

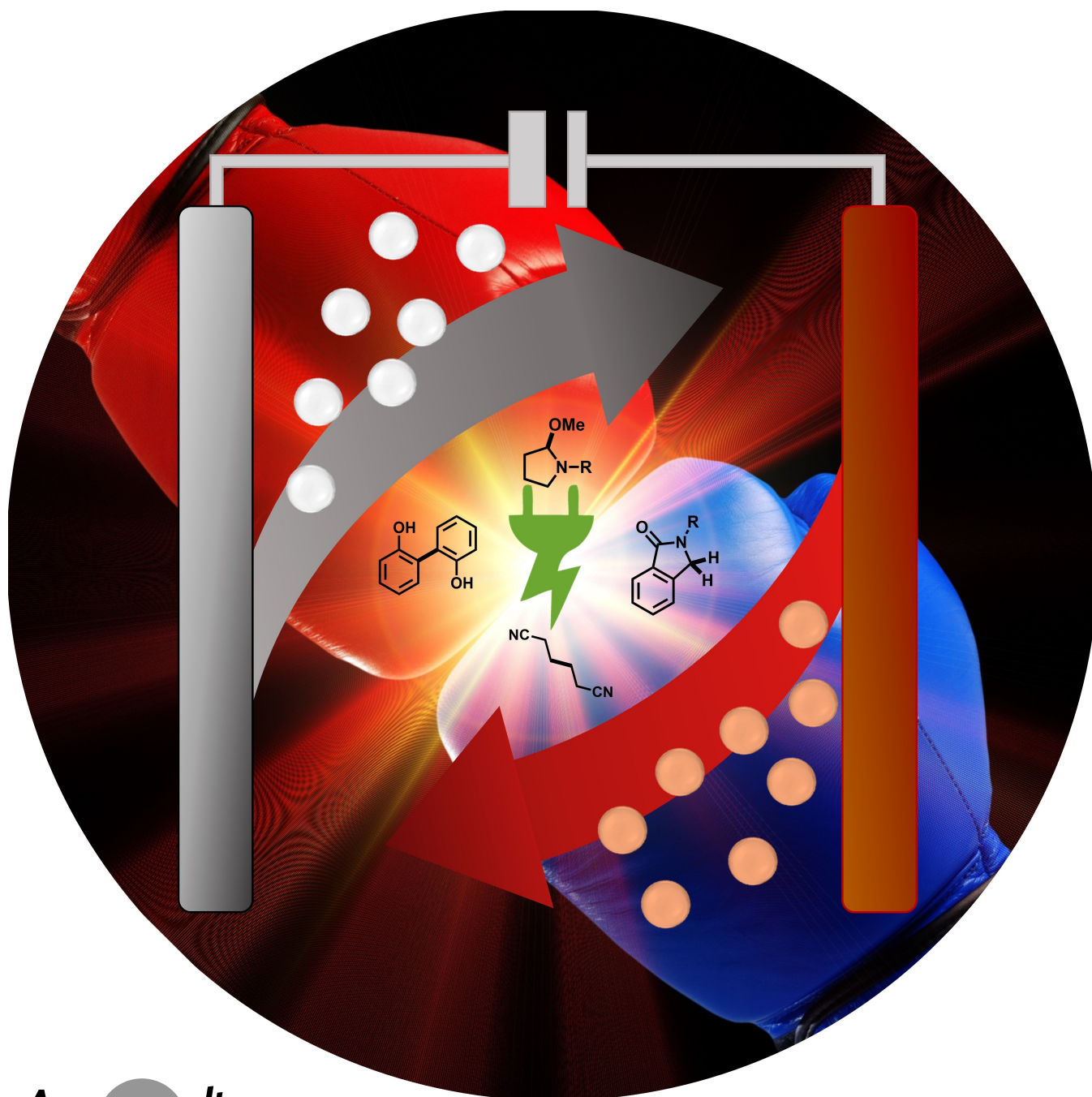
## Elektrochemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204140

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202204140

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202204140

# Reaktionen an der Gegenelektrode – wichtige Stolpersteine auf dem Weg einer funktionierenden elektro-organischen Synthese

*Martin Klein und Siegfried R. Waldvogel\**

**Abstract:** In den letzten zwei Jahrzehnten hat die elektro-organische Synthese signifikant an Interesse gewonnen, sowohl in technischer und akademischer Forschung als auch in der Anwendung. Der Verzicht auf Oxidations- und Reduktionsmittel in stöchiometrischen Mengen ermöglicht eine nachhaltigere Alternative, Redoxreaktionen in der organischen Chemie durchzuführen. Auch wenn bekannt ist, dass jede elektrochemische Oxidation nur zusammen mit einer assoziierten Reduktion durchführbar ist und umgekehrt, wird die Relevanz der Gegenreaktion oft wenig beachtet. In diesem Aufsatz wird die Bedeutung der korrespondierenden Gegenreaktion beleuchtet und welchen Einfluss diese auf die Durchführbarkeit und Selektivität einer elektrochemischen Umsetzung hat. Anhand einer Auswahl üblicher Strategien und einzigartiger Konzepte werden Lösungen für dieses Problem aufgeführt. Dies ergibt einen Leitfaden zur Auswahl geeigneter Gegenreaktionen in der elektro-organischen Synthese.

## 1. Einleitung

Aufgrund des Klimawandels werden künftige chemische Prozesse nicht nur nach Ausbeute und Kosten bewertet, sondern auch bezüglich Sicherheitsaspekten und Umweltauswirkungen. Im Rahmen der Entwicklung nachhaltigerer Routen in der Synthese organischer Verbindungen erfährt die elektro-organische Synthese eine Renaissance für akademische und technische Anwendungen.<sup>[1]</sup> Die Verwendung von giftigen und/oder schädlichen Oxidations- oder Reduktionsmitteln kann, durch die Verwendung von elektrischem Strom als Reagenz, oft vermieden werden. Hierbei wird die Menge an generiertem Reagenzabfall dramatisch verringert. Da der elektrische Strom aus erneuerbaren Energien gewonnen werden kann, öffnet dies die Tür zu einer nachhaltigen Chemie.<sup>[2]</sup>

### 1.1. Grundlagen

Bei einer elektro-organischen Synthese wird elektrische Energie in chemische und thermische Energie umgewandelt. So können organische Redoxreaktionen durchgeführt werden, die andernfalls nicht spontan ablaufen würden. Für einen gut funktionierenden Prozess sollte die elektrochemische Umsetzung sowohl an der Kathode (Reduktion) als auch an der Anode (Oxidation) reibungslos ablaufen (Schema 1).

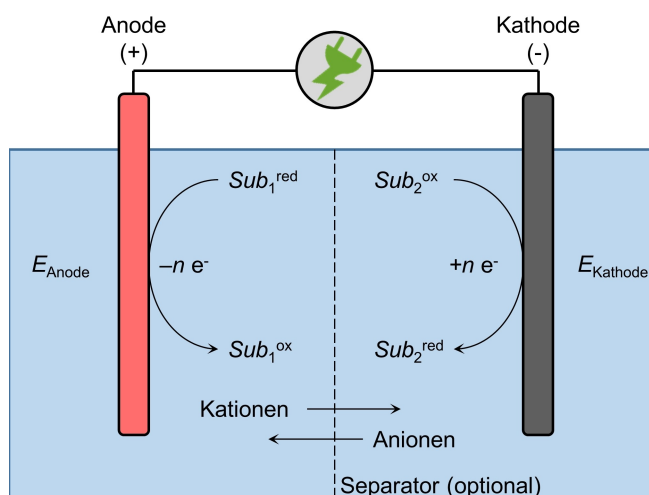
Hierbei wird die Reaktion mit der niedrigsten Gibbs-Energie  $\Delta G$  zwischen Oxidation und Reduktion bevorzugt stattfinden. Die Gibbs-Energie wird von Elektrochemikern oft in Form der Differenz der Elektrodenpotentiale ausgedrückt [Gl. (1), dabei sei  $n$  die Anzahl der übertragenen Elektronen und  $F$  die Faraday-Konstante]. Das Potential für eine Elektronenübertragungsreaktion wird durch das Stan-

dardpotential angegeben. Dieses wird aber durch einen Spannungsabfall, der aus verschiedenen Parametern resultiert, wie z. B. verschiedene Überspannungen (Gasentwicklung, Wechselwirkung von Elektrodenoberfläche und Substrat etc.) und Widerstand von Elektrolyt und Separator beeinflusst.<sup>[3–5]</sup>

$$\Delta G = -nF(E_{\text{Anode}} - E_{\text{Kathode}}) \quad (1)$$

Die Umsetzung kann durch einen SET (*single electron transfer*, Ein-Elektronen-Übertrag) direkt an der Elektrode, durch einen elektrochemischen Redoxmediator oder durch eine elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche eingeleitet werden. Die Elektrolyse kann entweder durch ein konstantes Potential (CPE) oder durch einen konstanten Strom (CCE) kontrolliert werden, wobei entweder Gleichstrom (DC) oder Wechselstrom (AC) appliziert werden kann.<sup>[6]</sup> Diese Methoden zur Ermöglichung selektiver Reaktionen sind wohlbekannt und werden im Rahmen dieses Aufsatzes nicht weiter diskutiert. Die Wahl eines geeigneten Systems und geeigneter Elektrolysebedingungen, um die gewünschte chemische Reaktion selektiv zu erlauben, ist die zentrale Aufgabe von synthetischen Elektrochemikern.

Die Oxidation und Reduktion können in einer ungeteilten Zelle durchgeführt werden oder in zwei Halbzellen durch einen Separator (semipermeable Keramik, Glasfritten, ionenselektive Polymermembrane) geteilt werden. Ein



**Schema 1.** Grundlagen einer elektrochemischen Redoxreaktion.

[\*] M. Klein, Prof. Dr. S. R. Waldvogel  
Department für Chemie  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-mail: waldvogel@uni-mainz.de

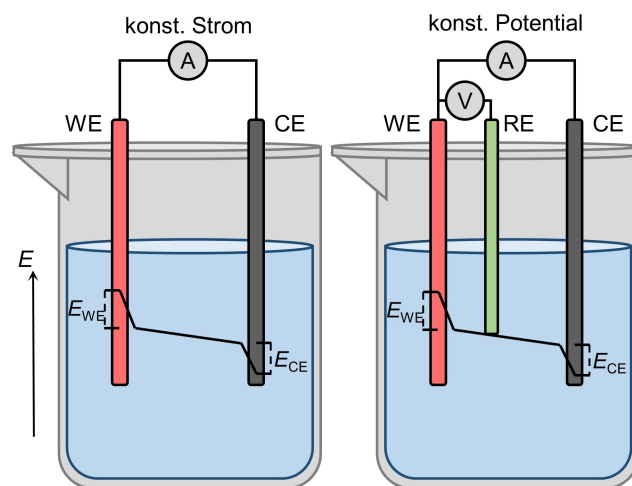
© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

ungeteilter Aufbau ermöglicht eine leichtere Durchführung der Reaktion, allerdings müssen Oxidation und Reduktion selektiv aufeinander abgestimmt werden, um eine Produktbildung zu begünstigen und Nebenreaktionen zu unterdrücken. In einem geteilten Aufbau werden Oxidation und Reduktion räumlich getrennt voneinander durchgeführt und es führen keine konkurrierenden Reaktionen zu einem Verlust an Selektivität. Dies führt ebenfalls dazu, dass Edukte, Produkte oder Intermediate nicht zur Gegenelektrode wandern und unerwünschten Reaktionen unterliegen. So können vor allem elektrochemisch reversible Transformationen unterdrückt werden. Da Separatoren einen wesentlichen Ohmschen Widerstand erzeugen, erfordern solche elektrochemischen Umsetzungen mehr elektrische Energie.

### 1.2. Potential an Arbeits- und Gegenelektrode

Im Allgemeinen unterscheidet sich der Aufbau einer elektrochemischen Zelle, wenn die Reaktion mit konstantem Strom in einem Zwei-Elektroden-Aufbau oder mit konstantem Potential in einem Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt wird.

Die Zwei-Elektroden-Zelle ist der am häufigsten in der Literatur beschriebene Aufbau, da die Durchführung der Elektrolyse besonders einfach ist (Abbildung 1, links). Über ein einfaches Netzgerät wird ein konstanter Strom über die Elektroden in den Elektrolyten eingebracht. Die Elektrode, an der die synthetisch erwünschte Reaktion abläuft, wird Arbeitselektrode (WE, *working electrode*) und die andere Gegenelektrode (CE, *counter electrode*) genannt. Die effektive Zellspannung des Elektrolyseurs ist das Ergebnis des Stroms, der den Elektrolyten passiert. Mit einer Abnahme an Substratkonzentration, die an der Elektrode umgesetzt werden kann, steigt die Zellspannung mit der Zeit, wobei unerwünschte Nebenreaktionen an sowohl WE als auch CE dominierend werden können. Bei einer Drei-Elektroden-Zelle wird eine zusätzliche Elektrode, die Referenzelektrode (RE, *reference electrode*), hinzugefügt (Abbildung 1, rechts). Bei dieser Art von Zelle misst ein Potentiostat die Spannung zwischen der WE und RE und reguliert den Stromfluss zwischen WE und CE auf eine Art, dass dieses



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung einer Zwei- und einer Drei-Elektroden-Zelle, wie sie in elektro-organischen Reaktionen verwendet werden. Zusätzlich sind die Elektrodenpotentiale gezeigt.

vorgegebene Potential konstant gehalten wird. Wenn die Konzentration der Reaktanden im Laufe der Elektrolyse abnimmt, wird der entsprechende Stromfluss verringert. Dies erlaubt einen besonders selektiven Elektronentransfer und unterdrückt oft Nebenreaktionen wie z.B. Überoxidationen. Auch wenn die Drei-Elektroden-Zelle in vielen Fällen zu einer selektiveren Produktbildung führt, ist die Hochskalierung der Reaktion meist problematisch. Der sinkende Stromfluss gegen Ende der Elektrolyse führt zu verlängerten Reaktionszeiten und der vollständige Umsatz der Edukte ist schwierig.<sup>[3,4]</sup>

Wenn im Allgemeinen die Oxidation oder Reduktion eines organischen Substrates die gewünschte Reaktion ist, ist die Wahl einer geeigneten Gegenreaktion relevant, um eine selektive und produktive Elektrolyse zu ermöglichen. Ohne irgendeine Reaktion an der Gegenelektrode ist keine Faradaysche Konversion möglich. Extreme Potentiale sollen dabei vermieden werden, da die hohe resultierende Energie in einer steigenden Reaktionstemperatur resultiert, wodurch unkontrollierte Nebenreaktionen stattfinden können, was zu einem Verlust an Vorteilen der Elektrosynthese führt. Um eine selektive Reaktion zu ermöglichen, ist die Wahl einer



Martin Klein studierte biomedizinische Chemie in Mainz. Er erhielt seinen B.Sc. an der Johannes Gutenberg-Universität 2017 (Prof. S. R. Waldvogel). 2019 erhielt er seinen M.Sc. in Mainz (Prof. S. R. Waldvogel). Aktuell fertigt er seine Promotion auf dem Gebiet der elektro-organischen Synthese an.



