

Elektrokatalytische Direktoxidation aromatischer Verbindungen mit Wasserstoffperoxid¹⁾

Josef Wellmann und Eberhard Steckhan*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 7. Januar 1977

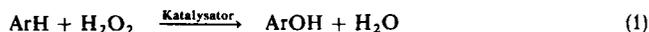
Die Direktoxidation von Aromaten mit *Fentons* Reagens ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{II}}$) zu Phenolen ist im Gegensatz zur bisherigen Meinung präparativ wertvoll, wenn spezifische Reaktionsbedingungen eingehalten werden und die Produkte kontinuierlich extraktiv abgetrennt werden. Die elektrokatalytische Arbeitsweise erlaubt es, diese Bedingungen über die gesamte Reaktionsdauer aufrechtzuerhalten. Aus Benzol, Chlorbenzol, Fluorbenzol und Benzonitril werden so die entsprechenden Phenole erstmals in Ausbeuten von 20 bis 80%, bezogen auf den Wasserstoffperoxid-Verbrauch, erhalten. Die Ausbeuten spiegeln dabei in erster Linie die Wasserlöslichkeit des Aromaten und die Additionsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Radikals wider.

Electrocatalytic Direct Oxidation of Aromatic Compounds by Hydrogen Peroxide¹⁾

Contrary to present convictions, the direct oxidation of aromatic compounds by *Fenton's* reagent ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{II}}$) is preparatively useful if specific reaction conditions are maintained and the products are extracted continuously. The electrocatalytic technique allows to preserve these reaction conditions during the whole course of the reaction. With benzene, chlorobenzene, fluorobenzene, and benzonitrile for the first time yields from 20 to 80% with regard to hydrogen peroxide consumption are obtained for the corresponding phenols. The yields are primarily related to the water solubility of the aromatic compounds and to the rate constant for the addition of the hydroxyl radical.

1. Einleitung und Grundlagen

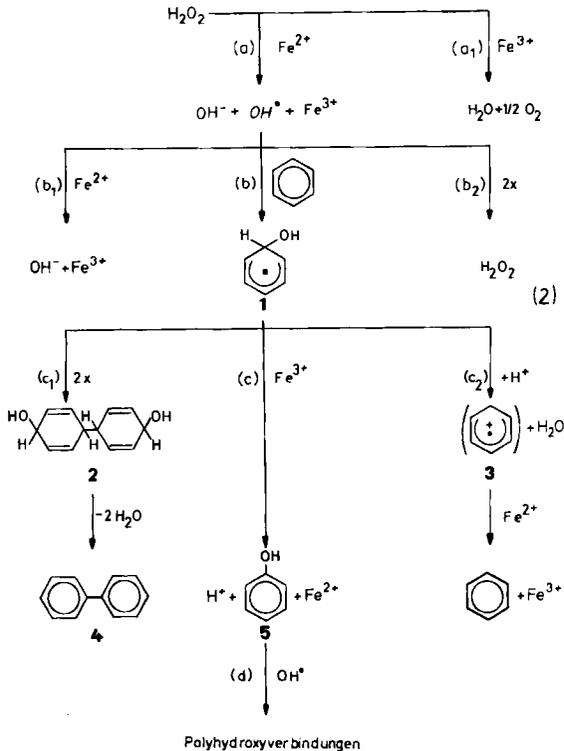
Die Direktoxidation von Aromaten mit Wasserstoffperoxid unter Mitwirkung von Katalysatoren entsprechend Gl. (1) könnte der einfachste und wirtschaftlichste Zugang zu Phenolen sein. Da jedoch die Reaktion wegen der Oxidationslabilität der Produkte gewöhnlich zur Totaloxidation des Substrats führt und die Phenolausbeuten gewöhnlich unter 10% liegen, haben sich für Phenolsynthesen bisher nur indirekte Verfahren durchsetzen können²⁾.



¹⁾ 2. Mitteil. über indirekte elektrochemische Prozesse; 1. Mitteil.: E. Steckhan und J. Wellmann, *Angew. Chem.* **88**, 306 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 294 (1976).

²⁾ K. Weissmerl und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, S. 287, Verlag Chemie, Weinheim 1976.

Analysiert man jedoch den Mechanismus und die Kinetik der Reaktion von Benzol mit *Fentons* Reagens [Gl. (2)] an Hand von Literaturdaten³⁾, so ergibt sich, daß die selektive Hydroxylierung dann möglich sein sollte, wenn es gelänge, spezifische Reaktionsbedingungen während der Gesamtdauer der Reaktion aufrechtzuerhalten:



1. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der durch Eisen(II) katalysierten Reduktion (Weg b_1) und der durch Eisen(III) induzierten Zersetzung (Weg a_1) von Wasserstoffperoxid muß groß sein. Das bedingt eine Reaktionstemperatur von nicht mehr als 25°C.

