

Fritz Beck

Elektroorganische Chemie

**Grundlagen
und Anwendungen**



Inhaltsverzeichnis

Vorwort	VII
Liste der häufigsten Symbole und Abkürzungen	XV
1. Allgemeine Gesichtspunkte	1
1.1. Elektronentransfer bei organischen Reaktionen	1
1.2. Historische Entwicklung	3
1.3. Das Schichtenmodell an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt	7
1.3.1. Einleitung	7
1.3.2. Elektrodenseitige Diffusionsschichten	9
1.3.3. Deckschichten	9
1.3.4. Adsorbatschichten	9
1.3.5. Die starre und die diffuse Doppelschicht	13
1.3.6. Die Reaktionsschicht	15
1.3.7. Die Diffusionsschicht	17
1.3.8. Die Strömungsschicht	18
1.4. Mechanistische Betrachtungen	19
1.4.1. Einleitung	19
1.4.2. Kinetische Behandlung der Durchtrittsreaktion	19
1.4.3. Quantenmechanische Behandlung der Durchtrittsreaktion	21
1.4.4. Folgereaktionen	25
1.4.5. Chemismus der Radikationen	27
1.4.6. Reaktive Zwischenstufen (außer Radikationen)	32
1.5. Technologische Vorteile elektroorganischer Synthesen	33
1.5.1. Vermeidung von Koproducten	33
1.5.2. Milde Reaktionsbedingungen bei der Elektrosynthese	35
1.5.3. Steuer- und Regelbarkeit einer Elektrolyse	36
1.6. Präparative Vorteile elektroorganischer Synthesen	37
1.6.1. Neue Produkte und Verfahren via Radikationen	37
1.6.2. Selektivität durch Adsorption	38
1.6.3. Selektivität durch spezielle Aktivitätsverhältnisse in der Doppelschicht	41
1.6.4. Elektrokatalyse	43
1.6.5. Selektivität durch spezielle Aktivitätsverhältnisse in der Diffusionsschicht	43
1.6.6. Stereochemische Effekte	45
1.6.7. Aufarbeitungsfragen	49
1.7. Bedarf an Elektroenergie	50
1.8. Argumente gegen die direkte organische Elektrosynthese?	52
1.9. Indirekte Elektrosynthesen	53
Literatur zu Kapitel 1	53
2. Elektrochemische Grundlagen	59
2.1. Einleitung	59
2.2. Faradaysches Gesetz	59
2.3. Ohmsches Gesetz	60
2.4. U-c-Beziehungen	63
2.4.1. Nernstsche Gleichung	63
2.4.2. Zusammenhänge zwischen Gleichgewichtspotential und energetischen Molekülparametern	63
2.5. U-j-Beziehungen	66
2.5.1. Zusammenspiel Transportprozeß/Elektrodenprozeß	66
2.5.2. Die stationäre Stromspannungs-Kurve	67
2.5.3. Voltammetrie an der Quecksilbertropfelektrode	70
2.5.4. Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode	73