Siegfried R. Waldvogel studierte Chemie in Konstanz und erhielt seinen Dokortitel 1996 an der Ruhr-Universität Bochum/Max Planck Institut für Kohlenforschung (Prof. M. T. Reetz). Nach einem Postdoc-Aufenthalt in La Jolla, CA (Prof. J. Rebek, Jr.) startete er seine eigene Forschung an den Universitäten Münster und Bonn. Er wurde 2010 ordentlicher Professor an der JGU Mainz. Seine Forschungsschwerpunkte sind neue elektro-organische Umsetzungen u.a. an biobasierten Rohstoffen. Er ist Mitbegründer der ESy-Labs GmbH, die kundenspezifische Elektrosynthese und Auftragsforschung anbietet.

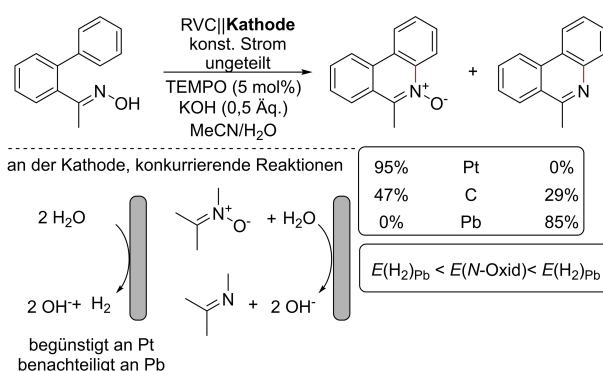
passenden Gegenreaktion für eine elektro-organische Reaktion unumgänglich. In diesem Aufsatz liefern wir einen Überblick über übliche und weniger typische Gegenelektrodenreaktionen. Deren Vor- und Nachteile sowie deren Einfluss auf die Gesamtumsetzung werden dabei diskutiert.

## 2. Kathodische Gegenreaktionen

### 2.1. Wasserstoffentwicklung (HER)

Bei elektro-organischen Oxidationsprozessen ist die Wasserstoffentwicklung (HER, *hydrogen evolution reaction*) die am häufigsten durchgeführte Gegenreaktion. Wasserstoff kann an einer Vielzahl von verschiedenen Kathodenmaterialien mit geringem energetischen Aufwand gebildet werden. Wasserstoff gilt als ein einfach zu kontrollierendes Koppelprodukt, welches mit den meisten anodischen Prozessen nicht interferiert und durch Ausgasen aus dem Elektrolyten entweicht.<sup>[7]</sup> Letzteres stellt einen großen Vorteil in der Nachbehandlung des Reaktionsgemisches dar. In kleinen Mengen kann Wasserstoff entweder in die Atmosphäre entlassen werden oder als chemisches Reagenz verwandt werden.<sup>[8]</sup> In einigen Arbeiten wird die HER neben einer elektro-organischen Umwandlung als gepaarte Elektrolyse beschrieben. Es ist wichtig zu erwähnen, dass diese Beschreibung nur dann zutrifft, wenn der Wasserstoff kontrolliert produziert und quantifiziert wird. Das Standardreduktionspotential der Wasserstoffentwicklung ist auf 0 V unter Standardbedingungen (1 atm, pH 0) festgelegt.

Bei der HER wird ein Proton aus der Lösung oder abstrahiert von einer kovalenten aciden Bindung ( $H^+$ ) an der Elektrodenoberfläche adsorbiert ( $H_{ads}$ ) und als molekularer Wasserstoff freigesetzt ( $H_2$ ). Dabei hängt das effektive Potential zur Generierung von Wasserstoff sowohl von der Verfügbarkeit von Protonen in der Lösung als auch von der Überspannung zur Wasserstoffentwicklung des jeweiligen Kathodenmaterials ab (Tabelle 1).<sup>[11]</sup> Pt ist das bekannteste Beispiel, da es eine besonders niedrige Überspannung aufweist, jedoch sehr teuer ist. Nickel kann in vielen Fällen als kosteneffiziente Alternative zu Platin verwendet werden.<sup>[12]</sup> Leicht zugängliche Stähle und Edelmehle stellen noch attraktivere Alternativen dar, da Dehalogenierungen unterdrückt werden können.<sup>[13]</sup> Elektroden mit einer hohen Überspannung (Blei oder BDD) sind keine geeigneten Kathodenmaterialien, wenn HER erwünscht ist. Die Verwendung



**Schema 2.** Oxidative Zyklisierung von Oximen an verschiedenen Kathoden. RVC: reticulated vitreous carbon.

von Säuren als Lösungsmittel oder saure Additive (sowohl mineralische als auch organische Säuren) ermöglichen eine besonders einfache Bildung von Wasserstoff. Um die Bildung von Wasserstoff zu erleichtern, spielen vor allem protische (Ko-)Lösungsmittel wie Wasser,<sup>[14]</sup> Alkohole,<sup>[15]</sup> fluorierte Alkohole<sup>[16]</sup> oder die Zugabe protischer Additive wie  $TfOH$ ,<sup>[17]</sup>  $H_2SO_4$ <sup>[18]</sup> oder acide Ammoniumsalze<sup>[19]</sup> eine wichtige Rolle in elektro-organischen Oxidationen.

#### 2.1.1. Einfluss der Kathode

Xu und Mitarbeiter beschrieben 2018 eine von TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) medierte oxidative C,N-Kupplung von Biaryloximen zu Phenanthridin-N-oxiden (Schema 2). Wird eine Pt-Kathode als Gegenelektrode verwendet, tritt die Bildung des N-Oxids neben HER als Gegenreaktion auf. Wird jedoch eine Bleikathode, mit hoher Überspannung, genutzt, wird die HER unterdrückt. Das N-Oxid wird im Laufe der Elektrolyse immer noch gebildet, allerdings ist das Potential für HER negativer als für die Reduktion des N-Oxids. Deshalb unterliegt das Produkt einer Folgereduktion zum korrespondierenden Phenanthridin, da dies energetisch bevorzugt ist. Wird Graphit als Elektrode mit moderater Überspannung für  $H_2$ -Entwicklung genutzt, wird eine Mischung beider Produkte beobachtet.<sup>[20]</sup>

**Tabelle 1:** Überspannung für Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Kathodenmaterialien in saurer, wässriger Lösung.

Eintrag	Elektrode	Überspannung <sup>[a]</sup> $\eta$ [V]	Lit.
1	Pt (platiniiert)	0,25 (0,01)	[9]
2	Ni	0,33	[9]
3	Fe	0,40	[9]
4	Graphit	0,47	[9]
5	Blei <sup>[b]</sup>	0,91	[9]
6	BDD <sup>[c]</sup>	1,50–2,00	[10]

[a] Potential bzgl. SHE, ermittelt in 1 m aq. HCl bei 1 mA cm<sup>-2</sup>. [b] Galvanisch abgeschieden auf Cu-Draht. [c] In 10% aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 1 mA cm<sup>-2</sup>, Überspannung variiert mit Dotierungsgehalt.

### 2.1.2. Protonenquelle

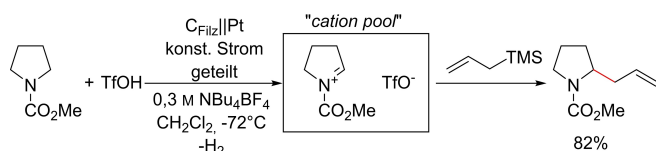
Yoshida und Mitarbeiter entwickelten den "cation pool" als effektive Methode in der elektro-organischen Synthese, bei der reaktive Kationen in einem Reservoir bei tiefen Temperaturen in einer geteilten Elektrolyse, entweder Fluss- oder Topfzelle,<sup>[21]</sup> angereichert werden. Im Anschluss an die Elektrolyse erfolgt dann eine chemische Reaktion mit einem Nukleophil (Schema 3). Der Erfolg der Reaktion hängt dabei nicht nur von der Stabilität der generierten Kationen ab, sondern auch davon, dass diese keine Reaktionen mit anderen Nukleophilen während der Elektrolyse eingehen.<sup>[22]</sup>

Daher ist es unumgänglich, schwach nukleophile Säuren, wie TfOH<sup>[23]</sup> oder AcOH,<sup>[24]</sup> in den Katholyten zu geben. Dort wird Wasserstoff an einer Pt-Kathode erzeugt, wobei das nicht nukleophile Anion der Säure das reaktive Kation stabilisiert. Wird die Säure weggelassen und die kathodische Reaktion unterdrückt, schlägt die Umsetzung fehl.<sup>[23]</sup> Dies resultiert aus einem Anstieg des Potentials an der Gegenelektrode, wobei unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Reduktion des Lösungsmittels oder Leitsalzes, zu hochreaktiven Intermediaten führen, welche dann mit den stabilisierten Kationen reagieren.

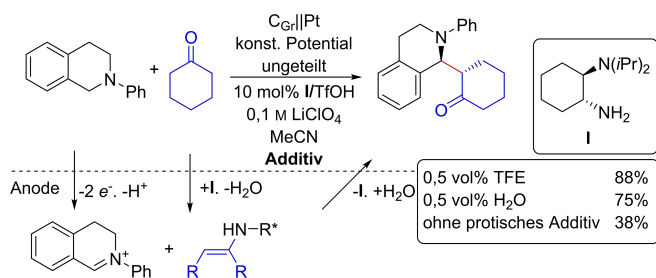
Lou et al. entwickelten eine Methode zur enantioselektiven Kupplung von tertiären Aminen mit Ketonen (Schema 4). Obwohl in der Reaktionslösung bereits einige acide Protonen vorhanden sind, kann eine effektive Umsetzung nur durch Zugabe von protischen Additiven erreicht werden, um die kathodische Wasserstoffentwicklung auszublancieren.<sup>[25]</sup>

### 2.1.3. Die Relevanz des Gegenions

Die Zugabe von Säuren oder aciden Alkoholen spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle in der Synthese von



**Schema 3.** Synthese von 2-Allylpyrrolidinen nach der "cation pool"-Methode.



**Schema 4.** Katalytische, asymmetrische Kupplung von tertiären Aminen und Ketonen. TFE: 1,1,1-Trifluorethanol.

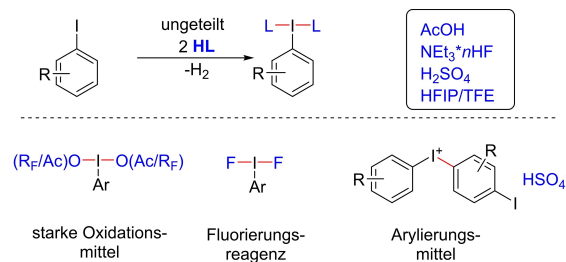
leicht handhabbaren und stabilen, hypervalenten Iod(III)-Reagenzien. Diese werden oft in ungeteilten Zellen durch anodische Oxidation von Iodaromaten mit HER als Gegenreaktion synthetisiert. Die Verwendung von AcOH,<sup>[26]</sup> TFE,<sup>[27]</sup> HFIP,<sup>[27]</sup> NEt<sub>3</sub>·nHF<sup>[28]</sup> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[29]</sup> wird als Protonenquelle für die Wasserstoffentwicklung beschrieben. Die Nutzung der Protonenquelle spielt hier eine zentrale Rolle, da die so generierte Lewis-Base häufig die Liganden des Iodreagenzes liefert (Schema 5). Unterschiedliche Liganden führen zu verschiedenen chemischen Eigenschaften der Reagenzien. Werden nicht nukleophile Protonenquellen (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verwendet, wird die Bildung von Diaryliodoniumsalzen beobachtet.

## 2.2. Elektro-generierte Basen (EGB)

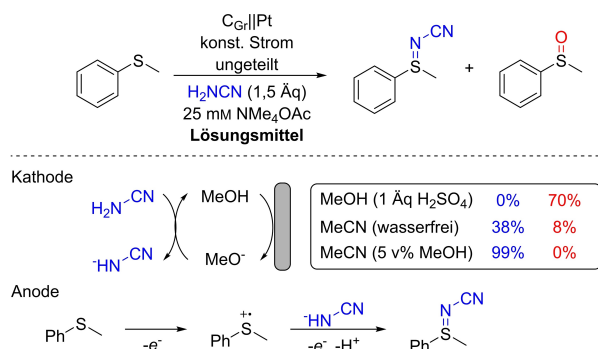
### 2.2.1. Protische Elektrolyten

Viele Beispiele in dehydrierenden Kupplungen<sup>[30]</sup> oder Halogenid-medierten Oxidationen<sup>[31]</sup> basieren auf der Verwendung von Alkoholen als (Ko-)Lösungsmittel unter neutralen Bedingungen. Protonen können dabei einfach abstrahiert werden, wobei an der Kathode das entsprechende Alkoholat generiert wird. Das Alkoholat spielt eine entscheidende Rolle als Base und stellt sicher, dass notwendige Deprotonierungen in Lösung stattfinden und nicht an der Kathodenoberfläche. Dies verhindert die Wanderung reaktiver Intermediate zur Kathode. Ein weiterer Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Menge an Alkoholat mit der Menge an oxidiertem Spezies übereinstimmt, was somit eine präzise Kontrolle der Basenzugabe ermöglicht. Dieser Effekt zeigt sich besonders signifikant, wenn Elektrolysen ausschließlich in ungeteilten Zellen ablaufen.<sup>[32]</sup>

Ein Beispiel ist durch die dehydrierende Cyaniminierung von Sulfiden gegeben (Schema 6). Die elektro-generierte Base spielt eine zentrale Rolle für den Ausgang der Reaktion. Wird MeOH als Lösungsmittel mit der Zugabe von einem Äquivalent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet, wird ausschließlich die Bildung des Sulfoxids beobachtet, da keine Deprotonierung von Cyanamid möglich ist. In wasserfreiem Acetonitril ist die Deprotonierung möglich, aber da ein weit negatives Potential hierfür notwendig ist, erfolgt die Sulfiliminbildung nicht selektiv. Die Kombination von MeCN mit geringen Mengen MeOH zur Basenbildung führt dann zu gewünschten Ausbeuten.<sup>[33]</sup>



**Schema 5.** Beispiele einiger Iod(III)-Reagenzien, erhalten durch Elektrolyse von Iodaromaten. HFIP: 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol.

