

Elektroorganische Synthese

Besonders nachhaltig, weil keine Reagenzabfälle

Die Nutzung von elektrischem Strom in der organischen Synthese ist eine im akademischen Bereich kaum genutzte Methode, obwohl diese wegen der Vermeidung von Reagenzabfällen besonders nachhaltig ist. Deshalb ist eine technische Nutzung derartiger Prozesse und Reaktionsführungen von besonderem Interesse. Mithilfe neuer elektrochemischer Konzepte, aber auch innovativen Elektrodenmaterialien, lassen sich elektroorganische Synthesen nutzen, welche man bislang für nicht realisierbar hielt.

Bei elektrochemischen Methoden denken die meisten Chemiker an Energiespeicher und Elektroanalytik. Die stoffliche Nutzung von Strom wird oft mit der Herstellung von Chlor sowie unedlen Metallen wie Natrium und Aluminium assoziiert. Zwar sind die genannten Prozesse mengenmäßig dominant, allerdings wird Strom auch für Umsetzung von organischen Produkten im großtechnischen Maßstab genutzt. Das industrielle Interesse an solchen Prozessen besteht in der Tatsache, dass der fließende Strom das Reagenz darstellt. Reagenzien, die entweder als Oxidations- oder Reduktionsmittel dienen, werden nicht oder nur in weit unterstöchiometrischer Menge benötigt. Damit kann idealerweise der Reagenzabfall ganz vermieden oder drastisch reduziert werden.

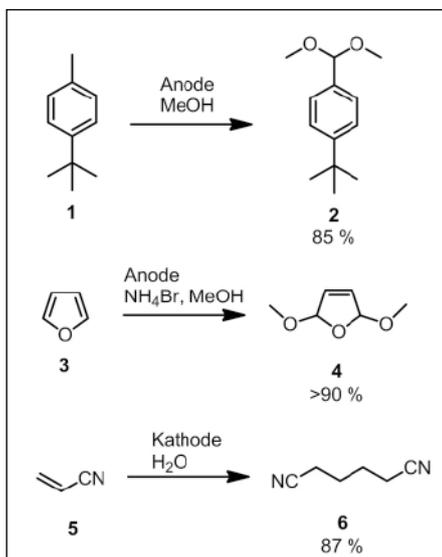


Abb. 1: Industrielle elektroorganische Umsetzungen



Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel,
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

An dieser Stelle soll natürlich nicht verschwiegen werden, dass ein Elektrolyt benötigt wird, der aus Lösungsmittel und Leitsalz besteht. Letzteres erzeugt nur unwesentlich höhere Kosten als das Reaktionsmedium bei der konventionellen Synthese. Da in Zukunft aufgrund der wachsenden Menge an elektrischem Strom aus regenerativen Quellen in gewissen Zeiten ein Überfluss vorhanden sein wird, könnte die elektroorganische Synthese eine Schlüsselposition einnehmen, weil derartige elektrochemische Zellen Lastwechsel in gewissen Bereichen tolerieren und sich durch Reduktion energetisch wertvolle Bindungen aufbauen lassen. Neben Wasserstoff als Energieträger wird vor allem die Reduktion von Kohlendioxid zu Methanol in das Zentrum des Interesses rücken, da dieses als leicht speicher- und transportierbarer Energieträger für Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen dienen kann.

Technische Elektroorganik

Eine Vielzahl von gängigen Chemikalien basiert in der Herstellung direkt oder indirekt auf elektrochemischen Prozessen. Zum Beispiel wären viele perfluorierte Verbindungen sehr viel teurer, wenn diese nicht *via* elektrochemischer Fluorie-