2. Da die Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion des Hydroxyl-Radikals durch Eisen(II) (Weg b_1) nur um den Faktor 10 geringer ist als die Geschwindigkeitskonstante der Addition des Radikals an Benzol (Weg b), soll die Eisen(II)-Konzentration möglichst die Sättigungskonzentration des Aromaten in der wäßrigen Katalysatorphase nicht überschreiten. Ein Absinken der Eisen(II)-Konzentration muß jedoch ebenfalls verhindert

³⁾ ^{3a)} F. Haber und J. Weiß, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 147, 332 (1934). — ^{3b)} J. H. Merz und W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1949, 2427. — ^{3c)} L. M. Dorfman und G. A. Adams, National Bureau of Standards, Report N° NSRDS-NBS-46, U. S. Government Printing Office, Washington D. C. 1973. — ^{3d)} C. Walling, Acc. Chem. Res. 8, 125 (1975). — ^{3e)} C. Walling und R. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 97, 363 (1975). — ^{3f)} M. L. Kremer und G. Stein, Trans. Faraday Soc. 55, 595 (1959). — ^{3g)} V. L. Bohnson, J. Phys. Chem. 25, 19, 54 (1920/21). — ^{3h)} J. A. Baxendale, M. J. Evans und G. S. Park, Trans. Faraday Soc. 42, 155 (1946).

werden, da andernfalls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion, die Reduktion des Wasserstoffperoxids (Weg a), zu sehr verlangsamt wird.

3. Die Konzentration an Oxidationsmittel Eisen(III) bzw. Kupfer(II) (Weg c) muß so groß sein, daß die Konkurrenzreaktionen (Weg c₁ und c₂) zurückgedrängt werden. Weg c₂ wird außerdem durch geringere Protonenkonzentration benachteiligt, doch darf der pH den Wert 1 nicht überschreiten, da sonst die Reduktion des Wasserstoffperoxids zu stark verlangsamt wird. Zusätzlich muß dafür gesorgt werden, daß eine hohe Konzentration an 1 und damit dessen Dimerisierung (Weg c₁) vermieden wird.

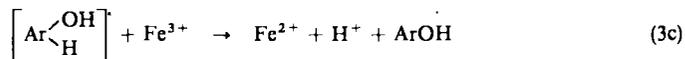
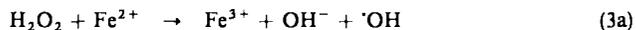
4. Besonders wichtig ist, daß eine Anreicherung der gewünschten phenolischen Produkte in der Katalysatorphase unbedingt verhindert wird, da diese andernfalls sofort zu Polyhydroxyverbindungen weiterreagieren.

Diese Anforderungen an die Reaktionsbedingungen sollten nicht nur für Benzol gelten, sondern für andere Aromaten zu verallgemeinern sein.

2. Präparative Umsetzungen

2.1 Methodik der Elektrokatalyse

Die Umsetzung der Anforderungen an die Reaktionsbedingungen in die präparative Synthese gelingt am einfachsten mit Hilfe der „elektrokatalytischen“ Methode. Sie gestattet es, die „Kettenlänge“ des Katalyseschrittes gemäß Gl. (3), die in analytischen



Versuchen den Wert 5 nicht übersteigt^{3a)}, beliebig zu verlängern, indem das in Nebenreaktionen verbrauchte Eisen(II) elektrochemisch aus Eisen(III) regeneriert wird. Da die Reduktion von Eisen(III) bereits bei positiven Potentialen erfolgt⁴⁾, ist die selektive Umsetzung an der Kathode unproblematisch. Sie ermöglicht zudem durch potentiometrische Kontrolle des Kathodenpotentials die ständige Überwachung und Steuerung des Eisen(III)/Eisen(II)-Verhältnisses. Auch die Zugabe des Wasserstoffperoxids kann indirekt über die potentiometrische Kontrolle des Kathodenpotentials geregelt werden. Bei konstantem Strom verschiebt sich das Arbeitspotential beim Zufügen von Wasserstoffperoxid aufgrund des Eisen(II)-Verbrauchs zu positiveren Werten⁵⁾. Erneute Zugabe von Wasserstoffperoxid kann erfolgen, wenn durch die elektrochemische Reduktion das Ausgangsverhältnis von Eisen(III) zu Eisen(II) wiederhergestellt ist, und damit das Arbeitspotential der Kathode seinen Ausgangswert erreicht hat.

Der Schutz der oxidationslabilen phenolischen Produkte vor Weiteroxidation erfolgt am einfachsten durch kontinuierliche Extraktion aus der Reaktionsmischung. Das günstigste Extraktionsmittel ist dabei gewöhnlich das Substrat selbst, das entweder destillativ oder durch Extraktion mit Natronlauge von den Produkten abgetrennt und dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt wird.

⁴⁾ $E_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0.70 \text{ V vs. NHE in } 1 \text{ M HClO}_4$.

⁵⁾ Entsprechend der *Nernst*-Gleichung: $E = E_0 + 0.059 \text{ V lg}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.