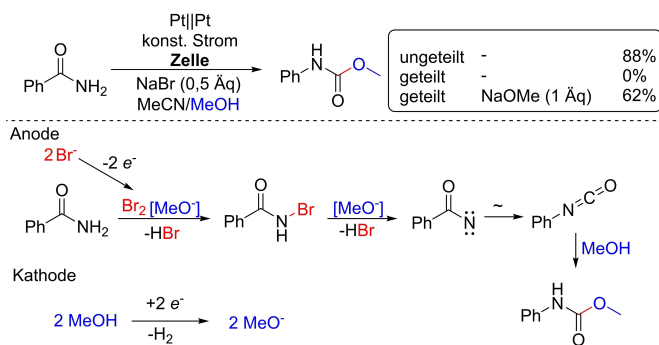


**Schema 6.** Synthese von *N*-Cyanosulfoniminen durch dehydrierende Kupplung.

Ein weiteres vielversprechendes Werkzeug für die Kontrolle der Protonenkonzentration in dehydrierenden Kupplungen ist die Kombination von HFIP und einer Aminbase. Diese Kombination hat sich als erfolgreich erwiesen, da HFIP als Protonenquelle fungiert, aber dessen Acidität durch die Aminbase unterdrückt wird, wobei eine leitfähige Lösung erzeugt wird.<sup>[34]</sup> Unabhängig von seinen basischen Eigenschaften kann das Alkoholat ebenfalls als Nukleophil fungieren. Ein Beispiel hierfür ist der elektrochemische Hofmann-Abbau beschrieben von Xu, Zhang und Mitarbeitern (Schema 7). Die Bildung des Carbamats, ausgehend vom Amid, ist dabei ausschließlich in Anwesenheit des Alkoholats, welches an der Kathode gebildet wird, möglich. Eine starke Base ist sowohl für die Bromierung des Amids wie auch für die Nitrenbildung notwendig. Wenn eine geteilte Zelle verwendet wird, wird die Produktbildung durch Abwesenheit der EGB vollständig unterdrückt. Dies kann durch die Zugabe von NaOMe in den Anolyten bewiesen werden, da dies dann zur Produktbildung in der geteilten Zelle führt.<sup>[35]</sup>

### 2.2.2. Aprotische Elektrolyten

Werden aprotische Elektrolyten ohne die Zugabe von protischen Additiven verwendet, ist die HER stark unterdrückt und Reduktionen können üblicherweise an stärker negativen Potentialen stattfinden. Werden allerdings Kathoden

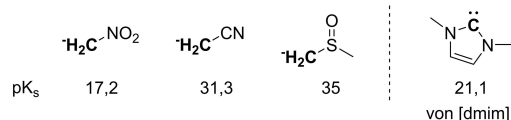


**Schema 7.** Elektrochemischer Hofmann-Abbau.

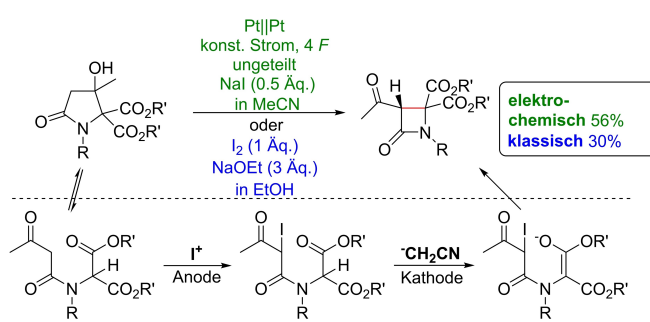
mit einer niedrigen Überspannung für Wasserstoffentwicklung verwendet, kann die HER trotzdem stattfinden. Die Protonenabstraktion kann dann direkt an weniger aciden Substraten wie Benzotriazolen stattfinden.<sup>[36]</sup> Alternativ kann der Protonentransport auch über Wasserstoffatom-Transfer-Mediatoren erfolgen. Diese bringen das Proton nach der Oxidation des Substrates zur Kathode.<sup>[37]</sup> Wenn keine funktionelle Gruppe vorhanden ist, die einfach reduziert oder deprotoniert werden kann, können auch schwach acide Lösungsmittel wie Nitromethan,<sup>[38]</sup> DMSO,<sup>[39]</sup> Acetonitril<sup>[40]</sup> oder imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten<sup>[41]</sup> deprotoniert werden, welche dann sehr starke EGBs ausbilden (Schema 8). Die Stabilität dieser anionischen Basen ist durch die Wahl eines geeigneten Gegenions bestimmt.

Eine besondere Rolle bei diesen kathodisch generierten Basen übernimmt die Deprotonierung von Acetonitril. Auch wenn dieser kathodische Prozess eine hohe Potentialbarriere aufweist, hat das Cyanomethylanion ( $pK_s = 31,3$ ) einzigartige chemische Eigenschaften als Base.<sup>[42]</sup>

Die Synthese des Cyanomethylanions erfolgt durch *ex-cell*-Elektrolyse<sup>[44]</sup> oder direkt *in situ* als kathodische Reaktion.<sup>[40,45]</sup> Wenn keine Verbindung zur Deprotonierung oder irgendein Elektrophil präsent ist, reagiert dieses mit sich selbst.<sup>[46]</sup> Trotz der Tatsache, dass es als starke Base oder als Nukleophil in Form eines elektrochemischen Reagenzes gewonnen werden kann, sind nur wenige Beispiele beschrieben, bei denen die direkte Synthese des Cyanomethylanions als Gegenreaktion zu einem anodischen Prozess auftritt. Diese wird bei der dehydrierenden Kupplung von Indolen und Ethern nach Huang et al. genutzt.<sup>[45]</sup> Die Onomura-Gruppe nutzt MeCN als Lösungsmittel in der elektrochemischen diastereoselektiven Synthese von  $\beta$ -Lactamen über Iodid-medierte Oxidation (Schema 9). Als Gegenreaktion wird die Bildung des Cyanomethylanions an der Kathode beschrieben. Dieses ist notwendig für die Deprotonierung



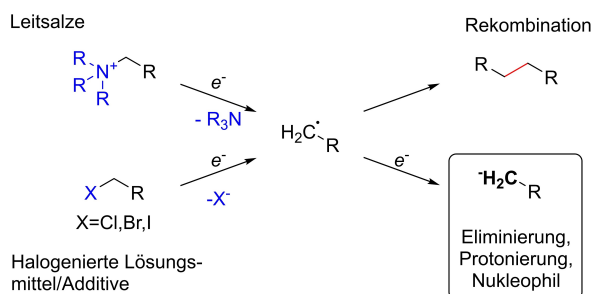
**Schema 8.** Starke elektro-generierte Basen von schwach aciden Lösungsmitteln.  $pK_s$ -Werte entsprechen der protonierten Form in DMSO bei 25 °C<sup>[42]</sup> und für [dmim].<sup>[43]</sup> [dmim]: *N,N*-Dimethylimidazolium.



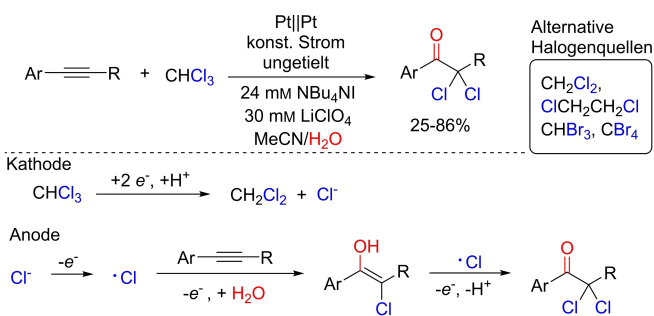
**Schema 9.** Die elektrochemische Synthese von  $\beta$ -Lactamen, begünstigt durch die Deprotonierung von MeCN an der Kathode.

der Reaktionsintermediate. Sie vergleichen die elektrochemische Methode mit einem klassischen Ansatz, in dem Iod als Oxidationsmittel mit Natriumethanolat als Base verwendet wird. Es wurde gezeigt, dass die elektrochemische Route mit der stärkeren Base signifikant bessere Ausbeuten an Lactam liefert. Wird die elektrochemische Methode in EtOH als Lösungsmittel durchgeführt, führt die kathodische Bildung von Ethanolat zu ähnlich niedrigen Ausbeuten wie die konventionelle Methode.<sup>[40]</sup>

Werden Elektroden mit moderater oder hoher Überspannung für Wasserstoffentwicklung als Kathoden verwendet, können quartäre Ammoniumsalze, welche oft als Leitsalz verwendet werden, an der Kathode reduziert werden.<sup>[47,48]</sup> Dies führt zu tertiären Aminen und C-zentrierten Radikalen, die entweder rekombinieren (benzyliche Substrate)<sup>[49]</sup> oder einer zweiten Reduktion zu Carbanionen unterliegen (Schema 10). Aliphatische Carbanionen können dann schwach acide Lösungsmittel wie Acetonitril deprotonieren<sup>[50]</sup> oder in weniger aciden Lösungsmitteln wie DMF das Amin zur Hofmann-Eliminierung bringen.<sup>[48]</sup> Nennenswert ist, dass die Reduktionsprodukte von Ammoniumsalzen oft problematisch sind, da sie dazu neigen, metallische Kathoden zu korrodieren.<sup>[51]</sup> Werden halogenierte organische Lösungsmittel oder halogenierte Additive ohne protische Zusätze verwendet, wird die kathodische Dehalogenierung zur dominierenden Reaktion an der Gegenelektrode. Die kathodische Spaltung erfolgt dabei nach einem ähnlichen Mechanismus wie die Zersetzung von Ammoniumsalzen. Die so gebildeten Carbanionen reagieren dann als EGB.<sup>[52]</sup>



**Schema 10.** Wege für die elektrochemische Zersetzung von quartären Ammoniumsalzen oder halogenierten Lösungsmitteln.



**Schema 11.** Oxydihalogenierung von Alkinen unter Verwendung von halogenierten Lösungsmitteln als Halogenquelle.

Die Synthese von  $\alpha,\alpha$ -Dihalogenketonen aus Alkinen ist ein Beispiel, in dem die Dehalogenierung von halogenierten Lösungsmitteln als Gegenreaktion genutzt wird (Schema 11). Der Oxidationsprozess an der Anode initiiert Chloroxidation, was zu einer Addition dieses an Alkin führt. Das Chlorid wird durch Reduktion von Chloroform an der Kathode freigesetzt. Dabei werden ebenfalls Protonen aufgenommen, welche während der Oxygenierung durch Wasser frei werden. Da beide Reaktionen in Kombination zum gewünschten Produkt führen, kann die Synthese als gepaarte Elektrolyse aufgefasst werden.<sup>[53]</sup>

### 2.3. Opferadditive

Falls die Bildung einer Base unerwünscht ist und/oder die Reaktion ein schwach negatives Potential benötigt, ist die Zugabe von Opferadditiven zum Elektrolyten oder zumindest zum Katholyten notwendig. Ein Opferadditiv, manchmal auch indirektes Oxidationsmittel genannt, ist ein Additiv, um Gegenreaktionen zu erleichtern. Es wird in mindestens äquimolaren Mengen, bezogen auf die Elektronenaufnahme, hinzugegeben. Das Additiv sollte einfach an der Kathode reduziert, aber nicht an der Anode umgesetzt werden. Es ist zu prüfen, dass das Additiv nicht mit den Intermediaten/Produkten interferiert oder als direktes Oxidationsmittel auf das Edukt wirkt. Dabei ist es vorteilhaft, eine Verbindung auszuwählen, die günstig, stabil und ungiftig ist, da sonst einige Vorteile der elektro-organischen Synthese verloren gehen. Das bekannteste Beispiel für solche Additive ist die Zugabe von starken anorganischen oder organischen Säuren, wie zuvor beschrieben. Ein anderes Additiv ist zum Beispiel Schwefeldioxid. In der Multi-komponenten-Synthese von Sulfonaten, Sulfamiden und Sulfonamiden wird die leichte Reduktion von  $\text{SO}_2$  an der Kathode als Gegenreaktion beobachtet.  $\text{SO}_2$  hat ein niedrigeres Reduktionspotential als die HER in HFIP. Um einem Verlust an Reaktanden vorzubeugen, muss die Reaktion daher in geteilten Zellen durchgeführt werden.<sup>[54]</sup>

### 2.4. $\text{CO}_2$ -Reduktion

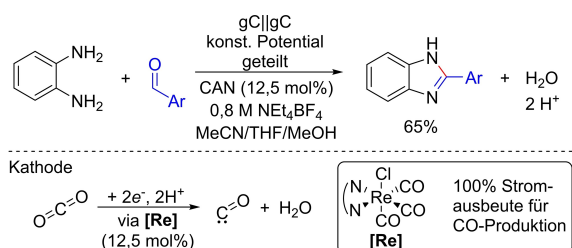
Die Reduktion von Kohlendioxid ist ein wichtiges Feld in der Elektrochemie. Die Reduktion von  $\text{CO}_2$  findet entweder unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre,<sup>[55]</sup> in  $\text{scCO}_2$  (überkritisch),<sup>[56]</sup> gelöst<sup>[57]</sup> oder über Gas-Diffusionselektroden (GDE) statt.<sup>[58]</sup> Die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  liefert dabei verschiedene synthetisch wertvolle  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_2$ -Bausteine wie Ameisensäure,<sup>[59]</sup> Kohlenmonoxid,<sup>[60]</sup> Methanol<sup>[61]</sup> oder Ethylen.<sup>[62]</sup> Aufgrund der breiten Anwendung dieser Komponenten als Synthesegase oder Bio-Kraftstoffe hat die  $\text{CO}_2$ -Reduktion in den letzten Jahren großes Interesse in der Chemie geweckt.<sup>[63]</sup> Es wurden verschiedene Prozesse entwickelt, um spezifisch und selektiv einzelne Produkte zu erhalten. In Großanlagen ist die Sauerstoffentwicklung (OER, oxygen evolution reaction) der am häufigsten auftretende Prozess an der Anode.<sup>[64]</sup> Aufgrund der hohen Überspannung bei der OER stellen organische Oxidationsreaktionen

tionen eine energetisch bevorzugte Gegenreaktion dar.<sup>[65,66]</sup> In diesem Kontext wurden verschiedene organische Reaktionen mit CO<sub>2</sub>-Reduktion als Gegenreaktion in den vergangenen Jahren untersucht und entwickelt.