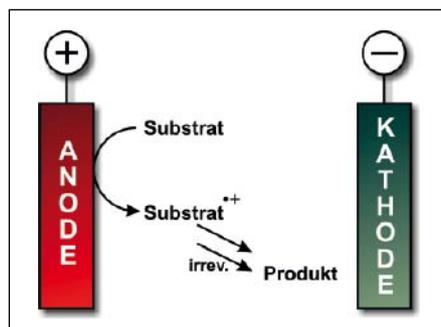


Abb. 2: Konzept für Elektrosynthese in ungeteilter Zelle



Abb. 3: Ungeteilte Becherglazelle

rung hergestellt würden [1]. Die größten elektroorganischen Umsetzungen werden im Bereich von mehreren 10.000 t/a durchgeführt (Abb. 1). Als anodische Umsetzungen sind sowohl der BASF-Prozess zum geschützten 4-*tert*-Butylbenzaldehyd (2) als auch die elektrochemische Methoxylierung von Furanen (3) zu nennen. 2 dient als Grundchemikalie, um einen wichtigen Maiglöckchen-Duft für Waschmittel zu synthetisieren, wohingegen 4 die Ausgangsverbindung für eine Reihe von Heterozyklen darstellt. Als leuchtendes Beispiel für kathodische Prozesse soll auf den Baizer-Prozess verwiesen werden, bei dem aus Acrylnitril (5) durch Hydrodimerisierung das Adipodinitril (6) an der Kathode generiert werden kann.

Elektrosynthese im Labormaßstab

Die Nutzung von Strom als Reagenz ist im organisch-chemischen Labor weit weniger verbreitet, da zum einen wenig Erfahrung existiert und zum anderen häufig das Vorurteil vorherrscht, dass für Elektrochemie eine komplexe Ausstattung notwendig ist. Um eine elektrochemische Umsetzung möglichst einfach zu gestalten, wird, ähnlich wie bei der technischen Realisierung, nicht bei konstanter Spannung (potentiostatisch) elektrolisiert, sondern bei konstantem Strom (galva-

Keywords:

Elektrosynthese, Elektrochemie,
Synthesemethoden





Reaktion nachzuschalten (Abb. 2). Das vermeidet eine Rückreaktion an der Gegenelektrode, und die gesamte Elektrolyse kann in einer ungeteilten Zelle durchgeführt werden. Im einfachsten Falle ist diese eine Becherglaszelle (Abb. 3), die mit einer einfachen Gleichstromquelle aus dem Elektronikfachgeschäft betrieben werden kann. Der galvanostatische Betrieb hat den Vorteil, dass dem ansteigenden Innenwiderstand der Zelle und der Abnahme der Substratkonzentration Rechnung getragen wird. Typische universelle Elektrodenmaterialien sind Graphit, Glaskohlenstoff aber auch Platin. Für kathodische Umsetzungen werden häufig noch Blei oder Quecksilber eingesetzt, um eine ungewünschte Wasserstoffentwicklung zu vermeiden.

Moderne Elektrosyntheseentwicklung

Um schnell und zielgerichtet geeignete Elektrolysebedingungen zu ermitteln, können mehrere Elektrolysen parallel ausgeführt werden. In Abbildung 5 ist eine achtfache Zellenanordnung gezeigt, die mit acht Stromquellen versorgt wird. Die Volumina solcher ungeteilter oder geteilter Screeningzellen betragen 0,5–5 ml. Sollen größere Mengen Zielsubstanz durch elektrochemische Umsetzungen hergestellt werden, so kann eine bipolare Topfzelle dienen (Abb. 5), welche 1700 ml Elektrolyt fasst und über 880 cm² Anodenfläche verfügt. Die abgebildete Ausrüstung wurde in universitätsinternen Werkstätten hergestellt, da diese so bislang nicht kommerziell angeboten wird.

Neue Elektrodenmaterialien

Mit der Entwicklung von leitenden Diamantelektroden sind inzwi-



Abb. 5: Elektrosynthetische Screening-Anordnung und bipolare Zelle für multi-molare Umsetzungen

sehen sehr stabile Elektroden verfügbar, die ein stark erweitertes elektrochemisches Fenster aufweisen [2]. Bor-dotierter Diamant kann aus der Gasphase auf einer Reihe von Trägermaterialien abgeschieden werden und erlaubt die effiziente elektrochemische Erzeugung von Hydroxylradikalen oder Ozon in Wasser. Diese Technologie findet bereits heute breiten Einsatz in der Desinfektion und Behandlung von Abwässern. Die einzigartige Reaktivität kann auch zur organischen Synthese genutzt werden [3]. Damit ist eine anodische Phenol-Aren-Kreuzkupplung möglich, die ohne die Verwendung von Abgangsgruppenfunktionalitäten auskommt (Abb. 4) [4]. Die Produkte 7–9 werden in guten Ausbeuten isoliert und die Selektivität zu Gunsten des Kreuzkuppelungsprodukts ist meist >100:1. Darüber hinaus werden sehr einfache Ausgangsverbindungen verwendet, sodass diese Methode äußerst attraktiv ist [5].

