. L. Mehrtretter, C. S. Wise, *Ind. Eng. Chem.* **51** (1959) 511; H. F. Conway, V. E. Sohns, *ibid.* **51** (1959) 637; V. F. Pfeifer, V. E. Sohns, H. F. Conway, E. B. Lancaster, S. Dabic, E. L. Griffin, *ibid.* **52** (1960) 201; R. Ramaswamy, M. S. Venkatachalapathy, H. V. Udupa, *Indian J. Technol.* **1** (1963) 115.
- [115] A. Yoshiyama, T. Nonaka, M. Baizer, T. C. Chou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1983) 201.
- [116] T. Chiba, Y. Takata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 1418.
- [117] G. Farnia, G. Sandona, E. Vianello, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **88** (1978) 147.
- [118] P. N. Anantharaman, H. V. K. Udupa, *Trans. SAEST* **15** (1980) 41.
- [119] M. Noel, P. N. Anantharaman, H. V. K. Udupa, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 1083.
- [120] M. Noel, P. N. Anantharaman, H. V. K. Udupa, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 291.
- [121] H. C. Rance, J. M. Coulson, *Electrochim. Acta* **14** (1969) 283.
- [122] J. P. Hanson, *Synthesis* **1974**, 1.
- [123] T. L. Ho, *Synthesis* **1979**, 1.
- [124] J. Wellmann, E. Steckhan, *Synthesis* **1978**, 901.
- [125] J. Wellmann, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **92** (1980) 47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 46.
- [126] R. Wolf, E. Steckhan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1986**, 733.
- [127] R. Wolf, E. Steckhan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **130** (1981) 367.
- [128] R. Wolf, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [129] D. W. Sopher, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1087; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1361, zit. Lit.
- [130] F. Fournier, J. Berthelot, Y. L. Pascal, *Tetrahedron* **40** (1984) 339; *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2121; *C. R. Hebd. Scéances Acad. Sci. Ser. B* **294** (1982) 849.
- [131] D. Pletcher, M. Razaq, G. D. Smilgin, *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 601.
- [132] N. E. Gunawardena, D. Pletcher, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **37** (1983) 549.
- [133] Übersicht: R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, *Mod. Synth. Methods* **3** (1983) 355.
- [134] R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, R. Orlinski, Z. Chilmanczyk, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1791.
- [135] R. Scheffold, R. Orlinski, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7200.
- [136] R. Scheffold, E. Amble, *Angew. Chem.* **92** (1980) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 629.
- [137] R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3642.
- [138] L. Walder, G. Rytz, K. Meier, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 3013.
- [139] R. Scheffold, *Chimia* **39** (1985) 203.
- [140] S. Torii, T. Inokuchi, T. Yukawa, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5875.
- [141] S. Margel, F. C. Anson, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1232.
- [142] D. Lexa, J.-M. Savéant, J. P. Soufflet, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **100** (1979) 159.
- [143] M. Mori, Y. Hashimoto, Y. Ban, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 631.
- [144] G. Schiavon, G. Bontempelli, M. de Nobili, B. Corain, *Inorg. Chim. Acta* **42** (1980) 211; G. Schiavon, G. Bontempelli, B. Corain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1074; G. Bontempelli, F. Magno, B. Corain, G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **103** (1979) 243.
- [145] M. Troupel, Y. Rollin, J. Perichon, J. F. Fauvarque, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 621; J. F. Fauvarque, C. Chevrot, A. Jutand, M. Francois, J. Perichon, *J. Organomet. Chem.* **264** (1984) 273; J. F. Fauvarque, A. Jutand, C. Chevrot, F. Pfluger, M. Troupel (Compagnie Générale d'Électricité S.A.), Fr. Pat.-Ann. **2530266** (1984); *Chem. Abstr.* **101** (1984) 14051h; J. F. Fauvarque, A. Jutand, M. Francois, *XI. Sandbjerg Meet. Org. Electrochem.* (Sandbjerg 1984), Abstr. S. 21.
- [146] Y. Rollin, G. Meyer, M. Troupel, J. F. Fauvarque, J. Perichon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 793.
- [147] Y. Rollin, G. Meyer, M. Troupel, J. F. Fauvarque, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3573.
- [148] J. F. Fauvarque, M. A. Petit, F. Pfluger, A. Jutand, C. Chevrot, M. Troupel, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **4** (1983) 455.
- [149] S. Torii, H. Tanaka, K. Morisaki, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1655.
- [150] S. Torii, H. Tanaka, K. Morisaki, *Chem. Lett.* **1985**, 1353.
- [151] D. Pletcher, *Rev. Port. Quim.* **23** (1981) 59.
- [152] K. P. Healy, D. Pletcher, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) 109.
- [153] K. Uneyama, H. Matsuda, S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 6017.
- [154] R. Wienkamp, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **94** (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 782; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1739.
- [155] M. Franke, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [156] H. Lehmkühl in M. M. Baizer (Hrsg.): *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1973, S. 621; *Synthesis* **1973**, 377; H. Lehmkühl, W. Leuchte, W. Eisenbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 692; D. DeMontauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 1247.
- [157] E. Le Roy, F. Petit, J. Hennion, J. Nicole, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2403; D. Huchette, J. Nicole, F. Petit, *ibid.* **1979**, 1035; D. Huchette, B. Thery, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **4** (1978) 433; E. Le Roy, D. Huchette, A. Mortreux, F. Petit, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 173; A. Mortreux, J. C. Bavay, F. Petit, *ibid.* **4** (1980) 671.