Kenis et al. führten techno-ökonomische Studien zur CO<sub>2</sub>-Reduktion als Gegenreaktion zur Glycerinoxidation durch. Sie fanden heraus, dass der CO<sub>2</sub>-Reduktionsprozess einen niedrigeren Energieverbrauch hat, wenn dieser mit Glycerinoxidation gekoppelt wird anstatt mit Sauerstoffentwicklung. Die erforderliche Zellspannung nimmt von –2.1 V auf –1.2 V ab, wenn Formiat als gewünschtes Reduktionsprodukt erhalten werden soll.<sup>[65]</sup> Neben solchen energetischen Studien besteht auch wachsendes Interesse an der Verwendung von CO<sub>2</sub>-Reduktionen als Gegenreaktionen in der präparativen Synthese. Moeller und Mitarbeiter beschreiben die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Kohlenmonoxid in einer geteilten Zelle als Gegenreaktion zu der Synthese von Benzimidazolen (Schema 12). Die CO<sub>2</sub>-Reduktion wird an einem Rhenium-Elektrokatalysator mit exzellenten Stromausbeuten durchgeführt.<sup>[67]</sup> Berlinguette et al. beschreiben die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Kohlenmonoxid als Gegenreaktion zur TEMPO-medierten Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen in wässrigem Elektrolyt.<sup>[68]</sup>

### 3. Anodische Gegenreaktionen

Bei der Entwicklung kathodischer Prozesse ist die Wahl einer passenden Gegenreaktion schwieriger, da die Verträglichkeit mit den gewünschten Produkten oft nicht vereinbar ist.



**Schema 12.** Oxidative Benzimidazol-Synthese gepaart mit CO<sub>2</sub>-Reduktion. Ar: 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzol. gC: Glaskohlenstoff. CAN: Cerammoniumnitrat.

**Tabelle 2:** Standardoxidationspotentiale für gängige Opferanoden.

Eintrag	Metalloxidation	Potential <sup>[a]</sup> E <sup>0</sup> [V]	Lit.
1	Mg → Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,37	[70]
2	Al → Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,66	[70]
3	Zn → Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,76	[70]
4	Fe → Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,48	[70]
5	Ni → Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,26	[70]
6	Cu → Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	0,52	[70]

[a] Potential vs. SHE bei 25 °C und 1 atm.

### 3.1. Opferanoden

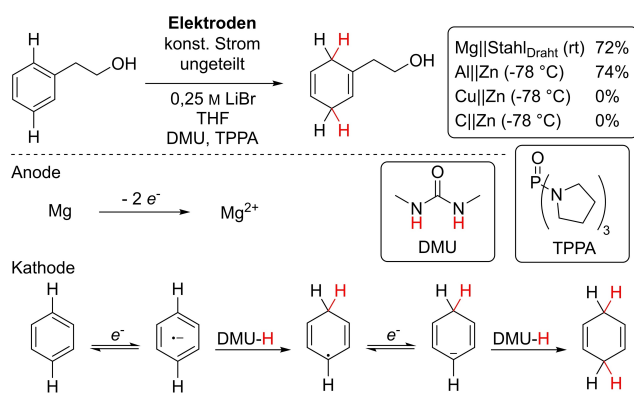
Das bekannteste Beispiel für eine Gegenreaktion, die meist bei ersten Screeningversuchen eingesetzt wird, ist die Opferanode. Unedle und leicht verfügbare Metalle wie Mg, Zn, Fe oder Al werden als Anode verwendet.<sup>[69]</sup> Während der Reaktion löst sich das Anodenmaterial zu den entsprechenden stabilen Kationen auf. Diese reichern sich an und können dadurch die kathodisch gebildeten Anionen stabilisieren. Diese Oxidation findet in der Regel bei recht niedrigem Potential statt, wodurch andere Nebenreaktionen effektiv unterdrückt werden (Tabelle 2). Allerdings wird das Anodenmaterial bei diesem Reaktionsprozess verbraucht, wodurch zusätzlicher Reagenzabfall entsteht. Darüber hinaus variiert der Verlust an Elektrodenmaterial den Abstand zwischen den Elektroden, was sich ebenfalls auf das Elektrolyseergebnis auswirkt.<sup>[71]</sup> Opferanoden finden Verwendung bei der kathodischen Kupplung von präfunktionalisierten Aromaten,<sup>[72]</sup> bei der elektroduktiven Carboxylierung<sup>[73,74,75]</sup> oder bei der Kreuzkupplungsreaktion von aktivierten Kohlenstoffradikalen.<sup>[76]</sup> Die kationische Polymerisation von ε-Caprolactam, initiiert durch Opferanoden, ist ebenfalls beschrieben.<sup>[77]</sup>

Unter dem Gesichtspunkt der Energieeffizienz ist anzumerken, dass Opferanoden nicht umweltfreundlich sind, da ihre Herstellung bereits große Mengen an Energie verbraucht.<sup>[71]</sup>

#### 3.1.1. Der Einfluss des Anodenmaterials

Bei der Auswahl des geeigneten Anodenmaterials ist neben dem Oxidationspotential auch zu beachten, dass das freigesetzte Kation in Lösung geht und an der chemischen Reaktion teilnehmen kann. Baran et al. beschreiben eine skalierbare elektrochemische Birch-Reduktion unter milden Bedingungen (Schema 13). Obwohl der Prozess ausschließlich an der Kathode abläuft, konnten sie zeigen, dass die Wahl des Anodenmaterials einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute und die Reaktionsbedingungen hat. Bei der Verwendung von Mg-Anoden kann die Reaktion bei Zimmertemperatur gefahren werden. Wird unter den gleichen Bedingungen eine Aluminiumanode verwendet, muss die Elektrolysetemperatur auf –78 °C herabgesetzt werden, um eine selektive Produktbildung zu ermöglichen. Die Verwendung einer Kupfer- oder Graphitanode in Kombination mit





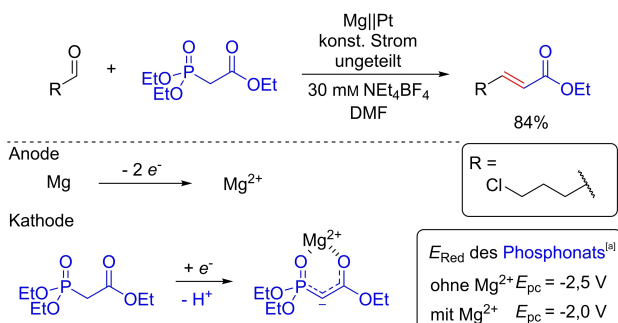
**Schema 13.** Elektrochemische Birch-Reduktion bei Zimmertemperatur.

indirekten Reduktionsmitteln wie Pyrrol, Hydrazin oder Formiat liefert hingegen keine Ausbeute.<sup>[78]</sup>

Die elektrochemische Fixierung von Kohlendioxid ist ein vielversprechendes Werkzeug für die reduktive Synthese von Carbonsäuren. Mg und Al werden häufig als Opferanoden eingesetzt.<sup>[75,79]</sup> Dabei werden die wenig reaktiven Al- und Mg-Carboxylate *in situ* gebildet, wodurch die Kolbe-Reaktion des gebildeten Produkts als mögliche Nebenreaktion an der Anode unterdrückt wird.<sup>[80]</sup> Der signifikante Einfluss der gelösten Kationen wurde von Frontana-Uribe et al. in der elektrochemischen Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion zur Synthese von (*E*)-ungesättigten Estern nachgewiesen (Schema 14). Die kathodische Deprotonierung des Phosphonats treibt die Reaktion an, wobei keine zusätzliche Base benötigt wird. Als anodische Gegenreaktion wird die Oxidation einer Magnesiumanode beschrieben. Im Rahmen von zykovoltamperographischen Messungen wurde gezeigt, dass die Reduktion vom Phosphonat um 0,5 V weniger negativ ist, wenn Mg<sup>2+</sup>-Ionen in Lösung sind, da diese das Phosphorylid koordinieren können.<sup>[81]</sup>

### 3.1.2. Verwendung der freigesetzten Ionen

Das von der Opferanode freigesetzte Ion kann jedoch nicht nur zur Stabilisierung von Intermediaten verwendet werden, sondern auch aktiv an der Reaktion teilnehmen. Eine

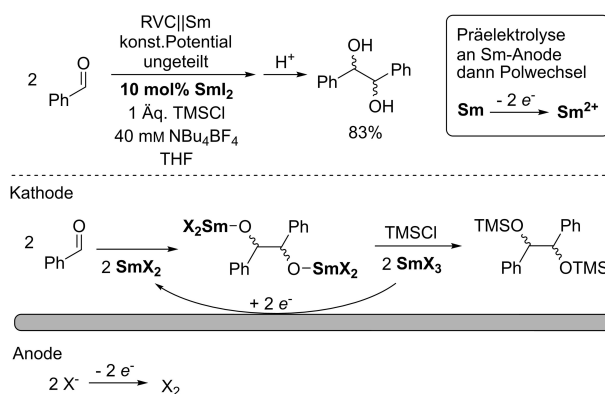


**Schema 14.** Elektrochemische Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion. [a] Potential vs. Ag/AgCl.

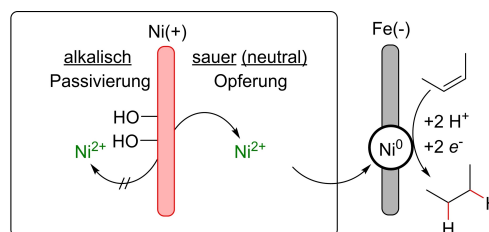
Alternative zur reinen Opferung der Anoden ist die Synthese von Metallreagenzien aus dem Anodenmaterial. Es wird sowohl über die Synthese von anorganischen Metallreagenzien wie FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[82]</sup> als auch über die Synthese von metallorganischen Verbindungen wie Cu<sup>I</sup>-Carbenen<sup>[83]</sup> oder Metalla-salenen berichtet.<sup>[84]</sup>

Dunach und Mitarbeiter beschreiben ein Sm<sup>II</sup>-System für katalytische Kupplungsreaktionen unter Verwendung einer Magnesium-Opferanode.<sup>[85]</sup> Auch wenn dieses in diversen Kupplungsreaktionen angewandt wurde, kann die Anwesenheit eines entsprechenden zweiten Metalls eine Ligandenumverteilung begünstigen. Es konnte ebenfalls nicht gezeigt werden, ob die Sm<sup>II</sup>-Spezies kathodisch gebildet wird oder durch Mg reduziert.<sup>[86]</sup> Daher konzentrierten sich Mellah et al. darauf, die Effizienz des Sm<sup>II</sup>-Elektrokatalysators durch Verwendung inerte Elektroden zu verbessern (Schema 15). Eine RVC-Anode mit einer Sm-Kathode zeigt ähnliche Ergebnisse mit Halogenidoxidation als Gegenreaktion.<sup>[87]</sup> Sie kombinieren diesen Ansatz mit der Verwendung einer Sm-Opferanode zur *in-situ*-Bildung der Sm<sup>II</sup>-Spezies durch eine Präelektrolyse.<sup>[88]</sup>

Navarro et al. berichten über ein effizientes Verfahren zur elektrokatalytischen Hydrierung von Alkenen unter Verwendung einer Eisenkathode und einer Nickel-Opferanode. Die Ni<sup>2+</sup>-Ionen der Anode werden an der Kathode reduziert und abgeschieden, wo sie eine katalytisch aktive Nickeloberfläche bilden (Schema 16). Dies ermöglicht eine ständige Erneuerung der aktiven Oberfläche. Verschiedene Alkene können im leicht sauren, wässrigen Medium mit



**Schema 15.** Elektrochemische Sm<sup>II</sup>-medierte Kupplung von Aldehyden durch *In-situ*-Herstellung des Katalysators aus einer Sm-Opferanode.