Fazit und Ausblick

Die elektroorganische Synthese erlebt weltweit eine Renaissance, da hier die Primärenergieform Strom effizient in Wertprodukte umgewandelt werden kann. Somit wird diese Methodik von der Energiewende sogar profitieren. Zukünftige Arbeitsfelder für die organische Elektrosynthese sind:

- Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien für die selektive Umsetzung
- Erforschung neuartiger Elektrolyte zur Umgehung bisheriger Li-

mitierungen, wie z. B. Reduktion von Carbonylverbindungen im Protischen ohne Opferanoden.

- Suche nach neuen elektrochemischen Transformationen um bisherige Reagenzien zu ersetzen, die auf begrenzt verfügbaren Rohstoffen basieren.

Literatur

- [1] Lund H. und Hammerich O.: Organic Electrochemistry, 4. Auflage (2001)
- [2] Brillas E. und Martinez-Huitle C. A.: Synthetic Diamond Films, Wiley (2011)
- [3] Waldvogel S. R. et al.: Top. Curr. Chem. 320, 1–31 (2012)
- [4] Kirste A. et al.: Angew. Chem. Int. Ed. 49, 971–975 (2010)
- [5] Kirste A. et al.: J. Am. Chem. Soc. 134, 3571–3576 (2012)

Hinweis zur Fortbildung

Im Rahmen der GDCh werden diesen November zwei Fortbildungsveranstaltungen zu den Themen „Analytische und präparative Elektrochemie“ (805/12) sowie „Elektroorganische Synthese“ (808/12) angeboten. www.gdch.de/fortbildung

KONTAKT

Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel
Johannes Gutenberg-Universität
Mainz
Institut für Organische Chemie
Tel.: 06131/3026069
Fax: 06131/3026777
waldvogel@uni-mainz.de
www.chemie.uni-mainz.de/
OC/AK-Waldvogel/

nostatisch). Diese Arbeitsweise und die Stromdichte definieren die Konzentration der Radikale an den Elektroden. Da viele der elektroorganischen Umsetzungen zweifache Elektrodenkontakte benötigen, um eine geschlossenschalige Verbindung aufzubauen, stellt die Stromdichte einen der wichtigsten Parameter dar. Zusätzlich kommt dem Elektrolyten als zweitem wichtigem Parameter eine besondere Bedeutung zu, da dieser die radikalischen und/oder ionischen Zwischenstufen stabilisieren muss. Bei der Entwicklung einer elektrochemischen Umsetzung ist es vorteilhaft, den an den Elektroden erzeugten Intermediaten eine irreversible chemische

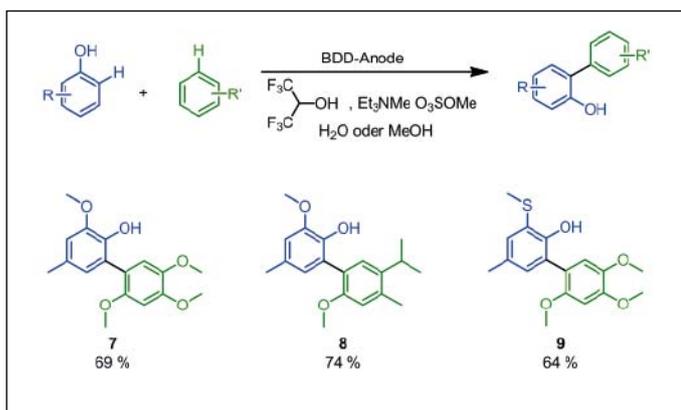


Abb. 4: Anodische Kreuzkupplung