2.2 Elektrolysezellen

Die kontinuierliche Extraktion der Reaktionsprodukte läßt sich in der Elektrolysezelle analog zur Konstruktion eines Perforators verwirklichen, wenn man dafür sorgt, daß eine saubere Phasentrennung zwischen Aromat und Wasser erfolgt. Die chemische Umsetzung findet dabei in der wäßrigen Katalysatorphase statt, in der durch Rühren eine Suspension an Substrat aufrechterhalten wird. Für Aromaten mit geringerer Dichte als Wasser wird die Zelle so konstruiert, daß die überstehende, mit Produkt angereicherte organische Phase mittels eines Überlaufs und zwischengeschaltetem Wasserabscheider der Extraktion oder Destillation zugeführt wird (Zelle 1)⁶⁾. Das vom Produkt abgetrennte Substrat wird der Zelle über eine Fritte wieder zugeführt. Bei Aromaten mit größerer Dichte als Wasser wird die Zelle mit einem inversen Extraktionssystem ausgerüstet (Zelle 2), das in der Abb. schematisch dargestellt ist.

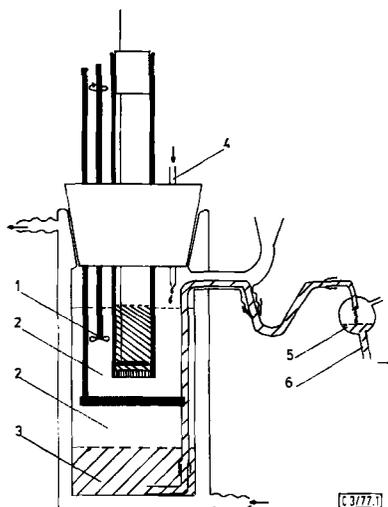


Abb.: Elektrolysezelle 2 mit inversem Extraktionssystem. 1: Rührer; 2: Katalysatorphase mit suspendiertem Aromaten; 3: Mit Produkt angereicherte Aromatenphase; 4: Zulauf des Aromaten; 5: Niveaugefäß zur Regulierung der Ablaufmenge; 6: Ablauf zur Aufarbeitungsstufe

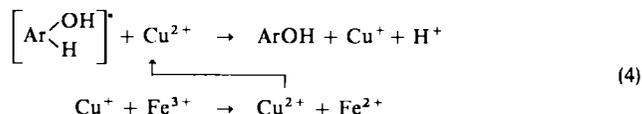
Um die anodische Oxidation von Phenol zu verhindern, werden die Elektrodenräume durch eine Glasfritte getrennt. Anoden- und Kathodenraum werden mit Stickstoff gespült.

2.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die Reaktionstemperatur besitzt, wie bereits bei der Analyse des Mechanismus vorhergesagt, ein Optimum bei 25°C. Höhere Temperaturen begünstigen die durch Eisen(III) katalysierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid, während niedrigere Temperaturen die Wasserlöslichkeit des Aromaten herabsetzen und die Reduktion des Wasserstoffperoxids verlangsamen. Erhöhung der Eisen(II)-Konzentration führt zu einer verkürzten Reaktionszeit, jedoch sinken die Phenolausbeuten aufgrund der beschleunigten Reduktion des Hydroxyl-Radikals ab, wenn 0,03 mol/l überschritten werden. Die Oxidation des

⁶⁾ Lit. ¹⁾, Abb. 1.

Hydroxycyclohexadienyl-Radikals **1** wird gegenüber seiner Dimerisierung bzw. Reduktion durch Zusatz von Kupfer(II)-Salzen begünstigt, da Kupfer(II) gegenüber Kohlenstoff-Radikalen ein besseres Oxidationsmittel ist als Eisen(III)⁷⁾. Die katalytische Reaktionsfolge läßt sich dann wie in Gl. (4) formulieren.



Da Kupfer(II) mit $E_0 = 0.17 \text{ V}$ ein wesentlich negativeres Reduktionspotential als Eisen(III) aufweist, stört es nicht die elektrochemische Regenerierung von Eisen(II).

Bei größeren Umsetzungen ist es notwendig, die wäßrige Katalysatorphase in einem Filterkreislauf von den sich anreichernden Polyhydroxyverbindungen zu reinigen. Andernfalls tritt verstärkte Schaumbildung auf, die die Extraktion der Produkte zunehmend verschlechtert. Nach der Filtration bleibt die Aktivität der Katalysatorphase voll erhalten.

2.4 Allgemeine Versuchsbedingungen

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Befunde wurden folgende allgemeine Elektrolysebedingungen für die elektrokatalytische Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe gewählt: In einer geteilten Zelle (Typ 1 oder 2) werden eine Lösung von 7 mmol Eisen(III)-sulfat und 7 mmol Kupfer(II)-sulfat in 70 ml 0.1 M HClO₄ als Katholyt und eine

Tab. 1. Produkte und Ausbeuten der kontinuierlichen elektrokatalytischen Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe

Aromat	Produkt	MA ^{a)}	SA ^{b)}	Wasserlöslichkeit des Aromaten [g/l]; 25°C	Geschwindigkeitskonst. k_b [l/mol · s] ^{c)}
Benzol	Phenol	64%	180%	1.6 ¹⁰⁾	4.7 · 10 ⁹ 8)
	Biphenyl	0.5%			
Chlorbenzol	Chlorphenol (<i>o</i> : <i>p</i> = 60:40)	18%	57%	0.45 ¹⁰⁾	4.2 · 10 ⁹ 8)
Fluorbenzol	Fluorphenol (<i>o</i> : <i>p</i> = 85:15)	80%	430%	1.5 ¹⁰⁾	4.5 · 10 ⁹ 9)
	Phenol	4%			
Benzonitril	Cyanphenol (<i>o</i> : <i>m</i> : <i>p</i> = 27:18:55)	21%	160%	≈ 3.0 ^{10c)}	2.3 · 10 ⁹ 8)

a) Materialausbeute, bezogen auf eingesetztes Wasserstoffperoxid.

b) Stromausbeute.

c) Geschwindigkeitskonstante der Addition des Hydroxyl-Radikals an den Aromaten.