**Schema 16.** Anwendung von Nickelanoden unter alkalischen oder sauren Bedingungen. Ni<sup>2+</sup> kann für die Elektroabscheidung und die anschließende elektrokatalytische Hydrierung verwendet werden.

hoher Stromausbeute hydriert werden. Bei Verwendung neutraler Bedingungen (NaCl statt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) wird mit steigendem pH-Wert im Verlauf der Elektrolyse die Fällung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  beobachtet. Bei basischem pH-Wert vor oder während der Elektrolyse passiviert die Nickeloberfläche als  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .<sup>[89]</sup>

Diese Passivierungsschicht schützt Nickelanoden vor Korrosion, da das Hydroxid in  $\text{NiO}(\text{OH})$  überführt wird.<sup>[90,91]</sup> Durch diese aktive Oberfläche kann die Elektrode als Sauerstoff-Transfer-Elektrode für die Oxidation von Alkoholen,<sup>[90,91]</sup> die Aufwertung nachhaltiger, chemischer Ausgangsstoffe<sup>[92]</sup> oder zur Anwendung für die Sauerstoffentwicklung in wässrigem alkalischen Medium verwendet werden.<sup>[93]</sup>

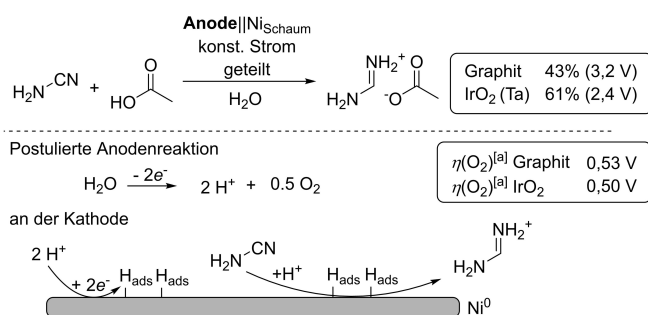
### 3.2. Sauerstoffentwicklung (OER)

Eine alternative anodische Gegenreaktion im Vergleich zu Opferanoden ist die Oxidation von (Ko-)Lösungsmitteln oder anderen Additiven. Hierfür wird häufig Wasser als harmlose und leicht verfügbare Elektronenquelle verwendet. Die Oxidation von Wasser führt zur Bildung von Sauerstoff. Die Überspannung hängt vom Anodenmaterial und dem pH-Wert ab.<sup>[94]</sup>

Im Vergleich zur Wasserstoffentwicklung benötigt die Sauerstoffentwicklung in der Regel eine höhere Überspannung.<sup>[95]</sup> Anodenmaterialien mit einer hohen Überspannung wie Bor-dotierter Diamant (BDD) oder Pt begünstigen daher die Bildung von Hydroxylradikalen und Wasserstoffperoxid.<sup>[96]</sup> BDD-Anoden werden in Gegenwart von Wasser zur Mineralisierung organischer Verunreinigungen verwendet, sind aber keine gute Wahl, wenn OER eine gewünschte Gegenreaktion ist.<sup>[97]</sup> Um die OER bei der Wasserspaltung oder als Gegenreaktion bei der elektro-organischen Synthese zu erleichtern, werden Anoden mit einer moderaten Überspannung wie Metalloxide oder Graphit verwendet.<sup>[98]</sup> Es wurden elektrokatalytische Elektroden mit niedriger Überspannung entwickelt. Anoden, die aus einem gemischten Metalloxid (MMO, *mixed metal oxide*) wie  $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  oder  $\text{Ir}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  auf Ti- oder Ta-Trägern bestehen, erfüllen dieses Kriterium.<sup>[99]</sup>

Es wurde ein Verfahren zur elektrokatalytischen Hydrierung von Cyanamid in wässriger Essigsäure beschrieben (Schema 17). Wird die Graphitanode durch eine MMO-Anode in einer Durchflusszelle ersetzt, erhöht sich die Ausbeute an Formamidinacetat, während gleichzeitig die Zellspannung sinkt. Dies führt zu einer erheblichen Steigerung der Energieeffizienz.<sup>[100]</sup> Die Überspannung für OER ist an Graphit nur geringfügig höher als an  $\text{IrO}_2$  bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .<sup>[101]</sup> Allerdings ist das Potential für eine C-Oxidation an der Graphitoberfläche zu CO und  $\text{CO}_2$  sehr gering. Daher kommt es zur Zersetzung der Anodenoberfläche und der Modifizierung des Graphits während der Elektrolyse, wodurch der Wirkungsgrad der OER im Verlauf der Elektrolyse abnimmt.<sup>[102]</sup>

Neben der Sauerstoffentwicklung spielen dimensionsstabile Anoden (DSA, *dimensionally stable anodes*) auch eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Chlorgas aus Chlo-



**Schema 17.** Leitsalzfreie elektrokatalytische Hydrierung von Cyanamid an Ni-Schaumkathoden mit OER als Gegenreaktion. [a] 0,5 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$  erhalten von Lit. [101].

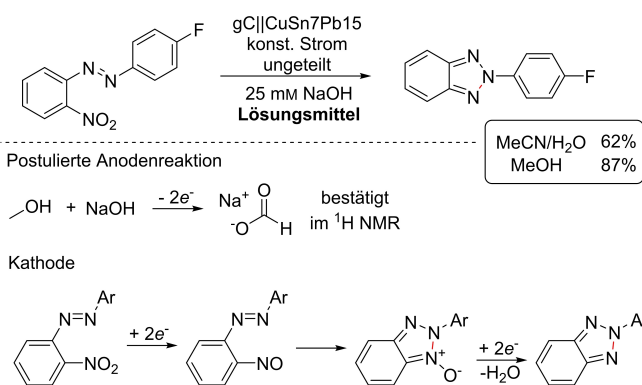
rid, wie bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse.<sup>[103]</sup> Allerdings spielt dies als Gegenreaktion in der elektro-organischen Synthese nur eine untergeordnete Rolle. Die Oxidation von Wasser an einer Platinanode wird auch im Baizer-Verfahren zur elektrochemischen Hydrodimerisierung von Acrylnitril in einer geteilten Zelle beschrieben.<sup>[104]</sup>

Da Wasser wegen der schlechten Löslichkeit der meisten organischen Substrate in Wasser oft nicht als Lösungsmittel für organische Reaktionen geeignet ist, wird die Zugabe von nur äquimolaren Mengen Wasser oder die Verwendung als Ko-Lösungsmittel im Elektrolyten oft als Trick genutzt, um die Sauerstoffbildung in einem überwiegend organischen Lösungsmittel zu gewährleisten. In diesem Fall kann Wasser auch als Protonenquelle dienen, da viele Reduktionen mit der Aufnahme stöchiometrischer Mengen von Protonen einhergehen. Eine oft beschriebene Methode ist die Kombination von MeCN oder Alkoholen mit Wasser an Glaskohlenstoffanoden.<sup>[105]</sup> Bei diesem Ansatz können sogar Nitro- und Amine in ungeteilten Zellen ohne Rückoxidation synthetisiert werden, da die OER bevorzugt wird. Diese Gegenreaktion wird auch bei der Reduktion von prochiralen Ketonen nach Yadav et al. beschrieben, wobei DMF/Wasser 9:1 im Anolyt verwendet wird.<sup>[106]</sup>

### 3.3. Die Oxidation von Alkoholen

Neben der Oxidation von Wasser spielt auch die Oxidation kurzkettiger Alkohole als Gegenreaktion eine bedeutende Rolle. Von besonderem Interesse ist dabei die Oxidation von Methanol. Bei vollständiger Oxidation wird MeOH über Formaldehyd, Ameisensäure oder Formiat schließlich zu Kohlendioxid umgewandelt. Das Oxidationspotential von Alkoholen hängt sowohl vom Anodenmaterial als auch vom pH-Wert der Lösung ab.<sup>[107]</sup>

In unserer Gruppe wurde die elektrochemische Synthese von Benzo[d]triazolen beschrieben (Schema 18). Die anfängliche Reduktion wurde in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch durchgeführt, was Sauerstoffentwicklung begünstigt. Tatsächlich wurde die Ausbeute jedoch erheblich gesteigert, als das Lösungsmittel auf Methanol umgestellt wurde. Es wurde angenommen, dass der Vorteil zum einen in der besseren Löslichkeit der Ausgangsstoffe und zum



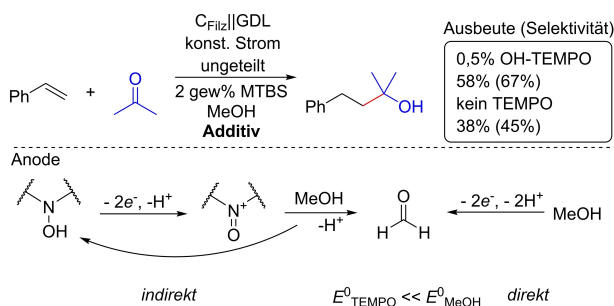
**Schema 18.** Kathodische Synthese von Benzotriazolen mit MeOH-Oxidation als Gegenreaktion.

anderen in der bevorzugten Gegenreaktion liegt. Die Oxidation von MeOH wurde durch den Nachweis von Natriumformiat im Roh-NMR bestätigt. Die Verwendung von NaOH als Leitsalz hatte einen günstigen Einfluss auf die Bildung von Formiat, da es das Formiat stabilisiert und das Oxidationspotential von MeOH verringert.<sup>[108]</sup>

Bei der BASF wurde ein Verfahren zur reduktiven Kupplung von Styrolderivaten und aliphatischen Carbonylen in einer ungeteilten Zelle entwickelt (Schema 19). Die Oxidation von Methanol als Lösungsmittel wird als Gegenreaktion beschrieben. Die Selektivität und die Ausbeute der reduktiven Kupplung hängen stark von der Effizienz der Gegenreaktion ab. So kann durch Zugabe von katalytischen Mengen an 4-Hydroxy-TEMPO das notwendige Potential an der Gegenelektrode gesenkt und die Produktausbeute erhöht werden. Die Senkung des Anodenpotentials hat auch den Vorteil, dass die anodische Oxidation der aromatischen Vinylverbindung unterdrückt wird.<sup>[109]</sup>

### 3.4. Anodische Additive

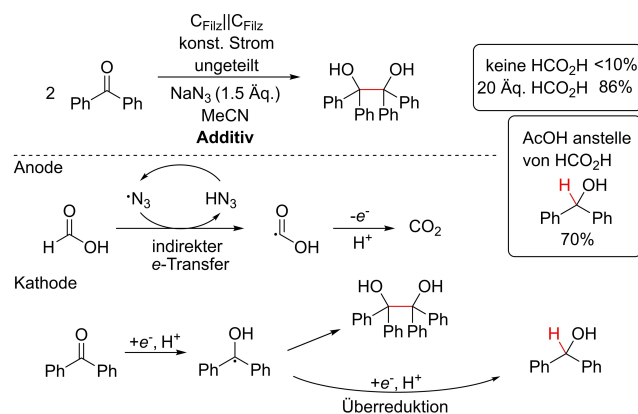
Wenn die Zugabe von Wasser, Alkoholen oder die Verwendung einer Opferanode unerwünscht ist oder zu unerwünschten Nebenprodukten in der Reaktion führt, ist es unvermeidlich, Additive hinzuzufügen, die den Oxidationsprozess unterstützen. Die bekanntesten Beispiele sind Form-



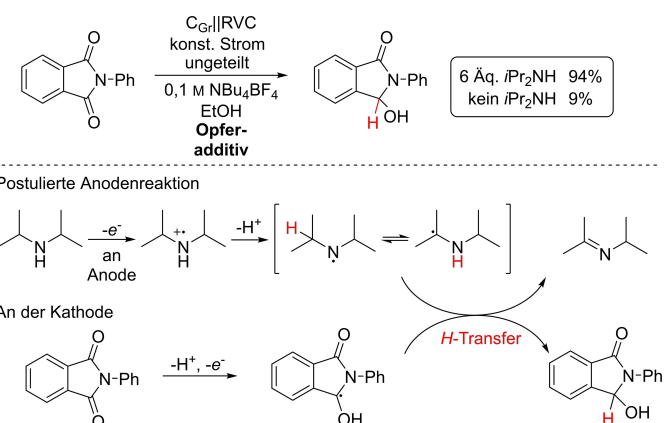
**Schema 19.** Reduktive Addition von Styrolen an aliphatische Carbonyle. GDL: Gas-Diffusions-Layer. MTBS: Methyltributylammoniummethylsulfat.

iate oder Oxalate. Diese unterliegen beide der Oxidation zu CO<sub>2</sub> bei niedrigem Potential. Dabei werden unterschiedliche Äquivalente an Protonen freigesetzt. In beiden Fällen dienen die Carboxylate als indirekte Reduktionsmittel. In solchen Fällen muss immer geprüft werden, ob die eigentliche Reduktion über die Kathode oder durch das Additiv selbst erfolgt. Wang et al. berichten über eine Synthese zur elektrochemischen Bildung von Pinakolen aus Ketonen (Schema 20). Ameisensäure wird als Opferadditiv für die Anode zugegeben. Wird sie weggelassen, nimmt die Ausbeute an Pinakol drastisch ab. Es hat sich gezeigt, dass Natriumazid als Leitsalz einen positiven Effekt auf die Oxidation von Formiat hat, da der Elektronentransfer bevorzugt wird. Bei Verwendung von Essigsäure anstelle von Ameisensäure wird Diphenylmethanol aus der Hydrierung von Benzophenon als Hauptprodukt beobachtet.<sup>[110]</sup>

Eine weitere nicht nachhaltige, aber praktische Laborlösung ist die Oxidation von sterisch gehinderten Aminen. Xiang et al. berichten über die Reduktion von cyclischen Imiden zu Hydroxylactamen (Schema 21). Es kommt zu einem erheblichen Verlust an Ausbeute, wenn das sterisch gehinderte Amin nicht zugegeben wird. Die Oxidation des Amins führt zur Bildung eines Aminylradikals. Diese Spezi-



**Schema 20.** Elektrochemische Reduktion von Ketonen zu Pinakolen und Alkoholen.



**Schema 21.** Elektrochemische Reduktion von Phthalimiden unter Verwendung von sterisch anspruchsvollen Aminen als Elektronenquelle.

