

Anodische Phenol-Aren-Kreuzkupplung an bordotierten Diamant-elektroden**

Axel Kirste, Gregor Schnakenburg, Florian Stecker, Andreas Fischer und Siegfried R. Waldvogel*

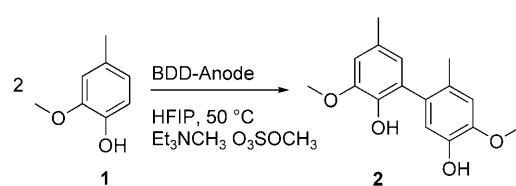
Die Kreuzkupplung zu unsymmetrischen Biarylen ist eine sehr vielseitige und synthetisch nützliche Transformation.^[1] Diese C-C-Bindungsknüpfung findet Anwendung in der Naturstoffsynthese,^[2] der Katalyse^[3] und in der Synthese von Funktionsmaterialien.^[4] In den meisten Fällen werden Abgangsgruppen an beiden Reaktionspartnern benötigt. Zusätzlich sind für die Arylierungen Übergangsmetallkatalysatoren notwendig, die beispielsweise Palladium enthalten.^[5] Die bekanntesten Methoden nutzen Arylboronsäuren,^[6] Arylstannane,^[7] Benzoesäurederivate,^[8] Arylzink,^[9] oder Arylmagnesiumreagentien,^[10] die durch die freiwerdende Abgangsgruppe eine beträchtliche Menge an Abfall verursachen. Ein moderner Ansatz ist die C-H-Aktivierung eines Reaktionspartners durch eine katalytisch aktive Übergangsmetallspezies, um die C-C-Bindung anschließend über einen gängigen Kreuzkupplungsschritt zu bilden. Diese Variante benötigt nur eine Abgangsgruppe und hat dadurch vor kurzem erhebliche Aufmerksamkeit erregt.^[11] Die direkte oxidative Kreuzkupplung von Arenen ist ein modernes, atomökonomisches Konzept, weil einzig und allein Wasserstoffsubstituenten abgespalten werden. Bei diesem Ansatz wird die spezielle Reaktivität eines der beiden Partner gegenüber dem Oxidationsmittel genutzt, um die Reaktionsspezies einzuleiten. Anschließend greift die oxidierte Zwischenstufe den Kupplungspartner an, und die Transformation kann vollzogen werden. Kita et al. wendeten diese Strategie bereits erfolgreich an, wobei sie stöchiometrische Mengen an Phenyliod(III)-bis(trifluoracetat) einsetzten.^[12]

Elektrochemische Redoxreaktionen sind aus ökologischer und ökonomischer Sicht sehr attraktiv, weil lediglich Elektronen verwendet werden und nahezu kein Abfall aus den Reagentien entsteht.^[13] Die anodische Umsetzung von Arenen führt normalerweise zur Bildung des Homokupplungsprodukts, da das Oxidationspotential die wichtigste Kenngröße darstellt.^[14] In vielen Beispielen kann das reaktive

Radikalkation durch einen elektronenreichen Partner abgefangen werden, der innerhalb des anliegenden Potentials von den Elektroden nicht beeinflusst wird.^[15] Bordotierter Diamant (BDD) ist ein vielversprechendes Elektrodenmaterial für neuartige Synthesen, weil es die direkte und hoch effiziente Bildung von Alkoxy- und Hydroxylradikalen ermöglicht.^[16] Die hohe Reaktivität und das enorme Oxidationsvermögen solcher Oxy-Intermediate führen oftmals zu einer elektrochemischen „Verbrennung“ von Substraten. Aus diesem Grund werden BDD-Elektroden hauptsächlich für Desinfektionszwecke und für die Abwasserbehandlung eingesetzt.^[17] Da diese Mineralisierung besonders bei hohen Stromdichten einsetzt, ist es eine große Herausforderung, gezielt bestimmte Produkte zu erzeugen, ohne dass diese unter den Synthesebedingungen weiter abgebaut werden. Um die Vorteile von BDD-Elektroden zu nutzen und eine Mineralisierung weitestgehend zu vermeiden, kann die Elektrolyse in nahezu unverdünntem Substrat wie 2,4-Dimethylphenol durchgeführt werden.^[18] Weil diese Methode auf wenige Substrate beschränkt ist, haben wir kürzlich eine neue Vorschrift entwickelt, die hochfluorierte Alkohole als Additive im Elektrolyten nutzt, um die Umsetzung einer größeren Bandbreite von phenolischen Substraten zu ermöglichen. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropylalkohol (HFIP) als Additiv erzielt.^[19]