XII *Inhaltsverzeichnis*

2.6.	j-c-Beziehungen	76
2.6.1.	Diffusionsgrenzströme	76
2.6.2.	Elektrochemische Reaktionsordnungen	77
2.7.	j-t-Beziehungen	78
2.7.1.	Potentiostatischer Einschaltvorgang	78
2.7.2.	Elektrolyse bei konstantem Potential	79
2.7.3.	Cyclische Voltammetrie	80
2.7.4.	Wechselstrommethoden	85
2. 8.	U-t-Beziehungen	86
2.8.1.	Galvanostatischer Einschaltvorgang	86
2.8.2.	Elektrolyse bei konstanter Stromdichte	88
2.9.	c-t-Beziehungen	89
2.10.	Untersuchungsmethoden für reaktive Zwischenprodukte	91
	Literatur zu Kapitel 2	91
3.	Elektrochemische Technik	93
3.1.	Einleitung	93
3.2.	Elektroden	93
3.2.1.	Vorbemerkung	93
3.2.2.	Metallkathoden	94
3.2.3.	Metallanoden	97
3.2.4.	Oxid-Metall-Verbundanoden	98
3.2.5.	Graphitelektroden	101
3.2.6.	Halbleiterelektroden	102
3.2.7.	Bezugselektroden.	103
3. 3.	Das Lösungsmittel-Elektrolyt-System.	104
3.3.1.	Vorbemerkung	104
3.3.2.	Lösungsmittel	105
3.3.3.	Zusatzelektrolyte	108
3.4.	Diaphragmen	110
3.4.1.	Poröse Diaphragmen	110
3.4.2.	Ionenaustauschermembranen	111
3.5.	Zellen.	116
3.5.1.	Allgemeines	116
3.5.2.	Geteilte Zellen	117
3.5.3.	Ungeteilte Zellen	120
3.5.4.	Raum-Zeit-Ausbeute, optimale Stromdichte der Zelle	126
3.5.5.	Konvektion	128
3.5.6.	Regenerierung der Elektrodenoberfläche	130
3.5.7.	Umsetzung von Gasen	130
3.6.	Meßtechnik	131
	Literatur zu Kapitel 3	133
4.	Synthesemöglichkeiten	139
4.1.	Vorbemerkungen	139
4.2.	Kathodische Hydrierung von Mehrfachbindungen	142
4.2.1.	Einleitung	142
4.2.2.	Kathodische Hydrierung der C=C-Doppelbindungen	143
4.2.2.1.	Isolierte C=C-Doppelbindungen	143
4.2.2.2.	Aktivierte C=C-Doppelbindungen	144
4.2.2.3.	Aromatische Kohlenwasserstoffe	148
4.2.3.	Kathodische Hydrierung der C≡C-Dreifachbindungen	151
4.2.4.	Kathodische Hydrierung von Carbonylfunktionen	152

4.2.4.1.	Einleitung	152
4.2.4.2.	Aldehyde	152
4.2.4.3.	Ketone	153
4.2.4.4.	Dicarbonylverbindungen	156
4.2.4.5.	Chinone	157
4.2.5.	Kathodische Hydrierung von Carbonsäuren und ihren Derivaten	157
4.2.5.1.	Carbonsäuren	157
4.2.5.2.	Säureamide	159
4.2.5.3.	Imide	161
4.2.5.4.	Ester	161
4.2.5.5.	Kohlendioxid	162
4.2.6.	Kathodische Hydrierung der C=N-Doppelbindung	163
4.2.6.1.	Ketimine, Schiffsche Basen	163
4.2.6.2.	Oxime	164
4.2.6.3.	Hydrazone, Semicarbazone	166
4.2.6.4.	Azaaromaten	166
4.2.7.	Kathodische Hydrierung der C≡N-Dreifachbindung	168
4.2.8.	Kathodische Hydrierung der N=O-Doppelbindung	169
4.2.8.1.	Aromatische Nitroverbindungen	169
4.2.8.2.	Aliphatische Nitroverbindungen	174
4.2.8.3.	N-Nitroso- und N-Nitroverbindungen	175
4.2.9.	Kathodische Hydrierung weiterer Mehrfachbindungen	176
4.3.	Kathodische Spaltung von Einfachbindungen	177
4.3.1.	Einleitung	177
4.3.2.	Kathodische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung	178
4.3.3.	Kathodische Spaltung von Oniumionen	181
4.3.4.	Kathodische Spaltung weiterer C-Y-Einfachbindungen	183
4.3.5.	Kathodische Spaltung von Einfachbindungen ohne Kohlenstoffatom	186
4.4.	Anodische Oxidation	187
4.4.1.	Einleitung	187
4.4.2.	Anodische Oxidation von Kohlenwasserstoffen	189
4.4.2.1.	Gesättigte Kohlenwasserstoffe	189
4.4.2.2.	Olefinische Kohlenwasserstoffe	191
4.4.2.3.	Aromatische Kohlenwasserstoffe	195
4.4.3.	Alkohole und Phenole	196
4.4.4.	Aldehyde und Ketone	200
4.4.5.	Carbonsäuren	201
4.4.6.	Amine, Amide und andere organische Stickstoffverbindungen	204
4.4.7.	Organische Schwefelverbindungen	206
4.4.8.	Sonstiges	208
4.5.	Anodische Spaltung von Einfachbindungen	208
4.6.	Kathodische Kupplung	210
4.6.1.	Einleitung	210
4.6.2.	Aktivierte Olefine	211
4.6.3.	α-β-ungesättigte Carbonylverbindungen	216
4.6.4.	Ketone und Aldehyde	217
4.6.5.	Organische Stickstoffverbindungen	220
4.6.6.	Halogenverbindungen	222
4.6.7.	Gemischte Kupplung	222
4.6.8.	Gekreuzte Kupplung	224
4.6.9.	Kationen	226
4.7.	Anodische Kolbe-Kondensation	226
4.7.1.	Allgemeines	226
4.7.2.	Monocarbonsäuren	231