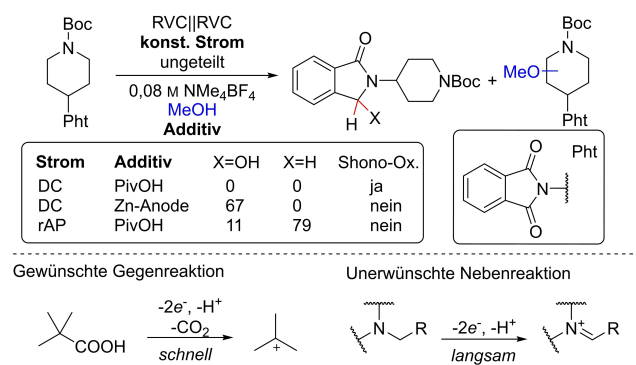
es ist sehr sauer und bildet nach dem Protonenaustausch mit dem Lösungsmittel neutrale Radikale. Diese Radikale bilden nach weiterer Oxidation und H-Abstraktion mit dem kathodisch gebildeten Zwischenprodukt ein Imin.<sup>[111]</sup>

Häufig werden sterisch anspruchsvolle *sec*-Amine oder tertiäre mit  $\alpha$ -Protonen wie Piperidin,<sup>[112]</sup> Diisopropylethylamin,<sup>[113]</sup> Trimethylamin<sup>[114]</sup> oder Triethanolamin<sup>[115]</sup> verwendet. Weniger gehinderte Amine unterliegen ebenfalls einer leichten anodischen Oxidation, aber das entstehende Radikal kann kovalent an diverse Anoden binden und diese chemisch modifizieren.<sup>[116]</sup> Amine ohne  $\alpha$ -H zersetzen sich<sup>[117]</sup> oder bilden stabile Radikalkationen (Triarylamino-Mediatoren).<sup>[118]</sup>

Baran und Mitarbeiter beschreiben ein ähnliches Desoxygenierungsprotokoll für Phthalimide unter Verwendung von schnell wechselnder Polarität (*rAP*, *rapid alternating polarity*, Schema 22). Durch die Anwendung von *rAP* können bessere Ausbeuten und eine ungewöhnlich hohe Selektivität erzielt werden. Um die gewünschte Gegenreaktion zu erzielen, wurde Pivalinsäure als Zusatzstoff hinzugefügt. Diese unterliegt der Nicht-Kolbe-Elektrolyse und wird nach der Reaktion mit MeOH in MTBE (Methyl-*tert*-butylether) umgewandelt. In verschiedenen mechanistischen Studien kann gezeigt werden, dass die Shono-Oxidation, die als Nebenprodukt an der Gegenelektrode auftritt, unterdrückt werden kann und somit die gewünschte anodische Gegenreaktion selektiver angetrieben werden kann.<sup>[119]</sup>

### 3.5. Die Oxidation von Halogeniden

Werden bei einer Reaktion Halogenide freigesetzt oder werden Halogenide als Leitsalze verwendet, kann eine Oxidation zu einer oxidierten Halogenspezies ( $X^+$ ,  $X^*$  oder  $X_2$ ) stattfinden. Die Oxidation findet in der Regel bei einem niedrigen Potential statt, was wiederum eine leichte Reduktion ermöglicht. Allerdings stellt die freigesetzte aktive Halogenspezies ein starkes Oxidationsmittel dar, das sich entweder positiv auf die gewünschte Reaktion auswirken kann, wenn eine Oxidation/Halogenierung erwünscht ist, oder als unerwünschtes Nebenprodukt aus der Reaktionslösung entfernt werden muss. Manthiram und Mitarbeiter entwickelten ein Protokoll für die reduktive Elektrocary-



**Schema 22.** Elektrochemische Desoxygenierung von Phthalimiden mit *rAP*. Boc: *tert*-Butoxycarbonyl. Piv: Pivaloyl.

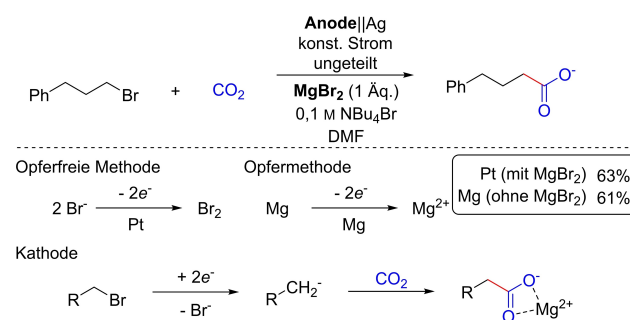
oxylierung von Alkylhalogeniden (Schema 23). Im Vergleich zu anderen synthetischen Ansätzen, die oft durch die Verwendung einer Opferanode eingeschränkt sind, können sie dieses vermeiden. Durch die Zugabe von  $\text{MgBr}_2$  wird eine Stabilisierung des Carboxylats erreicht, indem dieses durch  $\text{Mg}^{2+}$  koordiniert wird, das sonst bei Opferanoden-Methoden freigesetzt wird. Die Reaktion kann in einer ungeteilten Durchflusszelle durchgeführt werden. Als Gegenreaktion wird die Oxidation von Bromid zu Brom beschrieben. Wenn bei der Elektrolyse Chloride vorhanden sind, ist eine erhöhte Bromidmenge durch Zugabe von  $\text{NBu}_4\text{Br}$  notwendig, um die Bildung von  $\text{Cl}_2$  zu verhindern, da dies zu unerwünschten chlorierten Nebenprodukten führt.<sup>[80]</sup>

Die elektroreduktive Carboxylierung von Iminen an einer Al-Anode wird von Li und Mitarbeitern beschrieben (Schema 24). Die Anode wird hierbei nur teilweise geopfert. Auch Bromid aus dem Leitsalz wird an der Anode zu Brom oxidiert. Dieses wirkt nach der reduktiven Carboxylierung als Bromierungsmittel, das eine *N*-Bromaminosäure bildet.<sup>[74]</sup>

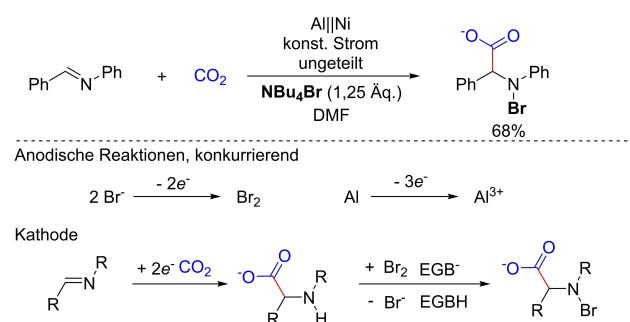
## 4. Gepaarte Elektrolysen

### 4.1. Organische Synthesen als Gegenreaktionen

In den letzten Jahren hat sich der Begriff "gepaarte Elektrolyse" im Rahmen von nachhaltiger und effizienter Prozessentwicklung durchgesetzt.<sup>[120]</sup> Bei der gepaarten Elektrolyse werden sowohl die Kathoden- als auch die Anodenreaktion



**Schema 23.** Carboxylierung von Organohalogeniden mit  $\text{CO}_2$  neben Bromid-Oxidation.

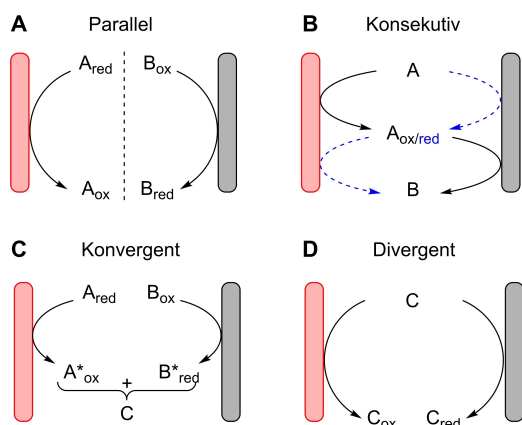


**Schema 24.** Elektrochemische Synthese von *N*-Bromaminosäuren.

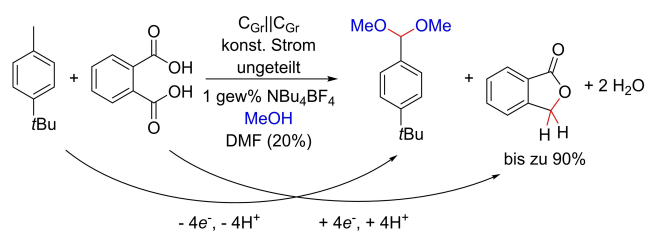
zu synthetisch wertvollen Produkten zusammengeführt. Diese Art der Elektrolyse ist ein energetisch sinnvoller und nachhaltiger Ansatz in der Elektrochemie, da auch die ansonsten harmlosen Nebenströme der Oxidation oder Reduktion weiter vermieden werden können. Gepaarte Elektrolysen sind jedoch oft nicht einfach durchzuführen, da sowohl die Anoden- als auch die Kathodenreaktionen genau aufeinander abgestimmt werden müssen und die entstehenden Produkte voneinander trennbar sein müssen. In der Terminologie gibt es vier Arten der gepaarten Elektrolyse: parallel, konsekutiv, konvergent, divergent (Schema 25).

Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen ist zu beachten, dass beide Reaktionen im gleichen Elektrolyten ablaufen. Die erforderliche Spannung muss in beiden Fällen aufeinander abgestimmt sein und es muss vor allem darauf geachtet werden, dass die zuvor genannten typischen Gegenreaktionen nicht als Konkurrenzreaktionen auftreten.

Das einfachste Beispiel ist die parallel gepaarte Elektrolyse. Hier werden zwei unabhängige, organische Reaktionen in demselben Elektrolyten durchgeführt. Die Synthese kann geteilt durchgeführt werden, was den Vorteil hat, dass die Halbzellen unabhängig voneinander aufgearbeitet werden können und Nebenreaktionen unterdrückt werden können. Der Ionenaustausch muss aber ermöglicht werden. Die Verwendung eines Separators führt jedoch zu einem Ohmschen Spannungsabfall. Von besonderem Interesse ist daher die parallel gepaarte Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle. Ein solches Verfahren wird u. a. bei der BASF eingesetzt. Die anodische Methoxylierung von *tert*-Butyltoluol zum



**Schema 25.** Übliche Formen der gepaarten Elektrolyse. Parallel (A), konsekutiv (B), konvergent (C), divergent (D).



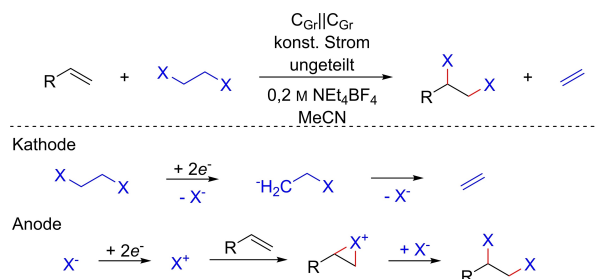
**Schema 26.** Anodische Methoxylierung von *tert*-Butyltoluol gepaart mit reduktiver Phthalid-Synthese.

geschützten Aldehyd ist gekoppelt mit der Reduktion von Phthalsäure zu Phthalid (Schema 26). Beide elektrochemischen Reaktionen können in MeOH durchgeführt werden und die Protonen sind ausgeglichen.<sup>[121]</sup>

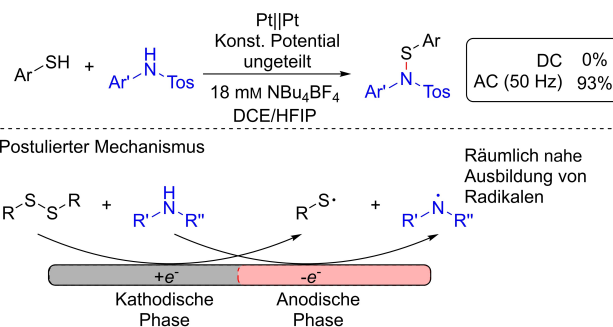
Ein kürzlich formuliertes Beispiel dafür, wie Gegenreaktionen gekoppelt werden können, wurde von Waldvogel und Morandi gegeben. Bei der  $e^-$ -Shuttle-Elektrolyse wird die kathodische Dehalogenierung von vicinalen Dihalogeniden mit der Dihalogenierung von Alkenen kombiniert (Schema 27). Bei dieser Methode wird der reversible Transport von vicinalen Dihalogeniden zur selektiven Synthese genutzt. Es können sowohl die Herstellung der Dihalogenide ohne den Einsatz gefährlicher Oxidationsmittel (Ersatz von Chlor durch  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) als auch der präparative Abbau persistenter Schadstoffe erreicht werden.<sup>[122]</sup>

Die konsekutive Elektrolyse ist auch bekannt als Prinzip für die Synthese von Nitrilen aus der Oxidation von Aldoximen zu Nitriloxiden und deren Reduktion,<sup>[123]</sup> für die Herstellung von Nitrosobenzolen durch Oxidation von Hydroxylaminen aus der Nitrobenzol-Reduktion zur Herstellung von Heterozyklen<sup>[124]</sup> oder für die Arylierung von Heteroarenen mit Aryldiazoniumsalzen.<sup>[125]</sup>

Bei einer konvergenten Synthese bilden anodische und kathodische Reaktion reaktive Zwischenprodukte. Diese wandern in Lösung und gehen in dieser eine Reaktion miteinander ein. Lei und Mitarbeiter beschrieben eine Methode zur *S,N*-Kupplung von Thiolen und (Sulfon-)Amiden zu Sulfenamiden (Schema 28). In einer vorgeschalteten Reaktion wird das Thiol zum Disulfid oxidiert. Bei diesem Prozess tritt HER als Gegenreaktion auf. In der zweiten



**Schema 27.** Konsekutiv gepaarte Synthese für den  $e^-$ -Shuttle zum reversiblen Transfer von Dihalogeniden.



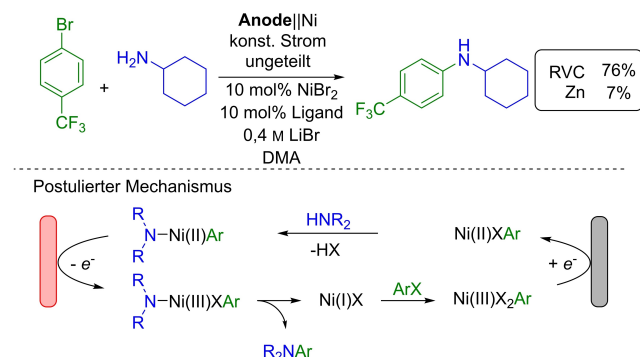
**Schema 28.** Konvergente Synthese von Sulfenamiden unter Verwendung von Wechselstrom.