Hier berichten wir nun über die erste selektive anodische Phenol-Aren-Kreuzkupplung an bordotierten Diamantelektroden. Die Chemoselективität dieser Kreuzkupplung wird durch die bevorzugte Erzeugung von Oxy-Spinzentren an den BDD-Elektroden induziert.

Bei der Untersuchung einer Vielzahl von elektronenreichen Phenolen in der anodischen Umsetzung an BDD-Elektroden führte 4-Methylguajacol (**1**) zu einem ungewöhnlichen Ergebnis. Für dieses Substrat wurde die selektive und symmetrische Kupplung in *ortho*-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe erwartet, es wurde aber ausschließlich das *ortho*-*meta*-Kupplungsprodukt **2** beobachtet (Schema 1). Zum Einsatz kamen die zuvor ausgearbeiteten Elektrolysebedingungen mit HFIP (Temperatur, eingebrachte Ladungsmenge, Konzentrationen).^[20] Die Ausbeute an **2** war stark



Schema 1. Anodische Kupplung von 4-Methylguajacol (**1**).

[*] A. Kirste, Prof. Dr. S. R. Waldvogel
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn
(Deutschland)
E-Mail: waldvogel@uni-bonn.de

Dr. G. Schnakenburg
Röntgenstruktur-Abteilung, Institut für Anorganische Chemie
Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn
(Deutschland)

Dr. F. Stecker, Dr. A. Fischer
BASF SE, GCI/E – M311, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Für die Unterstützung durch den SFB 813 („Chemie an Spinzentren“) der DFG und durch die BASF SE wird gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904763> zu finden.

abhängig von der Stromdichte. In einem Bereich von 2.8–4.7 mA cm⁻² konnte **2** direkt und in ca. 30% Ausbeute erhalten werden. (Tabelle 1, Nr. 1 und 2).

Tabelle 1: Variation der Stromdichte j .^[a]

Nr.	j [mA cm ⁻²]	Ausbeute [%]	Stromausbeute [%]
1	2.8	27	27
2	4.7	33	33
3	9.5	14	14

[a] Ladungsmenge: 1.0 F mol⁻¹ (bezogen auf **1**).

Niedrigere Stromdichten führten zu geringeren Ausbeuten. Die vorhergesehene Reaktionssequenz benötigt einen zweiten elektrochemischen Oxidationsschritt, der anscheinend nicht schnell genug für die Bildung eines stabilen Produkts erfolgt. Auch bei höheren Stromdichten sind die Ausbeuten **2** geringer. (Nr. 3). Da die Stromdichten (Stromausbeuten) den chemischen Ausbeuten gleichen, können Mineralisierung und Überoxidation von **2** als plausible Nebenreaktionen angenommen werden (siehe die Hintergrundinformationen).

Trotz der anodischen Umsetzung von elektronenreichen Arenen tritt nur eine leichte Färbung des Elektrolyten auf. Bei der Verwendung von farbigen Substraten kann während der Elektrolyse eine deutliche Entfärbung festgestellt werden, was auf die bleichende und mineralisierende Wirkung der Oxyradikale zurückzuführen ist. Die bislang unbekannte Molekülstruktur von **2** wurde durch eine vollständige spektroskopische und spektrometrische Charakterisierung sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1). Die beiden Arylringe sind im Fest-