7) ^{7a)} J. F. Kochi, *Free Radicals*, Vol. 1, S. 628, Wiley, New York, N. Y. 1973. — ^{7b)} Lit. ^{3c)}, S. 364. — ^{7c)} C. Walling und S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4275 (1971).

8) R. W. Matthews und D. F. Sangster, *J. Phys. Chem.* **69**, 1938 (1965), unter Annahme von $k_{\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6} = 1.1 \times 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

9) Errechnet mit $\sigma_p = 0.06$ unter Verwendung der Gleichung $\rho\sigma = -0.41$ $\sigma = \lg[k_b(\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{X})/k_b(\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6)]$; M. Anbar, D. Meyerstein und P. Neta, *J. Phys. Chem.* **70**, 2660 (1966).

10) ^{10a)} P. M. Gross und J. H. Saylor, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1744 (1931). — ^{10b)} P. M. Gross, J. H. Saylor und M. A. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 650 (1933). — ^{10c)} Eigenes Ergebnis.

0,2 M NaClO₄-Lösung in verdünnter Perchlorsäure von pH 1 als Anolyt vorgelegt. Der pH-Wert des Katholyten wird kontrolliert und konstant gehalten. Eine Anfangskonzentration von 0,03 mol/l Eisen(II) wird durch Vorelektrolyse an der Graphitkathode erzeugt. Nach Einstellung eines konstanten Extraktionskreislaufs, des aromatischen Substrats und einem konstanten Stromfluß von 50 mA werden unter Stickstoffatmosphäre 20 mmol 30proz. Wasserstoffperoxid unter potentiometrischer Kontrolle des Arbeitspotentials tropfenweise dem Katholyten zugefügt. Addition eines Tropfens Wasserstoffperoxid-Lösung, entsprechend etwa 0,4 mmol H₂O₂, bewirkt einen Potentialanstieg von etwa 10 mV. Erneute Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgt immer dann, wenn das Arbeitspotential den Ausgangswert wieder erreicht. Nach Beendigung der H₂O₂-Addition extrahiert man noch etwa 30 Minuten, bis sich im ablaufenden Extrakt kein Phenol mehr nachweisen läßt.

2.5 Kontinuierliche elektrokatalytische Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe

Die Produkte und Ausbeuten der kontinuierlichen elektrokatalytischen Hydroxylierung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe mit *Fentons* Reagens sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

2.6 Diskontinuierliche elektrokatalytische Hydroxylierung von Pyridin

Da die Direktoxidation von Heteroaromaten mit *Fentons* Reagens prinzipiell dem gleichen Mechanismus folgen sollte wie die Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, wurde die Methode der elektrokatalytischen Hydroxylierung auf Pyridin angewandt¹¹⁾. Zwar ist die Reaktivität des Hydroxyl-Radikals gegenüber Pyridin um den Faktor 3 geringer als gegenüber Benzol¹²⁾, doch sollte dieser Nachteil durch die unbegrenzte Löslichkeit von Pyridin in der wäßrigen Katalysatorphase aufgewogen werden. Die vollständige Mischbarkeit von Pyridin und der als Produkte erwarteten Hydroxypyridine mit der Katalysatorphase macht jedoch die kontinuierliche Extraktion der oxidationslabilen Primärprodukte unmöglich. Um Sekundärreaktionen weitgehend zu unterdrücken, wird in einem großen Überschuß an Pyridin gearbeitet. Die übrigen Versuchsbedingungen entsprechen den für aromatische Kohlenwasserstoffe angewandten. Die diskontinuierliche elektrokatalytische Hydroxylierung von Pyridin ergab in einer Gesamtausbeute von 5%, bezogen auf eingesetztes Wasserstoffperoxid, 2-, 3- und 4-Hydroxypyridin in einem reproduzierbaren Isomerenverhältnis von 16:70:14. Daneben entstanden in Spuren Dihydroxypyridine. Die Hauptmenge des Rohprodukts machten nicht identifizierbare Polyhydroxyverbindungen aus. Pyridin-*N*-oxid konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

3. Diskussion

Die kontinuierliche elektrokatalytische Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit *Fentons* Reagens führt unter Einhaltung spezifischer Reaktionsbedingungen zu präparativ wertvollen Ergebnissen. So konnte bei der Hydroxylierung von Benzol

¹¹⁾ Frühere Versuche der Direktoxidation von Pyridin mit *Fentons* Reagens führten nicht zum Erfolg: C. Neuberger, *Biochem. Z.* **20**, 527 (1909).