Phase der Elektrolyse wird das Disulfid zum *S*-zentrierten Radikal reduziert. Dies geschieht neben *N*-Oxidation zum (Sulfon-)Amidyl-Radikal in der anodischen Phase. Der Erfolg der Reaktion ist daran gebunden, dass kein Stofftransport erforderlich ist. Zur Unterdrückung von Sekundär- oder Nebenreaktionen, die aus einem langsamen Stofftransport resultieren, können sowohl Anoden- als auch Kathodenreaktionen durch Anlegen von Wechselstrom (AC, *alternating current*) an derselben Elektrode durchgeführt werden. Die Grundlage hierfür ist, dass Anoden- und Kathodenmaterial gleich sind. Wird dieselbe Reaktion unter Gleichstrombedingungen (DC, *direct current*) durchgeführt, wird das *S,N*-Produkt nicht nachgewiesen.<sup>[126]</sup>

Eine weitere Methode für eine konvergente Synthese wird von der Hilt-Gruppe beschrieben. Sie berichten über eine Methode zur Dibromierung von Alkenen durch die anodische Oxidation von Bromid gepaart mit Sauerstoffreduktion als Gegenreaktion. Das bei der Reduktion gebildete Wasserstoffperoxid dient auch als Oxidationsmittel für die Oxidation von Bromid zu Brom. Diese Methode ermöglicht die Bildung von Brom sowohl an der Kathode als auch an der Anode.<sup>[127]</sup>

#### 4.2. Elektro-medierte Ni-Katalyse

Die Kombination von Übergangsmetallkatalyse und elektro-organischer Synthese hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen.<sup>[128]</sup> Durch diesen kombinierten Ansatz können elektrochemische Reaktionen mild und stereoselektiv gesteuert werden. Bei oxidativen oder reduktiven Kupplungen wird entweder der Katalysator (re)aktiviert oder das organische Substrat an der entsprechenden Elektrode transformiert. Dabei werden in der Regel einfach durchzuführende Gegenreaktionen wie HER, Opferanoden oder Halogenoxidation durchgeführt.<sup>[129]</sup> Besonderes Augenmerk gilt gepaarten Übergangsmetallkatalysierten Kupplungen. Baran et al. beschreiben eine Methode zur Aminierung von Arylhalogeniden (Schema 29). Dabei geht die elektroreduktive Aktivierung des Ni<sup>II</sup>-Katalysators zu Ni<sup>I</sup> als erster Schritt voran. Die aktive Nickelspezies schiebt sich in die Aryl-Halogenid-Bindung. Der Aren-Ni-Komplex wird an der Kathode reduziert. Nach dem Ligandenaustausch mit



**Schema 29.** Ni-katalysierte Aminierung von Arylhalogeniden. Ligand: 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridin.

Amin wird der Komplex an der Anode oxidiert. Nach der Oxidation folgt die reduktive Eliminierung des *C,N*-gekuppelten Produkts. Wenn die RVC-Anode durch eine Zn-Opferanode ersetzt wird, sinkt die Ausbeute drastisch und es werden große Mengen Biaryl als Produkt gefunden.<sup>[130]</sup> Ein ähnlicher Mechanismus wird bei der Arylierung von *NH*-Sulfoximinen,<sup>[131]</sup> der Thiolierung von Arylhalogeniden<sup>[132]</sup> oder der Oxygenierung von Sulfiden gefunden.<sup>[133]</sup>

#### 5. Zusammenfassung

Bei der Durchführung und Entwicklung neuer elektrochemischer Routen ist die Wahl der Gegenreaktion ein wichtiges Mittel, um eine gezielte Reaktionskontrolle zu ermöglichen. Die richtige Wahl der Gegenreaktion dient nicht nur dazu, eine Faradaysche Umsetzung zu ermöglichen, sondern trägt oft auch aktiv zum Ergebnis der Reaktion bei. Daher ist es wichtig, sich bei der Durchführung einer Elektrosynthese über mögliche Gegenreaktionen Gedanken zu machen und deren Einfluss auf die Reaktion zu untersuchen. Die Entwicklung der gepaarten Elektrolyse ist von besonderem Interesse für weitere Untersuchungen, da organische Reaktionen als Gegenreaktionen ablaufen. Hier entfallen Reagenzabfälle und Nebenstromprodukte weitestgehend. Dennoch stellen die klassischen Nebenströme der Oxidation eine der größten Besonderheiten der Elektrolyse dar. Wasserstoff und Bio-Methanol aus der CO<sub>2</sub>-Reduktion werden bereits als nachhaltige Kraftstoffe der Zukunft betrachtet und können somit effizient als Speicherformen für überschüssige Energie aus chemischen Prozessen genutzt werden.

#### Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Wa1276/17-2) für finanzielle Unterstützung. Unterstützung durch SusInnoScience (Forschungsinitiative des Landes Rheinland-Pfalz) und ECHELON (Carl Zeiss Foundation) wird hoch anerkannt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

#### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Elektrochemie · Gepaarte Elektrolyse · Opferanoden · Sauerstoff · Wasserstoff

- [1] a) S. R. Waldvogel, B. Janza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7122–7123; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7248–7249; b) A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594–5619; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5694–5721; c) S. Möhle, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, S. R. Waldvogel, *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6018–6041; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6124–6149; d) D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12386–12400; e) M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230–13319; f) M. D. Kärkäs, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5786–5865; g) J.-I. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265–2299; h) R. D. Little, K. D. Moeller, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4483–4484; i) C. Zhu, N. W. J. Ang, T. H. Meyer, Y. Qiu, L. Ackermann, *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 415–431; j) E. J. Horn, B. R. Rosen, P. S. Baran, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 302–308.
- [2] a) B. A. Frontana-Uribe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099; b) Y. Yuan, A. Lei, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 802.
- [3] O. Hammerich, B. Speiser, *Organic Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, **2015**.
- [4] K. D. Moeller, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4817–4833.
- [5] J. E. Nutting, J. B. Gerken, A. G. Stamoulis, D. L. Bruns, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15875–15885.
- [6] a) T. H. Meyer, I. Choi, C. Tian, L. Ackermann, *Chem* **2020**, *6*, 2484–2496; b) G. Hilt, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 395–405; c) C. Kingston, M. D. Palkowitz, Y. Takahira, J. C. Vantourout, B. K. Peters, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 72–83.
- [7] a) D. M. Heard, A. J. J. Lennox, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18866–18884; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19026–19044; b) J. Seidler, J. Strugatchi, T. Gärtner, S. R. Waldvogel, *MRS Energy Sustainability* **2020**, *7*, e42; c) S. R. Waldvogel, S. Lips, M. Selt, B. Riehl, C. J. Kampf, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6706–6765; d) J. L. Röckl, D. Pollok, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 45–61.
- [8] a) T. Wu, B. H. Nguyen, M. C. Daugherty, K. D. Moeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3562–3565; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3600–3603; b) B. H. Nguyen, R. J. Perkins, J. A. Smith, K. D. Moeller, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11953–11962.
- [9] A. Hickling, F. W. Salt, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *36*, 1226–1235.
- [10] a) N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, T. Kurosu, M. Iida, S. Wakita, Y. Nishiki, T. Shimamune, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2358–2362; b) S. R. Waldvogel, S. Mentizi, A. Kirste, *Boron-Doped Diamond Electrodes for Electroorganic Chemistry. In Radicals in Synthesis III. Topics in Current Chemistry, Bd. 320* (Hrsg.: M. Heinrich, A. Gansäuer), Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [11] a) N. Dubouis, A. Grimaud, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9165–9181; b) A. M. Couper, D. Pletcher, F. C. Walsh, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 837–865.
- [12] D. Wang, P. Wang, S. Wang, Y.-H. Chen, H. Zhang, A. Lei, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2796.
- [13] a) H. Park, C. D. Vecitis, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7616–7626; b) M. N. Elinson, S. K. Feducovich, T. L. Lizunova, G. I. Nikishin, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3063–3069; c) J. Lugiņina, M. Linden, M. Bazulis, V. Kumpiņš, A. Mishnev, S. A. Popov, T. S. Golubeva, S. R. Waldvogel, E. E. Shults, M. Turks, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2557–2577.
- [14] Y. Kashiwagi, J. Anzai, *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 324–326.
- [15] a) K. Shirai, T. Hamamoto, T. Maki, O. Onomura, N. Kise, Y. Aoyama, Y. Matsumara, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 191–197; b) G. I. Nikishin, M. N. Elinson, T. L. Lizunova, B. I. Ugrak, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2655–2656; c) X. Kong, Y. Tian, X. Chen, Y. Chen, W. Wang, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 13610–13617.
- [16] a) M. M. Hielscher, B. Gleede, S. R. Waldvogel, *Electrochim. Acta* **2021**, *368*, 137420; b) M. Hielscher, E. K. Oehl, B. Gleede, J. Buchholz, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3904–3910; c) M. Selt, B. Gleede, R. Franke, A. Stenglein, S. R. Waldvogel, *J. Flow Chem.* **2021**, *11*, 143–162; d) L. Schulz, S. Waldvogel, *Synlett* **2019**, *30*, 275–286; e) A. Lipp, D. Ferenc, C. Gütz, M. Geffe, N. Vierengel, D. Schollmeyer, H. J. Schäfer, S. R. Waldvogel, T. Opatz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11055–11059; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11221–11225; f) A. Kirste, S. Hayashi, G. Schnakenburg, I. M. Malkowsky, F. Stecker, A. Fischer, T. Fuchigami, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14164–14169.
- [17] a) T. Morofuji, A. Shimizu, J.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5000–5003; b) S. Herold, S. Möhle, M. Zirbes, F. Richter, H. Nefzger, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1274–1278; c) S. Möhle, S. Herold, N. D. Hillerson, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 121–125; d) S. Möhle, S. Herold, F. Richter, H. Nefzger, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2196–2210; e) L. J. Wesenberg, E. Diehl, T. J. B. Zähringer, C. Dörr, D. Schollmeyer, A. Shimizu, J.-I. Yoshida, U. A. Hellmich, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17574–17580; f) L. J. Wesenberg, S. Herold, A. Shimizu, J.-I. Yoshida, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12096–12099.
- [18] D. Zollinger, U. Griesbach, H. Pütter, C. Comminellis, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 600–604.
- [19] a) T. Siu, A. K. Yudin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1839–1842; b) T. Siu, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 530–531.
- [20] H.-B. Zhao, P. Xu, J. Song, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15153–15156; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15373–15376.
- [21] J.-I. Yoshida, S. Suga, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2650.
- [22] J.-I. Yoshida, T. Murata, S. Isoe, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, C23–C27.
- [23] J.-I. Yoshida, S. Suga, S. Suzuki, N. Kinomura, A. Yamamoto, K. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9546–9549.
- [24] S. Kim, K. Hayashi, Y. Kitano, M. Tada, K. Chiba, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3735–3737.
- [25] N. Fu, L. Li, Q. Yang, S. Luo, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2122–2125.
- [26] B. Zu, J. Ke, Y. Guo, C. He, *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 627–632.
- [27] M. Elsherbini, B. Winterson, H. Alharbi, A. A. Folgueziras-Amador, C. Génot, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9811–9815; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9916–9920.
- [28] J. D. Herszman, M. Berger, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7893–7896.
- [29] K. Watts, W. Gattrell, T. Wirth, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1108–1114.
- [30] S. Tang, Y. Liu, A. Lei, *Chem* **2018**, *4*, 27–45.
- [31] H.-T. Tang, J.-S. Jia, Y.-M. Pan, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 5315–5333.
- [32] a) T. Gieshoff, A. Kehl, D. Schollmeyer, K. D. Moeller, S. R. Waldvogel, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12317–12324; b) T. Gieshoff, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9437–9440; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9587–9590; c) T. Gieshoff, V. Trieu, J. Heijl, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1578–1582.
- [33] M. Klein, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23197–23201; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 23382–23387.
- [34] J. L. Röckl, M. Dörr, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 3686–3694.
- [35] L. Li, M. Xue, X. Yan, W. Liu, K. Xu, S. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 4615–4618.
- [36] J. Wu, Y. Zhou, Y. Zhou, C.-W. Chiang, A. Lei, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8320–8323.
- [37] F. Wang, S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 561–574.
- [38] a) A. Saraswat, L. K. Sharma, S. Singh, I. R. Siddiqui, R. K. P. Singh, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 1393–1399; b) S. Kim, R. Uchiyama, Y. Kitano, M. Tada, K. Chiba, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 152–156.
- [39] H. Lund, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *584*, 174–181.
- [40] D. Minato, S. Mizuta, M. Kuriyama, Y. Matsumura, O. Onomura, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9742–9748.