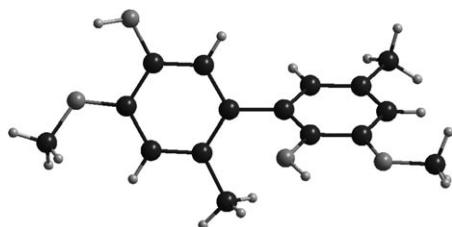
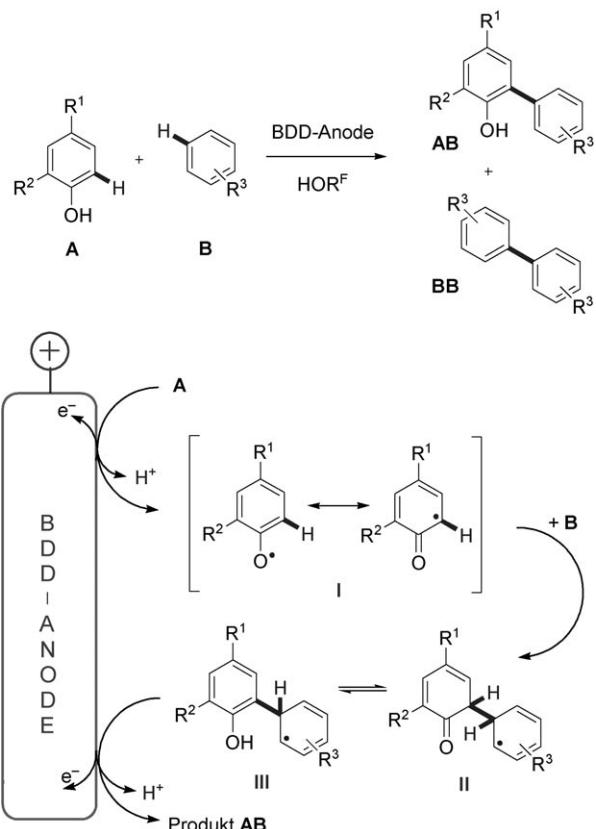


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

körper um 64.41(8)° gegeneinander verdreht.^[21] Ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zwischen verschiedenen Molekülen von **2** bildet die vorherrschenden Wechselwirkungen für die dichte Packung, wodurch ein Abstand zwischen ähnlich ausgerichteten Arensubstituenten von 3.4 Å möglich ist.

Eine Erklärung für die Bildung von **2** beruht auf der Erzeugung von Phenoxylradikalen an BDD-Elektroden. Unter den genutzten Elektrolysebedingungen ist die Konzentration an Oxy-Spinzentren viel zu niedrig, um eine Rekombination zu 2,2'-Biphenolen zu ermöglichen. Eine anodische Umsetzung sollte eine Umpolung bewirken, bei der das elektronenreiche Phenol oxidiert wird.^[15,22] Trotz der Abspaltung eines Protons nach dem Oxidationsschritt stellt die Phenoxylspezies immer noch ein Elektrophil dar.^[23] Ein elektro-

philer Angriff an der elektronenreichsten Position von **1** führt zur Bildung von **2** (Schema 1). Ein solcher Reaktionspfad lässt sich zu einer Strategie für eine neuartige anodische Kreuzkupplung weiterentwickeln, welche die Erzeugung von



Schema 2. Konzept der anodischen Phenol-Aren-Kreuzkupplung und möglicher Mechanismus.

Oxy-Spinzentren mit einer anschließenden elektrophilen Arylierung und anodischen Abspaltung nutzt. Die Rolle von HFIP in dieser Reaktionssequenz ist bislang nicht geklärt, allerdings erfolgt ohne HFIP keine Umsetzung.^[19] Da HFIP jedoch bei den Oxidationspotentialen der Substrate an BDD elektrochemisch stabil war (siehe die Hintergrundinformationen), kann die bisher angenommene Wirkungsweise als Redoxvermittler definitiv ausgeschlossen werden.^[19] Das nichtnucleophile und protische Additiv HFIP erhöht die Stabilität von radikalischen Zwischenstufen um mehrere Größenordnungen.^[24]