¹²⁾ Ermittelt durch Radiolyse: L. G. Shevchuk, V. S. Zhikarev und N. A. Vysotskaya, *J. Org. Chem. USSR* **5**, 1606 (1969).

gegenüber bisherigen präparativen Versuchen^{13, 14)} eine Steigerung der Phenolausbeute um den Faktor 7 erzielt werden. Das auf herkömmlichem Wege nur schwer zugängliche 2-Fluorphenol wurde in 80% Ausbeute erhalten.

Gute Ausbeuten sind immer dann zu erwarten, wenn die Wasserlöslichkeit des Aromaten mindestens etwa 1.4 g/l bei 25°C beträgt und die Geschwindigkeitskonstante k_b der Addition des Hydroxyl-Radikals an den Aromaten größer als etwa $4 \cdot 10^9$ l/mol · s ist. Die hohe Ausbeute an Fluorphenol zeigt den Einfluß, den zusätzlich ein günstiger Verteilungskoeffizient des Produkts zwischen Wasser und organischem Substrat ausübt¹⁵⁾. Zusätze von Co-Lösungsmitteln wie Aceton, Essigsäure und *tert*-Butylalkohol zur Steigerung der Wasserlöslichkeit der Aromaten bewirken eine Verlangsamung der Reduktion von Wasserstoffperoxid durch Eisen(II) und somit eine Ausbeuteverringering.

Die Ausbeuten bei der Hydroxylierung von Benzonitril fielen geringer aus als erwartet. Der Grund dafür ist nicht bekannt, doch war zu beobachten, daß besonders 2-Cyanphenol und in geringerem Maße 3-Cyanphenol nicht vollständig zurückgewonnen werden können, wenn gleiche Mengen der isomeren Cyanphenole den Versuchsbedingungen und der Aufarbeitungsmethode unterworfen werden.

Die diskontinuierliche elektrokatalytische Hydroxylierung von Pyridin führt aufgrund der höheren Elektronendichte in der *meta*-Position bevorzugt zu 3-Hydroxypyridin neben geringen Mengen an den 2- und 4-Isomeren. Die geringe Gesamtausbeute von 5% macht deutlich, daß die direkte Hydroxylierung von Aromaten immer dann zu präparativ nicht nutzbaren Ergebnissen führt, wenn es nicht gelingt, durch kontinuierliche Extraktion die Produkte der Weiteroxidation zu entziehen. Selbst ein 12facher Überschuß an Pyridin kann den oxidativen Abbau der Primärprodukte nicht verhindern. Das wird daran deutlich, daß 85% des Rohprodukts aus hochmolekularen Oxidationsprodukten bestand.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die großzügige Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen und die Gewährung eines Liebig-Stipendiums an E. Steckhan herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

SA = Stromausbeute, MA = Materialausbeute s. Fußnote^{a, b)} zu Tab. 1.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 177; Massenspektren: MAT 111 der Fa. Varian; ¹H-NMR-Spektren: Varian Geräte A 56-60 und HA 100 (δ -Werte, TMS innerer Standard); Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch der Fa. Reichert.

Die *gaschromatographischen Analysen* wurden mit dem Varian Gaschromatographen 1440 ausgeführt. Folgende GC-Säulen aus Glas wurden verwendet: S1: \varnothing 2 mm, Länge 0.5 m; Tenax (Serva International); S2: \varnothing 2 mm, Länge 1.7 m; 4% SE 30/Chromosorb W AWDCMS, 100/120 mesh; S3: \varnothing 2 mm, Länge 2.0 m; 8% SE 30/Chromosorb W AWDCMS, 100/120 mesh. Die Registrierung der Gaschromatogramme erfolgte mit dem Schreiber BD 8 der Fa. Kipp & Zonen, gekoppelt mit einem Integrator, Typ Autolab Minigrator, der Fa. Spectra Physics.

¹³⁾ C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 2015 (1900).

¹⁴⁾ J. R. L. Smith und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. 1963, 2879.

¹⁵⁾ Y. I. Korenman und T. V. Makarova, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 47, 1624 (1974) [C. A. 82, 8093w (1975)].

Präparative gaschromatographische Trennungen wurden an dem Gerät 940 der Fa. Varian, ausgerüstet mit Glassplitter und FID, auf einer GC-Glassäule S4 ausgeführt. S4: \varnothing 6 mm, Länge 4.0 m; 20% SE 30/Chromosorb W, 45/60 mesh.

Zur präparativen Elektrolyse diente eine in zwei Modifikationen verwendete Zelle vom Typ einer Becherglasmantelzelle¹⁶⁾ (Zelle 1: für leichtere Aromaten; Zelle 2: für schwerere Aromaten) mit einem Fassungsvermögen von 150 ml. Der durch einen Glaszylinder und eine G3-Fritte abgetrennte Anodenraum faßte 30 ml. Als Stromquellen dienten in galvanostatischer Arbeitsweise geschaltete Potentiostaten der Fa. Princeton Applied Research, Modell 173, und der Fa. Bank, Modell Wenking PCA 72L. Zur Messung des Kathodenpotentials wurde ein hochohmiges Digitalvoltmeter Typ 8100 der Fa. Fluka benutzt. Die scheibenförmige Kathode bestand aus 5 mm starkem Graphit der Qualität P 127 der Fa. Sigr-Elektrographit-GmbH mit einer aktiven Oberfläche von 12 cm². Als Anode diente 0.05 mm starkes Platinblech mit einer Oberfläche von 5 cm². Die Zelle wurde mit Hilfe eines Umlaufbad-Thermostaten vom Typ R 22 der Fa. Gebr. Haake thermostatisiert.