- [41] a) O. Baslé, N. Borduas, P. Dubois, J. M. Chapuzet, T.-H. Chan, J. Lessard, C.-J. Li, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8162–8166; b) M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini, G. Sotgiu, A. Inesi, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1355–1359.
- [42] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [43] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717–8724.
- [44] a) B. Haouas, T. Saied, H. Ayari, Y. Arfaoui, M. L. Benkhou, K. Boujlel, *J. Sulfur Chem.* **2016**, *37*, 391–400; b) N. Sbei, B. Batanero, F. Barba, B. Haouas, M. L. Benkhou, I. Barba, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2068–2072.
- [45] K.-S. Du, J.-M. Huang, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2911–2915.
- [46] J. K. Foley, C. Korzeniewski, S. Pons, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 201–206.
- [47] a) J. S. Mayell, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 421–425; b) S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1582–1585.
- [48] C. E. Dahm, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *402*, 91–96.
- [49] O. R. Brown, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *35*, 13–19.
- [50] S. Pons, S. B. Khoo, *Electrochim. Acta* **1982**, *27*, 1161–1169.
- [51] T. Wirtanen, T. Prenzel, J.-P. Tessonnier, S. R. Waldvogel, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 10241–10270.
- [52] R. Barhdadi, J. Gal, M. Heintz, M. Troupel, J. Périchon, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5091–5098.
- [53] X. Meng, Y. Zhang, J. Luo, F. Wang, X. Cao, S. Huang, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1169–1174.
- [54] a) S. P. Blum, T. Karakaya, D. Schollmeyer, A. Klapars, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5056–5062; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 5114–5120; b) S. P. Blum, D. Schollmeyer, M. Turks, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8358–8362; c) S. P. Blum, L. Schäffer, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4775–4778; d) S. P. Blum, K. Hofman, G. Manolikakes, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 8236–8249.
- [55] S. Bazzi, G. Le Duc, E. Schulz, C. Gosmini, M. Mellah, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 8546–8550.
- [56] O. Melchaeva, P. Voyame, V. C. Bassetto, M. Prokein, M. Renner, E. Weidner, M. Petermann, A. Battistel, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3660–3670.
- [57] a) H. Naragino, Y. Saitoh, K. Honda, *Electrochem. Commun.* **2022**, *134*, 107164; b) K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 871–874; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 890–893.
- [58] a) M. Bevilacqua, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, H. A. Müller, W. Oberhauser, E. Vesselli, F. Vizza, *Energy Technol.* **2014**, *2*, 522–525; b) X. V. Medvedeva, J. J. Medvedev, S. W. Tatarchuk, R. M. Choueiri, A. Klinkova, *Green Chem.* **2020**, *22*, 4456–4462.
- [59] R. Zhang, W. Lv, L. Lei, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 24–29.
- [60] a) M. Ma, K. Djanashvili, W. A. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20861–20867; b) J. Rosen, G. S. Hutchings, Q. Lu, S. Rivera, Y. Zhou, D. G. Vlachos, F. Jiao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4293–4299.
- [61] a) M. Irfan Malik, Z. O. Malaibari, M. Atieh, B. Abussaud, *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *152*, 468–477; b) T. Kobayashi, H. Takahashi, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 285–286.
- [62] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7050.
- [63] a) C. Finn, S. Schnitger, L. J. Yellowlees, J. B. Love, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1392–1399; b) X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, J. Xuan, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 836–849; c) C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2423–2436.
- [64] S. Park, D. T. Wijaya, J. Na, C. W. Lee, *Catalysts* **2021**, *11*, 253.
- [65] S. Verma, S. Lu, P. J. A. Kenis, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 466–474.
- [66] N. P. Martínez, M. Isaacs, K. K. Nanda, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 5617–5637.
- [67] M. J. Llorente, B. H. Nguyen, C. P. Kubiak, K. D. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15110–15113.
- [68] T. Li, Y. Cao, J. He, C. P. Berlinguette, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 778–783.
- [69] a) J. Chaussard, J.-C. Folest, J.-Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, M. Troupel, *Synthesis* **1990**, *1990*, 369–381; b) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 987–992.
- [70] P. Vansek, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 8–21–8–23.
- [71] S. B. Beil, D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14750–14759; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 14874–14883.
- [72] a) K.-J. Jiao, D. Liu, H.-X. Ma, H. Qiu, P. Fang, T.-S. Mei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6520–6524; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 6582–6586; b) R. Barhdadi, C. Courtinard, J. Y. Nédélec, M. Troupel, *Chem. Commun.* **2003**, 1434–1435; c) D.-K. Kweon, Y.-S. Jang, H.-B. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1049–1050; d) S. Torii, H. Tanaka, K. Morisaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1655–1658.
- [73] a) M. Tokuda, *J. Nat. Gas Chem.* **2006**, *15*, 275–281; b) M. A. Chowdhury, H. Senboku, M. Tokuda, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 475–481.
- [74] C.-H. Li, X.-Z. Song, L.-M. Tao, Q.-G. Li, J.-Q. Xie, M.-N. Peng, L. Pan, C. Jiang, Z.-Y. Peng, M.-F. Xu, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1855–1860.
- [75] Y. Qu, C. Tsuneishi, H. Tateno, Y. Matsumura, M. Atobe, *React. Chem. Eng.* **2017**, *2*, 871–875.
- [76] a) T. Koyanagi, A. Herath, A. Chong, M. Ratnikov, A. Valiere, J. Chang, V. Molteni, J. Loren, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 816–820; b) Y. Liu, X. Tao, Y. Mao, X. Yuan, J. Qiu, L. Kong, S. Ni, K. Guo, Y. Wang, Y. Pan, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6745.
- [77] G. Pierre, D. Limosin, N.-E. Djelali, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2767–2775.
- [78] B. K. Peters, K. X. Rodriguez, S. H. Reisberg, S. B. Beil, D. P. Hickey, Y. Kawamata, M. Collins, J. Starr, L. Chen, S. Udyavara et al, *Science* **2019**, *363*, 838–845.
- [79] a) G. Courtis, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 1–44; b) H. Kamekawa, H. Senboku, M. Tokuda, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1591–1594; c) M. Tokuda, T. Kabuki, Y. Katoh, H. Suginome, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3345–3348; d) A. A. Isse, C. Durante, A. Gennaro, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 810–813.
- [80] N. Corbin, D.-T. Yang, N. Lazouski, K. Steinberg, K. Manthiram, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 12365–12376.
- [81] A. Palma, B. A. Frontana-Urbe, J. Cárdenas, M. Saloma, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 455–459.
- [82] a) X. Sun, K. Zu, H. Liang, L. Sun, L. Zhang, C. Wang, V. K. Sharma, *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 1155–1164; b) J. Wang, T. Zheng, H. Liu, G. Wang, Y. Zhang, C. Cai, *Electrochim. Acta* **2020**, *356*, 136706.
- [83] a) M. R. Chapman, Y. M. Shafi, N. Kapur, B. N. Nguyen, C. E. Willans, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1282–1284; b) B. R. M. Lake, E. K. Bullough, T. J. Williams, A. C. Whitwood, M. A. Little, C. E. Willans, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4887–4889.
- [84] M. R. Chapman, S. E. Henkelis, N. Kapur, B. N. Nguyen, C. E. Willans, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 351–356.
- [85] H. Hébré, E. Duñach, J. Périchon, *Synlett* **1992**, *1992*, 293–294.
- [86] R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666–11667.
- [87] L. Sun, K. Sahloul, M. Mellah, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2568–2573.
- [88] K. Sahloul, L. Sun, A. Requet, Y. Chahine, M. Mellah, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11205–11209.



- [89] D. S. Santana, G. O. Melo, M. V. F. Lima, J. R. R. Daniel, M. C. C. Areias, M. Navarro, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 569, 71–78.
- [90] P. M. Robertson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, 111, 97–104.
- [91] J. Kaulen, H.-J. Schäfer, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3299–3308.
- [92] a) M. Breiner, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Green Chem.* **2021**, 23, 6449–6455; b) M. Zirbes, D. Schmitt, N. Beiser, D. Pitton, T. Hoffmann, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 155–161; c) A. L. Rauen, F. Weinelt, S. R. Waldvogel, *Green Chem.* **2020**, 22, 5956–5960; d) D. Schmitt, C. Regenbrecht, M. Hartmer, F. Stecker, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 473–480.
- [93] T. Shinagawa, M. T.-K. Ng, K. Takahabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 5061–5065; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 5143–5147.
- [94] A. Hickling, S. Hill, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, 1, 236.
- [95] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4347–4357.
- [96] S. Lips, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 1649–1660.
- [97] a) S. O. Ganiyu, E. V. dos Santos, C. A. Martínez-Huitle, S. R. Waldvogel, *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, 32, 100903; b) M. A. Oturan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2021**, 25, 100925.
- [98] a) Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **1986**, 14, 397–426; b) D. Devilliers, E. Mahé, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8207–8214; c) O. Scialdone, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 6140–6147.
- [99] V. Krstić, B. Pešovski, *Hydrometallurgy* **2019**, 185, 71–75.
- [100] M. Klein, T. Gütthner, J. Sans, F. Thalhammer, S. R. Waldvogel, *Green Chem.* **2021**, 23, 3289–3294.
- [101] X. Zhao, H. Su, W. Cheng, H. Zhang, W. Che, F. Tang, Q. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 34854–34861.
- [102] Y. Yi, J. Tornow, E. Willinger, M. G. Willinger, C. Ranjan, R. Schlögl, *ChemElectroChem* **2015**, 2, 1929–1937.
- [103] a) R. Chen, V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, R. Weber, R. Hempelmann, *Z. Phys. Chem.* **2013**, 227, 651–666; b) R. K. B. Karlsson, A. Cornell, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2982–3028.
- [104] M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111, 215.
- [105] a) E. Rodrigo, H. Baunis, E. Suna, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12255–12258; b) E. Rodrigo, S. R. Waldvogel, *Green Chem.* **2018**, 20, 2013–2017; c) E. Rodrigo, S. R. Waldvogel, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 2044–2047; d) T. Wirtanen, E. Rodrigo, S. R. Waldvogel, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2088–2101.
- [106] A. K. Yadav, A. Singh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 587–588.
- [107] Y. Kwon, S. C. S. Lai, P. Rodriguez, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6914–6917.
- [108] T. Wirtanen, E. Rodrigo, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 5592–5597.
- [109] N. C. Aust, U. Griesbach, R. Pelzer, T. Haag, U. Berens, J. Botzem, EP3180459B1, **2015**.
- [110] Y. Wang, J. Zhao, T. Qiao, J. Zhang, G. Chen, *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 3297–3302.
- [111] Y. Bai, L. Shi, L. Zheng, S. Ning, X. Che, Z. Zhang, J. Xiang, *Org. Lett.* **2021**, 23, 2298–2302.
- [112] J. Wen, H. Qin, K. Yan, X. Yang, X. Sun, W. Wei, J. Yang, H. Wang, *Org. Lett.* **2020**, 22, 8824–8828.
- [113] H.-B. Wang, J.-M. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1975–1981.
- [114] H. Li, C. P. Breen, H. Seo, T. F. Jamison, Y.-Q. Fang, M. M. Bio, *Org. Lett.* **2018**, 20, 1338–1341.
- [115] A. Alkayal, V. Tabas, S. Montanaro, I. A. Wright, A. V. Malkov, B. R. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1780–1785.
- [116] a) A. Adenier, M. M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, *Langmuir* **2004**, 20, 8243–8253; b) J. Ghilane, P. Martin, H. Randriamahazaka, J.-C. Lacroix, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 246–249.
- [117] I. Gallardo, N. Vilà, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6647–6656.
- [118] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3498–3503.
- [119] Y. Kawamata, K. Hayashi, E. Carlson, S. Shaji, D. Waldmann, B. J. Simmons, J. T. Edwards, C. W. Zapf, M. Saito, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 16580–16588.
- [120] a) J. G. Ibanez, B. A. Frontana-Urbe, R. Vasquez-Medrano, *J. Mex. Chem. Soc.* **2016**, 60, 247–260; b) H. Liu, W. Li, *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, 30, 100795; c) F. Marken, A. J. Cresswell, S. D. Bull, *Chem. Rec.* **2021**, 21, 2585–2600; d) N. Sbei, T. Hardwick, N. Ahmed, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 6148–6169.
- [121] H. Pütter, H. Hannebaum, DE19618854 A1, **1997**.
- [122] X. Dong, J. L. Roeckl, S. R. Waldvogel, B. Morandi, *Science* **2021**, 371, 507–514.
- [123] a) M. F. Hartmer, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 16346–16348; b) C. Gütz, V. Grimaudo, M. Holtkamp, M. Hartmer, J. Werra, L. Frensemeier, A. Kehl, U. Karst, P. Broekmann, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2018**, 5, 247–252.
- [124] a) B. A. Frontana-Urbe, C. Moinet, *Tetrahedron* **1998**, 54, 3197–3206; b) B. A. Frontana-Urbe, C. Moinet, L. Toupet, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 419–430.
- [125] Y.-Y. Jiang, G.-Y. Dou, L.-S. Zhang, K. Xu, R. D. Little, C.-C. Zeng, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5170–5175.
- [126] Y. Yuan, J.-C. Qi, D.-X. Wang, Z. Chen, H. Wan, J.-Y. Zhu, H. Yi, A. D. Chowdhury, A. Lei, *CCS Chem.* **2021**, 3, 3027–3038.
- [127] J. Strehl, M. L. Abraham, G. Hilt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 9996–10000; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 10084–10088.
- [128] a) P. Chakraborty, R. Mandal, N. Garg, B. Sundararaju, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 444, 214065; b) U. Dhawa, N. Kaplaneris, L. Ackermann, *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 4886–4913; c) C. A. Malapit, M. B. Prater, J. R. Cabrera-Pardo, M. Li, T. D. Pham, T. P. McFadden, S. Blank, S. D. Minter, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 3180–3218.
- [129] a) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 84–104; b) X. Cheng, A. Lei, T.-S. Mei, H.-C. Xu, K. Xu, C. Zeng, *CCS Chem.* **2022**, 4, 1–33; c) C. Ma, P. Fang, T.-S. Mei, *ACS Catal.* **2018**, 8, 7179–7189.
- [130] a) Y. Kawamata, J. C. Vantourout, D. P. Hickey, P. Bai, L. Chen, Q. Hou, W. Qiao, K. Barman, M. A. Edwards, A. F. Garrido-Castro et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 6392–6402; b) C. Li, Y. Kawamata, H. Nakamura, J. C. Vantourout, Z. Liu, Q. Hou, D. Bao, J. T. Starr, J. Chen, M. Yan et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13088–13093; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 13268–13273.
- [131] D. Liu, Z.-R. Liu, C. Ma, K.-J. Jiao, B. Sun, L. Wei, J. Lefranc, S. Herbert, T. -S Mei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 9444–9449; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 9530–9535.
- [132] D. Liu, H.-X. Ma, P. Fang, T.-S. Mei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5033–5037; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 5087–5091.
- [133] Y. Liang, S.-H. Shi, R. Jin, X. Qiu, J. Wei, H. Tan, X. Jiang, X. Shi, S. Song, N. Jiao, *Nat. Catal.* **2021**, 4, 116–123.

Manuskript erhalten: 20. März 2022

Akzeptierte Fassung online: 6. Juni 2022

Endgültige Fassung online: 18. Oktober 2022