Durch Oxidation erzeugte Phenolradikalkationen haben eine stark gesteigerte Acidität, und entgegen den Ergebnissen aus Studien von Eberson^[24] erfolgt eine spontane Deprotonierung. Dank dieser einzigartigen Eigenschaften von HFIP lässt sich das neuartige Konzept gemäß des postulierten Reaktionsmechanismus realisieren (Schema 2). Obwohl die freie Weglänge der Phenoxylspezies **I** deutlich vergrößert ist, stellt **I** immer noch ein hoch reaktives Intermediat dar. Daher ist ein Überschuss an Aren **B** für ein effizientes Auffangen sehr gut geeignet.^[25] Es entsteht das Intermediat **II**, das im Gleichgewicht mit dem Tautomer **III** steht. Die abschließende

Oxidation an der Anode liefert das Produkt **AB**. Im letzten Reaktionsschritt sind zwei Wege möglich: Entweder wird die Phenoxyeinheit spezifisch an der BDD-Elektrode gebildet, oder es entsteht ein Kation, das danach spontan ein Proton abspaltet.

Verschiedene elektronenreiche Arene (Komponente **B**) wurden für die Kreuzkupplung mit 4-Methylguajacol (Komponente **A**) verwendet. Bemerkenswerterweise wurde unter diesen Bedingungen kein Dehydromer **2** gefunden. Zuerst wurde 4-Methylguajacol in Gegenwart des elektronenreichen Arens 1,2,4-Trimethoxybenzol (**3**) elektrolysiert (Tabelle 2, Nr. 1), das aber auch eine oxidative Homokupplung eingeht. Bei einer Verdopplung der Ladungsmenge steigen sowohl die Ausbeute an **11** als auch die Selektivität zugunsten dieses Kreuzkupplungsprodukts. Die Molekülstruktur von **11**

konnte eindeutig mit einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden (siehe die Hintergrundinformationen). Höchstwahrscheinlich wird das Homokupplungsprodukt zu einem gewissen Umfang anodisch abgebaut. Eine drastische Verbesserung bezüglich Selektivität und Ausbeute konnte durch die Verringerung der Stromdichte auf 2.8 mA cm^{-2} erzielt werden, eine weitere Steigerung der Ladungsmenge führte dagegen zu schlechteren Ergebnissen (Nr. 1 d). Diese Erkenntnisse werden gestützt durch Cyclovoltammetriestudien an BDD-Elektroden im verwendeten Elektrolyten. Es zeigte sich, dass **1** und **2** ähnliche Oxidationspotentiale haben. Des Weiteren lässt sich **11** leichter oxidieren als die Ausgangsverbindungen, was zur Überoxidation führt und die chemische Ausbeute einschränkt (siehe die Hintergrundinformationen). Im Fall von 1,3,5-Trimethoxybenzol (**4**) kann das gemischte Biaryl mit guter Selektivität erhalten werden, wobei eine Änderung der Stromdichte nur geringfügige Auswirkungen auf die Bildung von **12** zeigt (Nr. 2). Die Kreuzkupplung läuft auch in Gegenwart von Bromsubstituenten ab. Das Kreuzkupplungsprodukt **13** wird bei der anodischen Umsetzung von 4-Brom-1,3-dimethoxybenzol (**5**) an BDD-Elektroden hochselektiv gebildet (Nr. 3).

Bei der Elektrolyse von 3,4,5-Trimethoxytoluol (**6**) entsteht ausschließlich das gemischte Biaryl **14** (Nr. 4). O-methyliertes Sesamol **7** erweist sich ebenfalls als nützlicher Kupplungspartner und liefert **15** mit sehr guter Selektivität (Nr. 5). Bei der Anwendung des weniger elektronenreichen Arens 5-Methylbenzo[1,3]dioxol (**8**) wird nur das gemischte Biaryl nachgewiesen (Nr. 6). Die anodische Kreuzkupplung lässt sich auch auf methoxylierte Naphthalinderivate anwenden. 2-Methoxynaphthalin (**9**) wird in 1-Stellung aryliert, wobei das Biaryl **17** in guter Ausbeute und mit akzeptabler Selektivität entsteht (Nr. 7). Eine erhöhte Elektronendichte des Arens bewirkt eine geringere Ausbeute sowie Selektivität bei der Bildung von **18** (Nr. 8).