Alle Lösungsmittel und Substrate wurden destillativ gereinigt. Nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Reagenzien wurden nach üblichen Methoden auf ihre Konzentration untersucht¹⁷⁾.

Die kontinuierliche Abtrennung der Produkte und Aufarbeitung der Ansätze erfolgte in zwei Varianten. Variante 1: Das aus der Zelle abfließende, mit dem Produkt angereicherte Substrat wird abdestilliert und dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt. Am Ende der Umsetzung werden die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und gaschromatographisch analysiert. Variante 2: Die aus der Zelle abfließende, mit Produkt angereicherte organische Phase wird durch eine mit 1 N NaOH und eine mit 1 N H₂SO₄ gefüllte Waschflasche geleitet und anschließend mit einer Schlauchpumpe (Typ Multifix Mini-Z, der Fa. A. Schwinherr) dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt. Am Ende der Umsetzung wird die organische Phase dreimal mit 20 ml 0.1 N NaOH ausgeschüttelt. Die vereinigten NaOH-Extrakte werden angesäuert und mit Ether perfoliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Variante 1.

Die Isolierung der Phenole, durchgeführt bei den Benzol- und Fluorbenzol-Versuchen, durch Extrahieren der organischen Phase mit Natronlauge, anschließendes Ansäuern und Ausschütteln mit Ether ergab nach Abdampfen des Ethers und Sublimation der Phenole nur geringfügig geringere Ausbeuten als die gaschromatographisch bestimmten.

2. Optimierung der Reaktionsbedingungen am Beispiel Benzol

Eine Lösung der Metallsalze (Mengenangaben siehe Tab. 2) in 70 ml Wasser und 1.17 g (7.0 mmol) 60proz. Perchlorsäure wurde im Kathodenraum (Zelle 1) vorgelegt. Der Anodenraum enthielt eine wäßrige Lösung von Perchlorsäure (0.1 M) und Natriumperchlorat (0.2 M). Die Destillationsblase des Extraktionskreislaufs wurde mit 500 ml Benzol gefüllt. Nach Einstellung eines konstanten Benzolkreislaufs von 8 ml/min wurde die gewünschte Anfangskonzentration an Eisen(II) durch Vorelektrolyse erzeugt. Bei konstantem Stromfluß von 50 mA fügte man 2.55 g (20.4 mmol) 30proz. H₂O₂-Lösung tropfenweise immer dann zu, wenn das Kathodenpotential den Ausgangswert erreicht hatte. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend Variante 1.

¹⁶⁾ Ausführliche Beschreibung siehe S. 3564 und Abb.

¹⁷⁾ Die verwendete H₂O₂-Lösung enthielt 27.6 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid. Die iodometrische Bestimmung erfolgte nach: G. Jander, K. F. Jahr und H. Knoll, Maßanalyse, Sammlung Göschen, Bd. 8221, Walter de Gruyter, Berlin 1973. Der Eisengehalt des verwendeten Fe₂(SO₄)₃ · H₂O wurde gravimetrisch nach Urotropinfällung als Fe₂O₃ bestimmt. Es ergab sich die Summenformel Fe₂(SO₄)₃ · 6.4H₂O, nach: G. Jander und E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 8. Aufl., S. 233, S. Hirzel Verlag, Saarbrücken 1969.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Versuche zur Optimierung der Hydroxylierung von Benzol

Versuch Nr.	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Katalysatorphase, Einwaagen ^{a)} FeSO ₄	CuSO ₄	Vor- elektrolyse [As(mF ²)]	Temp. [°C]	Strom- verbrauch [As]	Phenol	Ausbeute ^{b)} [% (g; mmol)]
1	3.6 (7)	—	—	67 (0.7)	19	480	29 (0.56; 6.0)	0.4 (0.012; 0.08)
2	3.6 (7)	—	—	67 (0.7)	25	630	47 (0.90; 9.6)	0.5 (0.016; 0.10)
3	3.6 (7)	—	—	67 (0.7)	32	700	42 (0.80; 8.5)	0.8 (0.026; 0.17)
4	3.6 (7)	—	—	201 (2.1)	25	650	49 (0.94; 10.0)	1.8 (0.056; 0.36)
5	1.8 (3.5)	—	1.75 (7)	201 (2.1)	25	690	64 (1.22; 13.0)	0.5 (0.015; 0.10)
6	—	0.58 (2.1)	—	—	25	630	60 (1.14; 12.2)	0.9 (0.028; 0.18)

^{a)} Kristallwassergehalt: Eisen(II)-sulfat = 6.4 mol^{1/2}; Eisen(II)-sulfat = 7 mol; Kupfer(II)-sulfat = 5 mol.

^{b)} Ausbeute, bezogen auf Wasserstoffperoxid-Verbrauch.