XIV Inhaltsverzeichnis

4.7.3.	Halbester von Dicarbonsäuren	233
4.7.4.	Additive Kondensation mit Dienen und Olefinen	236
4.7.5.	Gemischte Kolbe-Kondensation	237
4.8.	Anodische Kupplung	239
4.8.1.	Einleitung	239
4.8.2.	Aliphatische Verbindungen mit aktivierten C—H-Bindungen	239
4.8.3.	Aromatische Verbindungen	240
4.8.4.	Olefine und Diene	241
4.8.5.	Weitere anodische Kupplungen	243
4.8.6.	Additive Kupplung mit Olefinen	244
4.9.	Elektrochemische Substitution	245
4.9.1.	Einleitung	245
4.9.2.	Einführung von sauerstoffhaltigen Substituenten	247
4.9.2.1.	Anodische Methoxylierung	247
4.9.2.2.	Anodische Acetoxylierung	249
4.9.2.3.	Elektrochemische Carboxylierung, Sulfonierung und Peroxidation	253
4.9.3.	Einführung von stickstoffhaltigen Substituenten	255
4.9.4.	Anodische Halogenierung	257
4.9.4.1.	Elektrofluorierung	257
4.9.4.2.	Anodische Chlorierung	261
4.9.4.3.	Anodische Bromierung und Jodierung	262
4.9.5.	Elektrochemische Alkylierung und Arylierung	263
4.10.	Elektrochemische Cyclisierung	264
4.11.	Elektrochemische Polymerisation	270
4.12.	Elektrosynthese von Metallorganen	276
	Literatur zu Kapitel 4	283
5.	Nichtpräparative Aspekte	307
5.1.	Vorbemerkung	307
5.2.	Erzeugung und Speicherung von Elektroenergie	308
5.2.1.	Einleitung	308
5.2.2.	Brennstoffzellen	310
5.2.3.	Primärzellen	314
5.2.4.	Sekundärzellen (Akkumulatoren)	318
5.2.5.	Organische Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffkathode	323
5.3.	Elektrochemische Oberflächentechnik	325
5.3.1.	Einleitung	325
5.3.2.	Elektrotauchlackierung	325
5.3.3.	Filmbildung durch Elektropolymerisation	328
5.3.4.	Korrosionsinhibitoren	330
5.3.5.	Glanzbildner in der Galvanotechnik	333
5.3.6.	Anorganische Deckschichten	337
5.3.7.	Elektrochemisches Fräsen und Kleben	339
5.4.	Elektrochemische Reinigung und Stofftrennung	340
5.4.1.	Einleitung	340
5.4.2.	Reinigung durch Elektrolyse	341
5.4.3.	Abwasserreinigung	342
5.4.4.	Elektrodialyse	343
	Literatur zu Kapitel 5	348
	Anhang: Monographien und Übersichtsartikel auf dem Gebiet der organischen Elektrosynthese	353
	Autorenregister	356
	Sachregister	368