- [158] D. Ballivet-Tkatchenko, M. Riveccie, N. El Murr, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2763; *Inorg. Chim. Acta* **30** (1978) L289.
- [159] M. Gilet, A. Mortreux, J. Nicole, F. Petit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 521; M. Gilet, A. Mortreux, J.-C. Folest, F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3876.
- [160] J. Grobe, H. Zimmermann, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 962.
- [161] J. Simonet, M.-A. Michel, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **29** (1975) 489, zit. Lit.
- [162] H. Lund, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **65** (1975) 205, zit. Lit.
- [163] Yu. Bendersky, V. G. Mairanaovsky, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **79** (1977) 401; *ibid.* **97** (1979) 1.
- [164] J. Simonet, A. Orliac, J. Delaunay, *XI. Sandbjerg Meet. Org. Electrochem.* (Sandbjerg 1984), Abstr. S. 23; J. Simonet, G. le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 190.
- [165] C. P. Andrieux, C. Blocman, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3431; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **87** (1978) 39, 55; *ibid.* **88** (1978) 43; *ibid.* **113** (1980) 1, 19; C. P. Andrieux, C. Blocman, J.-M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3806.
- [166] H. L. S. Maia, M. J. Medeiros, M. I. Montenegro, D. Court, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **164** (1984) 347.
- [167] R. Kossai, J. Simonet, G. Jiminet, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1059.
- [168] K. Oda, T. Ohnuma, Y. Ban, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 953.
- [169] J. Simonet, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **31** (1977) 909.
- [170] H. Lund, L. Kristensen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **33** (1979) 495.
- [171] C. Degrand, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **31** (1977) 593.
- [172] C. Degrand, D. Jacquin, P.-L. Compagnon, *J. Chem. Res. Synop.* **1978**, 246; *J. Chem. Res. Miniprint* **1978**, 3272.
- [173] P. E. Hansen, A. Berg, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **30** (1976) 267.

- [174] L. H. Kristensen, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 33 (1979) 735.
- [175] P. Martigny, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Chem.* 101 (1979) 275.
- [176] E. Steckhan, T. Kuwana, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 253.
- [177] R. J. Day, S. J. Kinsey, E. T. Seo, N. Weilky, H. P. Siverman, *Trans. NY Acad. Sci.* 34 (1972) 588, 647; M. Ito, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 32 (1971) 415.
- [178] R. DiCosimo, C.-H. Wong, L. Daniels, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4622.
- [179] H. Simon, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, J. Thanos, *Angew. Chem.* 97 (1985) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 539.
- [180] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3498.
- [181] J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 876.
- [182] L. Papouchado, R. N. Adams, S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 21 (1969) 408.
- [183] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 113 (1980) 577; K. H. Grosse-Brinkhaus, S. Dapperheld, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [184] T. N. Baker III, W. P. Doherty, Jr., W. S. Kelley, W. Newmeyer, J. E. Rogers, Jr., R. E. Spalding, R. I. Walter, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3714; R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5999; *ibid.* 88 (1966) 1923.
- [185] H. Wieland, E. Wecker, *Ber. Disch. Chem. Ges.* 43 (1910) 699; D. H. R. Barton, R. K. Haynes, G. Leclerc, P. D. Magnus, I. D. Menzies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 2055.
- [186] K. H. Grosse-Brinkhaus, E. Steckhan, *Tetrahedron* 42 (1986) 553.
- [187] L. Eberson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 79.
- [188] M. Platen, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 511; *Chem. Ber.* 117 (1984) 1679.
- [189] M. Platen, E. Steckhan, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1563.
- [190] a) W. Schmidt, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 90 (1978) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 673; *ibid.* 91 (1979) 850 bzw. 18 (1979) 801; b) *ibid.* 91 (1979) 851 bzw. 18 (1979) 802; c) W. Schmidt, E. Steckhan, unveröffentlicht; d) T. Esch, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [191] a) S. Dapperheld, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 94 (1982) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 780; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1730; b) S. Dapperheld, *Dissertation*, Universität Bonn 1984.
- [192] S. Töteberg-Kaulen, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [193] K. Schumacher, M. Platen, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [194] a) K. H. Grosse-Brinkhaus, E. Steckhan, W. Schmidt, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 37 (1983) 499; b) H. Grosse-Brinkhaus, *Dissertation*, Universität Bonn 1984.
- [195] M. Masui, T. Ueshima, S. Ozaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 479; M. Masui, S. Hara, T. Ueshima, T. Kawaguchi, S. Ozaki, *Chem. Pharm. Bull.* 31 (1983) 4209; M. Masui (Yoshitomi Pharmaceutical Ind. Ltd.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59 185 787 (1984); *Chem. Abstr.* 107 (1985) 139817q.
- [196] U. H. Brinker, M. Tyner III, W. M. Jones, *Synthesis* 1975, 671.
- [197] J. R. Behling, *4th Eur. Conf. Org. Organomet. Electrochem.* (Lioujas (Rodez), Frankreich 1980); interne elektrochemische Regenerierung von 2,3,5,6-Tetrafluor-p-benzochinon: F. Bedioui, P. L. Fabre, J. Devynck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 290.
- [198] M. F. Semmelhack, C. S. Chou, D. A. Cortes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4492.
- [199] M. F. Semmelhack, C. R. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6732.
- [200] *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 37, S. 39.
- [201] R. Jansson, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 47, S. 43.