Tab. 3. Ergebnisse der elektrokatalytischen Hydroxylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Substrat	Zellen- typ	Aufar- beitungs- variante	Strom- verbrauch [As]	Produkt	Ausbeute [% (g; mmol)]	Isomeren- verhältnis (o : m : p)
Benzol	1	1	690	Phenol	64 (1.22; 13.0)	
				Biphenyl	0.5 (0.015; 0.10)	
Chlorbenzol	2	1	480	Chlorphenol	18 (0.47; 3.66)	(60:0:40)
Chlorbenzol ^{a)}	2	1	430	Chlorphenol	12 (0.31; 2.39)	(57:0:43)
Fluorbenzol ^{b)}	1	1	430	Fluorphenol	80 (1.83; 16.3)	(85:0:15)
				Phenol	4 (0.06; 0.64)	
Benzonitril ^{b)}	1	2	375	Cyanphenol	21 (0.49; 4.12)	(27:18:55)

^{a)} 5 ml *tert*-Butylalkohol als Co-Lösungsmittel.

^{b)} Wäßrige Phase 0.1 M an Na₂SO₄ zur Erhöhung der Dichte.

Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die quantitative Bestimmung der Produkte erfolgte gaschromatographisch auf Säule S1 (70–280°C, 10°/min) mit *n*-Tetradecan als innerem Standard. Die analytischen Daten aller Produkte stimmen überein mit denen authent. Proben.

Phenol (5): MS (80 eV): $m/e = 94$ (100%, M^+), 66 (45%, $C_5H_6^+$), 65 (29%, $C_5H_5^+$), 55 (11%, $C_3H_3O^+$), 40 (16%, $C_3H_4^+$), 39 (26%, $C_3H_3^+$). – GC: Säule S1 (70–280°C, 10°/min, 7.8 ml/min), $R_t = 670$ s¹⁸⁾; Säule S2 (50–250°C, 6°/min, 20 ml/min), $R_t = 250$ s.

Biphenyl (4): MS (80 eV): $m/e = 154$ (100%, M^+), 153 (50%, $M^+ - 1$), 152 (30%, $M^+ - 2$), 151 (11%, $M^+ - 3$), 77 (11%, $C_6H_7^+$, M^{2+}), 76 (35%, $C_6H_4^+$), 64 (10%, $C_5H_4^+$), 51 (10%, $C_4H_3^+$). – GC: Säule S1 (70–280°C, 10°/min, 7.8 ml/min), $R_t = 1010$ s; Säule S2 (50–250°C, 6°/min, 20 ml/min), $R_t = 820$ s.

3. Hydroxylierung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe

Arbeitsvorschrift und Ansätze sind analog zu 2., Versuch 5 (Tab. 2). Zellentyp, Aufarbeitungsweise und Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

MS- und GC-Daten, mit Ausnahme von 2-Fluorphenol, übereinstimmend mit authent. Proben.

2-Chlorphenol: MS (80 eV): $m/e = 128/130$ (100%, M^+), 100/102 (12%, $M^+ - CO$), 99/101 (6%, $M^+ - CHO$), 92 (25%, $M^+ - HCl$), 65 (22%, $C_5H_5^+$), 64 (66%, $C_5H_4^+$), 63 (27%, $C_5H_3^+$), 39 (9%, $C_3H_3^+$). – GC: Säule S1 (100–260°C, 6°/min, 7.8 ml/min), $R_t = 750$ s; Säule S2 (50 bis 250°C, 6°/min, 20 ml/min), $R_t = 270$ s.

4-Chlorphenol: MS (80 eV): $m/e = 128/130$ (100%, M^+), 100/102 (12%, $M^+ - CO$), 99/101 (6%, $M^+ - CHO$), 92 (5%, $M^+ - HCl$), 65 (32%, $C_5H_5^+$), 64 (18%, $C_5H_4^+$), 63 (11%, $C_5H_3^+$), 39 (11%, $C_3H_3^+$). – GC: Säule S1 (100–280°C, 6°/min, 7.8 ml/min), $R_t = 1020$ s; Säule S2 (50 bis 250°C, 6°/min, 20 ml/min), $R_t = 580$ s.

4-Fluorphenol: MS (80 eV): $m/e = 112$ (100%, M^+), 84 (16%, $M^+ - CO$), 83 (25%, $M^+ - CHO$), 64 (12%, $C_5H_4^+$), 63 (7%, $C_5H_3^+$), 57 (12%, $C_3H_2F^+$), 56 (7%, $C_3H_4O^+$). – GC: Säule S1 (70 bis 250°C, 6°/min, 15 ml/min), $R_t = 1060$ s; Säule S2 (50–250°C, 6°/min, 20 ml/min), $R_t = 270$ s.

Die Destillation des Rohprodukts des Fluorbenzolversuchs ergab 1.1 g 2-Fluorphenol (Sdp. 140–160°C/760 Torr), das durch präparative Gaschromatographie (Säule S4, 100°C) gereinigt wurde. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.0$ – 6.8 (4H, m), 5.5 (1H, d, $J = 5$ Hz¹⁹⁾). – IR (Film): 3500 bis 3100 (OH), 1600, 1500 (C–C), 1260, 1190 (C–O), 1100 (C–F), 1030 (C–C), 800, 840 (C–H), 760, 750 cm⁻¹ (C–H)²⁰⁾. – MS (80 eV): $m/e = 112$ (100%, M^+), 92 (35%, $M^+ - HF$), 83 (12%, $M^+ - CHO$), 64 (62%, $C_5H_4^+$), 63 (21%, $C_5H_3^+$), 57 (10%, $C_3H_2F^+$), 56 (9%, $C_3H_4O^+$).