Alle Kreuzkupplungsprodukte **11–18** sind neue Verbindungen und in einem einzigen Syntheseschritt erhältlich. Im Zuge der Aufarbeitung wird HFIP nahezu vollständig zurückgewonnen, denn es ist die flüchtigste Komponente des Reaktionsgemischs. Nachfolgend

Tabelle 2: Substratbreite und Elektrolysebedingungen.^[a]

Nr	Aren B	j [mA cm ⁻²]	Ladungs- menge [Fmol ⁻¹] ^[28]	Kupplungs- produkt AB	AB/BB (GC)	Ausbeute an AB [%]	Strom- ausbeute [%]
1	a	4.7	1.0		1:1	17	34
	b	4.7	2.0		1.5:1	39	39
	c	2.8	2.0		5:1	47	47
	d	2.8	3.0		1.5:1	34	22
2	a	4.7	1.0		11:1	12	23
	b	4.7	2.0		7:1	16	16
3	a	4.7	1.0		>50:1	18	37
	b	4.7	2.0		15:1	14	15
	c	2.8	2.0		>50:1	8	8
4	a	4.7	1.0		>50:1	11	23
	b	4.7	2.0		13:1	18	15
5	a	4.7	2.0		9:1	30	30
	b	2.8	2.0		23:1	25	25
6	a	4.7	1.0		>50:1	10	19
	b	4.7	2.0		>50:1	18	15
7							
					12:1	33	33
8							
					2.5:1	11	22

[a] BDD-Anode, Nickel-Kathode, 30 mL HFIP, 50 °C, **A/B** 1:10.

werden nichtumgesetzte Ausgangsverbindungen durch Kurzwegdestillation in einer Effizienz von ca. 80% zurückgewonnen. Detaillierte Studien der Elektrolyse, einschließlich der Massenbilanz, zeigen, dass nur ein geringer Anteil des Reaktionsgemisches elektrochemisch mineralisiert wird und die Kreuzkupplungsprodukte zu oligomeren und polymeren Nebenprodukten überoxidiert werden (siehe die Hintergrundinformationen).

Im Vergleich mit einer analogen Sequenz, die von den Arenen ohne Abgangsgruppe ausgeht und auf einer Suzuki-Kupplung beruht, erweist sich unsere Vorgehensweise als konkurrenzfähig hinsichtlich der Gesamtausbeute (siehe die Hintergrundinformationen). Zusätzlich ist die vorgestellte Methode wesentlich schneller und definitiv nachhaltiger. Die einzigartigen Eigenschaften von BDD zeigen sich beim Vergleich mit Platinelektroden oder Kohlenstoffelektroden aus Graphit oder Glaskohlenstoff (siehe die Hintergrundinformationen). Kontrollexperimente mit diesen anderen Kohlenstoffelektroden ergaben ausschließlich das Homodehydrodimer, da die Komponente mit dem geringsten Oxidationspotential zuerst umgesetzt wird.^[26] Außerdem konnte die Reaktion auf weitere 2,4-substituierte elektronenreiche Phenole wie 2,4-Dimethylphenol ausgedehnt werden.^[27]

Zusammenfassend haben wir die erste anodische Phenol-Aren-Kreuzkupplung an BDD-Elektroden gefunden. Diese Entdeckung belegt, dass solche Elektroden nicht nur für Abbau- und Desinfektionszwecke nützlich sind. BDD ist ein innovatives Elektrodenmaterial, das Oxyl-Spinzentren für selektive Transformationen erzeugen kann. In vielen Beispielen werden neue gemischte Biaryle nahezu vollständig selektiv erhalten. Auch wenn die Ausbeuten auf den ersten Blick niedrig erscheinen, ist diese Methode doch leicht und schnell durchzuführen, und HFIP sowie die nichtumgesetzten Ausgangsverbindungen lassen sich sehr effizient zurückgewinnen. Durch Zugabe von fluorierten Alkoholen konnte die unerwünschte Mineralisierung der Substrate und Produkte verhindert werden. Da nur jeweils ein Wasserstoffatom als Abgangsgruppe dient, bietet dieses elektrochemische Konzept eine nachhaltige Alternative für die Synthese von Biarylen. Die Entschärfung der intermediär auftretenden Oxyl-Spinzentren durch die Entwicklung spezieller Additive/Redoxvermittler stellt den Schlüsselschritt dar, um diese Methode auf viele weitere anodische Kreuzkupplungen zu übertragen.

Eingegangen am 26. August 2009,
veränderte Fassung am 16. September 2009
Online veröffentlicht am 22. Dezember 2009

Stichwörter: Biaryle · C-C-Kupplungen · Elektrochemie · Oxidationen · Phenole

[1] a) *Metal-Catalyzed Cross Coupling Reactions*, Band 1 und 2 (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2004; b) I. Cepanec, *Synthesis of Biaryls*, Elsevier, Oxford, 2004; c) *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2004; d) J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**,

102, 1359–1470; e) A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **2002**, 19, 101–109.

- [2] a) G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5518–5563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5384–5427; b) G. Bringmann, C. Günther, M. Ochse, O. Schupp, S. Tasler in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Vol. 80* (Hrsg.: W. Herz, H. Falk, G. W. Kirby, R. E. Moore, Springer, Wien, 2001); c) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4516–4563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442–4489.
- [3] a) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108–2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008–2022; b) R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 15–32; c) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2096–2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1998–2007; d) W. S. Knowles, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 3–13; e) *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Hrsg.: H. U. Blaser, E. Schmidt), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [4] a) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 897–1091; b) P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4384–4405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4216–4235; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4384–4405; c) L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2405–2494.
- [5] a) *Modern Arylation Methods* (Hrsg.: L. Ackermann), Wiley-VCH, Weinheim, 2009; b) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5196–5217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5094–5115; c) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1173–1193; d) L. Ackermann, *Top. Organomet. Chem.* **2008**, 24, 35–60; e) *Handbook of C–H Transformations* (Hrsg.: G. Dyker), Wiley-VCH, Weinheim, 2005; ein aktuelles Beispiel für die Umsetzung nichtaktivierter Substrate: f) J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7024–7027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6892–6895.
- [6] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483; b) G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 275–286.
- [7] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, 50, 1–52.
- [8] L. J. Gooßen, N. Rodriguez, K. Gooßen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3144–3164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3100–3120.
- [9] E.-I. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340–348.
- [10] a) *Handbook of Functionalized Organometallics* (Hrsg.: P. Knochel), Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Ausgewählte Biaryl-kupplungen unter Verwendung von Grignard-Reagentien: b) K. Mao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374–4376; c) R. Martin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3844–3845; d) C. E. Hartmann, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Organometallics* **2009**, 28, 2915–2919; e) T. J. Korn, M. A. Schade, S. Wirth, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, 8, 725–728; f) I. Sapountzis, W. Lin, C. C. Kofink, C. Despotopoulou, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1682–1685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1654–1658.
- [11] a) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 174–238; b) D. R. Stuart, K. Fagnou, *Science* **2007**, 316, 1172–1175; c) A. Jean, J. Cantat, D. Birard, D. Bouchu, S. Canesi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2553–2556; d) R. Li, L. Jiang, W. Lu, *Organometallics* **2006**, 25, 5973; e) T. A. Dwight, N. R. Rue, D. Charyk, R. Josselyn, B. DeBoef, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3137–3139; f) K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11904–11905.
- [12] T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, M. Iwata, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1321–1324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1301–1304.
- [13] a) E. Steckhan, T. Arns, W. R. Heineman, G. Hilt, D. Hoormann, J. Jörissen, L. Kröner, B. Lewall, H. Pütter, *Chemosphere* **2001**, 43, 63–73; b) J. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2265–2299; c) *Organic Electrochemistry* (Hrsg.: H. J. Schäfer), Wiley-VCH, Weinheim, 2004; d) *Organic*

- Electrochemistry*, 4. Aufl., (Hrsg.: H. Lund, O. Hammerich), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 888, zit. Lit.
- [14] G. Lessene, K. S. Feldman in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 479–534.
- [15] S. Yamamura, S. Nishiyama, *Synlett* **2002**, 533–543.
- [16] a) U. Griesbach, I. M. Malkowsky, S. R. Waldvogel in *Environmental Electrochemistry* (Hrsg.: C. Comninellis, G. Chen), Springer, Berlin, **2009**, S. 125–141; b) U. Griesbach, D. Zollinger, H. Pütter, C. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 1265–1270; c) B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, D79–D83.
- [17] *Diamond Electrochemistry* (Hrsg.: A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk), Elsevier, Tokyo, **2005**.
- [18] a) I. M. Malkowsky, U. Griesbach, H. Pütter, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4569–7452; b) I. M. Malkowsky, S. R. Waldvogel, H. Pütter, U. Griesbach, PCT Int. Appl. WO 2006/077204, **2006**.
- [19] A. Kirste, M. Nieger, I. M. Malkowsky, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2273–2277.
- [20] Viele weitere Additive wurden getestet: Fluorierte Alkohole ermöglichen die Reaktion, und die besten Ergebnisse wurden mit HFIP erhalten. Eine einfache saure Funktion kann ausgeschlossen werden, da andere Säuren die Kupplungsreaktion nicht bewirken.
- [21] Der Winkel konnte anhand der „besten Ebene“ der sechs Kohlenstoffatome der einzelnen Phenylringe bestimmt werden.
- [22] Umpolung durch elektrochemische Umsetzung: a) H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 911–934; b) R. D. Little, K. D. Moeller, *Electrochem. Soc. Interface* **2002**, 11, 36–42; c) K. D. Moeller, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9527–9554; d) K. D. Moeller, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 185, 50–86.
- [23] Die Elektrophilie von Arylradikalen wurde kürzlich demonstriert (σ -Typ): a) M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 820–833; b) A. Wetzel, V. Ehrhardt, M. R. Heinrich, *Angew. Chem. 2008*, 120, 9270–9273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9130–9133; c) O. Blank, A. Wetzel, D. Ullrich, M. R. Heinrich, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3179–3189. Zur Elektrophilie von Phenoxylradikalen: d) G. Albaran, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9363–9370; e) T. Iida, J. Ohshita, N. Ohta, K. Komaguchi, Y. Itagaki, M. Shiotani, A. Kunai, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 192–199; f) E. N. Hristea, I. C. Covaci-Cimpeanu, G. Ionita, P. Ionita, C. Draghici, M. T. Caproiu, M. Hillebrand, T. Constantinescu, A. T. Balaban, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 626–634.
- [24] a) L. Eberson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2417–2418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2268–2269; b) L. Eberson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1735–1744.
- [25] Bei der systematischen Variation des **1/3**-Verhältnisses konnte eine Bildung von Biphenol **2** nicht nachgewiesen werden, so lange ein Überschuss an **3** im Elektrolyt vorhanden war. Für eine gute Selektivität und eine praktikable Aufarbeitung erwies sich ein **A/B**-Verhältnis von 1:10 als vorteilhaft.
- [26] Elektrolysebedingungen: 1 % MTES Methyltrimethylammoniummethylsulfat als Leitsalz, HFIP als Additiv, 5 mA cm^{-2} , 50°C .
- [27] Eine analoge Elektrolyse von 2,4-Dimethylphenol und 1,2,4-Trimethoxybenzol lieferte 15 % Kreuzkupplungsprodukt (siehe die Hintergrundinformationen).
- [28] Die Ladungsmenge bezieht sich auf ein Äquivalent der im Unterschuss verwendeten Phenolkomponente **1**.