2-Cyanphenol: MS (80 eV): $m/e = 119$ (100%, M^+), 91 (93%, $M^+ - CO$), 64 (48%, $C_5H_4^+$), 63 (33%, $C_5H_3^+$). – GC: Säule S1 (70–280°C, 10°/min, 8 ml/min), $R_t = 860$ s.

3-Cyanphenol: MS (80 eV): $m/e = 119$ (100%, M^+), 91 (43%, $M^+ - CO$), 64 (46%, $C_5H_4^+$), 63 (27%, $C_5H_3^+$). – GC: Säule S1 (70–280°C, 10°/min, 8 ml/min), $R_t = 1000$ s.

4-Cyanphenol: MS (80 eV): $m/e = 119$ (100%, M^+), 91 (28%, $M^+ - CO$), 64 (30%, $C_5H_4^+$), 63 (10%, $C_5H_3^+$). – GC: Säule S1 (70–280°C, 10°/min, 8 ml/min), $R_t = 1070$ s.

¹⁸⁾ R_t = Retentionszeit.

¹⁹⁾ ^{19a)} H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 352, G. Thieme, Stuttgart 1973. – ^{19b)} Ch. J. Pouchert und J. R. Campell, Aldrich Library of NMR-Spectra, Vol. IV, S. 111A, Aldrich Chemical Comp., Milwaukee 1974.

²⁰⁾ Ch. J. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, S. 4878, Aldrich Chemical Comp., Milwaukee 1970.

Die quantitative Bestimmung der Produkte erfolgte gaschromatographisch auf Säule S1 (100–260 °C, 6°/min) mit *n*-Hexadecan (Chlorphenole) und *n*-Pentadecan (Fluorphenole) als innerem Standard bzw. durch Zusatz von authent. Substanz (Cyanphenole).

4. Hydroxylierung von Pyridin

Eine Lösung von 2.35 g (10 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1.8 g (7.0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$ und 0.80 g (3.0 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sowie 20.3 g (0.25 mol) Pyridin in 75 ml Wasser wurde mit konz. H_2SO_4 bis pH 1.0 angesäuert und im Kathodenraum von Zelle 1 (jedoch ohne Extraktionskreislauf) vorgelegt. Als Anolyt wurde 0.5 M Na_2SO_4 von pH 1.0 verwendet. Die Zugabe von 2.5 g (20 mmol) 30proz. H_2O_2 -Lösung erfolgte in der üblichen Weise bei 25 °C.

Zur Aufarbeitung wurde der Katholyt mit 10 N KOH neutralisiert, Wasser und überschüssiges Pyridin abdestilliert und der zurückbleibende Salzkuchen mit Isopropylalkohol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Der Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Die quantitative Bestimmung der Hydroxypyridine ergab nach Silylierung mit MSTFA²¹⁾ gaschromatographisch auf Säule S3 (50–250 °C, 8°/min) mit *n*-Hexadecan als innerem Standard 95 mg (1.0 mmol, 5%) Hydroxypyridine im Verhältnis 16:70:14 = 2-:3-:4-Hydroxypyridin.

Analytische Daten identisch mit authent. Proben.

2-Hydroxypyridin: DC: F 254/366-Kieselgel-Folien (Woelm, Eschwege), Methanol/Petrolether (5:1), $R_F = 0.61$. – GC (nach Silylierung mit MSTFA): Säule S3 (50–250 °C, 8°/min, 18 ml/min), $R_t = 480$ s. – MS (80 eV) des Trimethylsilyl ethers: $m/e = 167$ (12%, M^+), 152 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 150 (kleiner 1%), 134 (kleiner 1%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 122 (7%), 78 (10%, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$).

3-Hydroxypyridin: DC: F 254/366-Kieselgel-Folien, Methanol/Petrolether (5:1), $R_F = 0.64$. – GC (nach Silylierung mit MSTFA): Säule S3 (50–250 °C, 8°/min, 18 ml/min), $R_t = 600$ s. – MS (80 eV) des Trimethylsilyl ethers: $m/e = 167$ (29%, M^+), 152 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 150 (10%), 134 (kleiner 1%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 122 (4%), 78 (5%, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$).

4-Hydroxypyridin: DC: F 254/366-Kieselgel-Folien, Methanol/Petrolether (5:1), $R_F = 0.50$. – GC (nach Silylierung mit MSTFA): Säule S3 (50–250 °C, 8°/min, 18 ml/min), $R_t = 630$ s. – MS (80 eV) des Trimethylsilyl ethers: $m/e = 167$ (23%, M^+), 152 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 150 (kleiner 1%), 134 (7%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 122 (kleiner 1%), 78 (3%, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$).

²¹⁾ MSTFA = *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid.