

# Neue Konzepte zur elektrochemischen Synthese von aromatischen Diaminen und verwandten Verbindungen

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich 09 „Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften“  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Vorgelegt von

**Sebastian Herold**

Geboren in Offenbach am Main

Mainz, 2017

Datum der Promotionsprüfung: 15. März 2017

D77 (Dissertation Universität Mainz)





# Danksagung

(Personenbezogene Daten)



## INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung .....	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Elektrochemie in der organischen Synthese.....	3
1.2.1	Grundlagen und Prinzipien.....	7
1.2.2	Bor-dotierte Diamantelektroden .....	11
1.3	Aniline .....	13
1.3.1	Klassische Synthese von Anilinderivaten .....	14
1.3.2	Elektrochemische Synthese von Anilinderivaten .....	16
1.4	1,5-Diaminonaphthalin und weitere technisch relevante Diamine zur Herstellung von Diisocyanaten .....	19
2	Aufgabenstellung .....	21
3	Ergebnisse und Diskussion .....	22
3.1	1-Nitronaphthalin als Modellsubstrat.....	22
3.2	Direkte elektrochemische Aminierung von Naphthalin in 1,5-Position .....	25
3.2.1	Untersuchung verschiedener Leitsalze .....	27
3.2.2	Cyclovoltammetrie-Studien .....	31
3.2.3	Untersuchung verschiedener Lösungsmittel .....	34
3.2.4	Einfluss der Ladungsmenge.....	35
3.2.5	Einfluss des Separators zwischen Anoden- und Kathodenraum.....	36
3.2.6	Test unterschiedlicher Pyridinderivate als Nukleophile.....	38
3.2.7	Ammoniak zur Freisetzung der Aminofunktionalitäten.....	42
3.2.8	Zweistufige elektrochemische Aminierung von Naphthalin in 1,5-Position.....	44
3.2.9	Direkte elektrochemische Aminierung von Naphthalin in 1,5-Position unter potentiostatischen Bedingungen .....	46
3.2.10	Substratbreite .....	48
3.2.11	Fazit .....	50
3.3	Elektrochemische Aminierung weiterer nicht-aktiver Aromaten .....	52
3.3.1	Elektrochemische Aminierung von Alkylbenzolen .....	52
3.3.2	Zweifache elektrochemische Kernaminierung von 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol und <i>m</i> -Xylol.....	58
3.3.3	Elektrochemische Aminierung von Nitrobenzol und Nitrotoluol.....	60
3.3.4	Fazit .....	61
3.4	Anodische Acetamidierung zum C,N-Bindungsaufbau .....	62

3.4.1	Einleitung.....	62
3.4.2	Anodische Acetamidierung von Naphthalin .....	67
3.4.3	Anodische Acetamidierung von <i>m</i> -Xylol .....	71
3.4.4	Anodische Acetamidierung von 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol, Mesitylen und Hexamethylbenzol.....	75
3.4.5	Kern- vs. Seitenkettenfunktionalisierung.....	77
3.4.6	Fazit .....	78
3.5	Anodische Benzamidierung zum C,N-Bindungsaufbau.....	79
3.5.1	Einleitung.....	79
3.5.2	Anodische Benzamidierung von Naphthalin .....	80
3.5.3	Anodische Benzamidierung von <i>m</i> -Xylol.....	83
3.5.4	Anodische Benzamidierung von Hexamethylbenzol.....	85
3.5.5	Fazit .....	87
3.6	Anodische Mesylierung von aromatischen Substraten .....	88
3.6.1	Einleitung.....	88
3.6.2	Elektrochemische Synthese von Arylmesylaten .....	90
3.6.3	Substratbreite der anodischen Mesylierung.....	95
3.6.4	Zweifache anodische Mesylierung.....	97
3.6.5	Untersuchung weiterer Sulfonatnukleophile.....	99
3.6.6	Fazit .....	101
3.7	Polyelektrolyt/Kohlenstoffnanopartikel-Komposit als wiederverwertbares Leitsalz.....	103
3.7.1	Einleitung.....	103
3.7.2	Kathodische Cyclisierungen in der Kompositdispersion .....	105
3.7.3	Leitfähigkeitsmessungen.....	112
3.7.4	Fazit .....	113
4	Zusammenfassung .....	115
4.1	BDD-Anoden als leistungsfähiges Anodenmaterial zur elektrochemischen C,H-Aminierung .....	115
4.2	Acetonitril und Benzonitril als Stickstoffquellen.....	117
4.3	Anodische Mesylierung und Benzolsulfonierung .....	118
4.4	Polyelektrolyt-basiertes Medium für die organische Elektrosynthese.....	118
5	Ausblick .....	119
5.1	Einsatz alternativer Stickstoffnukleophile zur anodischen C,N-Bindungsbildung .....	119
5.2	Anodische Einführung weiterer Sulfonatgruppen in aromatische Substrate.....	121
6	Experimenteller Teil .....	122

6.1	Allgemeine Methoden .....	122
6.2	Experimenteller Aufbau .....	125
6.3	Synthese und Charakterisierung .....	127
6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur elektrochemischen Aminierung von Aromaten nach <i>Yoshida</i> (AAV 1) .....	127
6.3.2	1-Amino-5-nitronaphthalin (77) und 1-Amino-8-nitronaphthalin (78) .....	127
6.3.3	1,5-Diaminonaphthalin (59) .....	131
6.3.4	1-Naphthylamin (96) .....	131
6.3.5	Tetrabutylammoniumnonafluorbutansulfonat (98) .....	132
6.3.6	Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (99) .....	132
6.3.7	1-Naphthylpyridiniumperchlorat (100) .....	133
6.3.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aminierung von Diphenylmethan (AAV 2) .....	134
6.3.9	2-Benzylanilin (119) .....	135
6.3.10	4-Benzylanilin (120) .....	135
6.3.11	2,4'-Diaminodiphenylmethan (121) .....	135
6.3.12	3,2'-Diaminodiphenylmethan (122) .....	136
6.3.13	4,4'-Diaminodiphenylmethan (123) .....	136
6.3.14	3,4'-Diaminodiphenylmethan (124) .....	137
6.3.15	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aminierung von Triphenylmethan (AAV 3) .....	137
6.3.16	2-Aminotriphenylmethan (127) .....	138
6.3.17	3-Aminotriphenylmethan (128) .....	138
6.3.18	4-Aminotriphenylmethan (129) .....	139
6.3.19	2,2'-Bis(1,1-dimethylethylloxycarbonylamido)triphenylmethan (132) .....	139
6.3.20	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur elektrochemischen Aminierung nicht-aktivierter Alkyaromaten (AAV 4) .....	140
6.3.21	2,4-Dimethylanilin (141) .....	141
6.3.22	2,4-Bis(1-methylethyl)anilin (143) .....	141
6.3.23	2,4-Diethylanilin (145) .....	142
6.3.24	2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)anilin (147) .....	142
6.3.25	4-Methyl-2-(1,1-dimethylethyl)anilin (149a) und 2-Methyl-4-(1,1-dimethylethyl)anilin (149b) .....	143
6.3.26	6-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (151a) und 5-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (151b) .....	144
6.3.27	2,5-Dimethylanilin (153) .....	145
6.3.28	2,4,6-Trimethylanilin (155) .....	145
6.3.29	<i>N</i> -2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (158) .....	146

6.3.30	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anodischen Acetamidierung (AAV 5) .....	148
6.3.31	1-Acetamidonaphthalin (186) .....	148
6.3.32	1,5-Di(acetamido)naphthalin (182).....	149
6.3.33	1,1'-Binaphthyl (188).....	149
6.3.34	1,4-Naphthochinon (189).....	150
6.3.35	4,4'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (194).....	150
6.3.36	<i>N</i> -(3-methylbenzyl)acetamid (195) .....	151
6.3.37	1,3-Di(acetamidomethyl)benzol (185) .....	152
6.3.38	2,2',4,4'-Tetramethylbiphenyl (196) .....	153
6.3.39	3,5-Dimethylbenzaldehyd (206).....	153
6.3.40	2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl (207).....	154
6.3.41	<i>N</i> -Pentamethylbenzylacetamid (209) .....	155
6.3.42	Di(pentamethylbenzyl)ether (210).....	155
6.3.43	1-Benzamidonaphthalin (214).....	156
6.3.44	1,5-Di(benzamido)naphthalin (213).....	157
6.3.45	<i>N</i> -(3-Methylbenzyl)benzamid (216).....	157
6.3.46	1,3-Di(benzamidomethyl)benzol (217) .....	159
6.3.47	<i>N</i> -Pentamethylbenzylbenzamid (211).....	159
6.3.48	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anodischen Mesylierung (AAV 6) .....	160
6.3.49	1-Methylsulfonyloxynaphthalin (235).....	161
6.3.50	2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl .....	161
6.3.51	2,3-Dibrom-1-methylsulfonyloxynaphthalin (237a) und 2,3-Dibrom-8-methylsulfonyloxynaphthalin (237b) .....	162
6.3.52	9-Methylsulfonyloxyphenanthren (239) und 9,10-Phenanthrenchinon.....	163
6.3.53	2-Chlor-1-methylsulfonyloxynaphthalin (241) .....	164
6.3.54	2-Brom-1-methylsulfonyloxynaphthalin (243).....	165
6.3.55	4-Methylsulfonyloxybiphenyl (245a) und 3-Methylsulfonyloxybiphenyl (245b).....	165
6.3.56	4,4'-Di(methylsulfonyloxy)biphenyl (247).....	166
6.3.57	Tetrabutylammoniummethansulfonat .....	167
6.3.58	Tetrabutylammoniumbenzolsulfonat (248).....	168
6.3.59	Tetrabutylammoniumsulfamat (249).....	168
6.3.60	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anodischen Benzolsulfonierung (AAV 7) .....	169
6.3.61	1-Phenylsulfonyloxynaphthalin (250) .....	169
6.3.62	4-Phenylsulfonyloxybiphenyl (251).....	170
6.3.63	Herstellung der Kompositdispersion (AAV 8).....	170

6.3.64	Aufarbeitung der in der Kompositdispersion durchgeführten Elektrolysen (AAV 9)...	171
6.3.65	3,3-Dimethyl-1,5-pentandiol (267) .....	171
6.3.66	( <i>E,E</i> )-5,5-Dimethyl-2,7-nonadiendisäuremethylester (263).....	172
6.3.67	4,4-Dimethyl- <i>trans</i> -1,2-di(methoxycarbonylmethyl)cyclopentan (264).....	173
6.3.68	( <i>E,E</i> )-2,8-Decadiendisäuremethylester (269).....	173
6.3.69	<i>Trans</i> -1,2-di(methoxycarbonylmethyl)cyclohexan (270).....	174
6.3.70	( <i>E</i> )-8-Oxo-2-octensäure- <i>tert</i> -butylester (271).....	174
6.3.71	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> )-2,3-Diphenyl-1-methoxycarbonyl-5-oxo-cyclopentan (274).....	175
6.3.72	( <i>E</i> )-7-Oxo-2-heptensäuremethylester (275).....	176
6.4	Strukturdaten zu den Einkristallstrukturanalysen .....	177
6.4.1	1-Amino-5-nitronaphthalin (77).....	177
6.4.2	1-Amino-8-nitronaphthalin (78).....	178
6.4.3	<i>N</i> -2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (158) .....	179
7	Anhang .....	181
7.1	Tabellenanhang.....	181
7.1.1	Untersuchung verschiedener Leitsalze unter Variation der Stromdichte .....	181
7.1.2	Untersuchung verschiedener Lösungsmittel unter Variation der Stromdichte.....	184
7.1.3	Evaluierung unterschiedlicher Ladungsmengen .....	185
7.1.4	Untersuchung verschiedener Pyridinderivate als Stickstoffnukleophile .....	186
7.2	Abkürzungsverzeichnis.....	188
7.3	Literaturverzeichnis .....	190
8	Lebenslauf .....	199







# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Die von der Bundesregierung in Deutschland beschlossene und von weiten Teilen der Bevölkerung getragene Energiewende beinhaltet die Steigerung des Anteils an erneuerbaren Energien am Stromverbrauch auf 80% bis zum Jahr 2050. Im selben Zeitraum soll der Primärenergieverbrauch um 50% gegenüber 2008 reduziert werden. Weiterhin sieht das Energiekonzept vor, die Treibhausgasemissionen um 80 bis 95% verglichen mit dem Jahr 1990 zu reduzieren.<sup>[1]</sup> Mit der Nuklearkatastrophe von Fukushima im Jahr 2011 wurde zudem der Atomausstieg bis zum Jahr 2022 beschlossen, worauf ein massiver Ausbau der erneuerbaren Energien erfolgte.<sup>[2]</sup> Dieser stetig steigende Anteil volatiler erneuerbarer Energiequellen an der Stromversorgung führt bereits heute dazu, dass in Zeiten in denen viel Wind weht oder die Sonne scheint, beachtliche Überschüsse an elektrischem Strom produziert werden. Um die Netzstabilität auch in Zukunft zu gewährleisten, bedarf es Energiespeicher, die das zeitlich versetzte Angebot an elektrischer Energie mit der Nachfrage zur Deckung bringen. Das Energiesystem wird umso effizienter, je flexibler temporärer Überschussstrom verwertet werden kann. Neben Pumpwasserspeicherkraftwerken als mechanische Großspeicher für elektrischen Strom kann die Speicherung auch in Form von chemischen Bindungen in stofflichen Speichern erfolgen. Die Speicherung von elektrischer Energie verläuft dann über Substanzen, die als Energieträger oder Chemikalien verwendet werden können. Als Schlüsseltechnologie wird in diesem Zusammenhang die Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff (Power-to-Gas) angesehen. Wasserstoff selbst kann durch unterschiedliche Verfahren in andere Energieträger umgewandelt werden. Ein weiterer Lösungsansatz für die flexible Nutzung erneuerbarer Energien kann die elektrochemische Synthese von Basischemikalien oder Feinchemikalien (Power-to-Chemicals) für die chemische Industrie darstellen (Abbildung 1).<sup>[3,4]</sup>

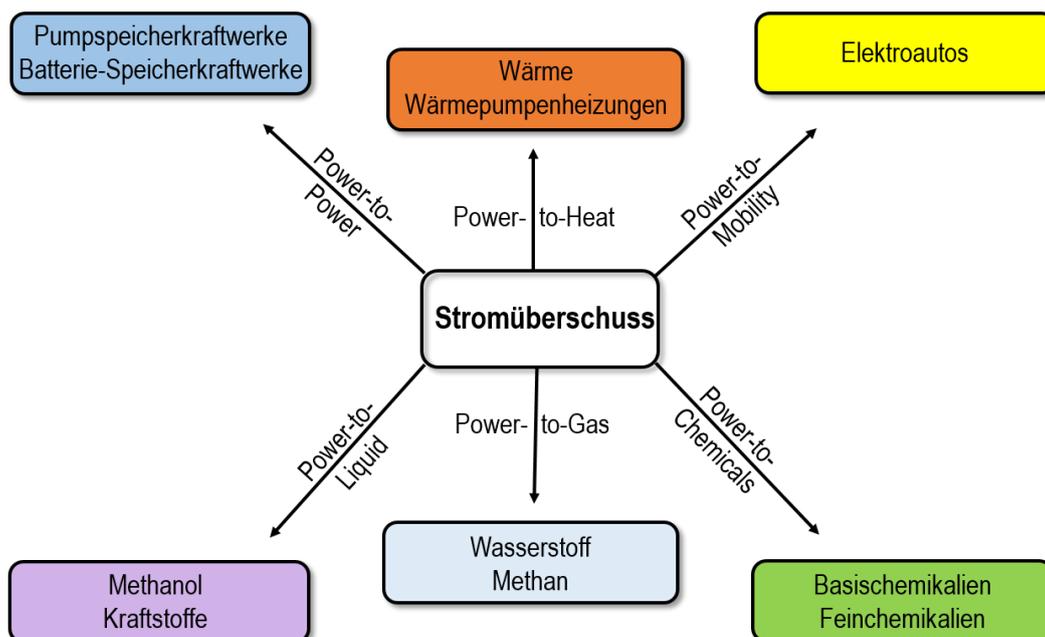


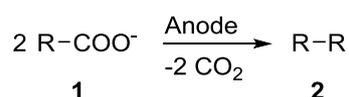
Abbildung 1: Übersicht über Energiespeichersysteme für Stromüberschüsse.<sup>[3,4]</sup>

Technologien um Strom zur Synthese von Chemieprodukten mit hoher Wertschöpfung (Power-to-Chemicals) zu nutzen, sind in der chemischen Industrie bereits vorhanden. So steht mit der Chlor-Alkali-Elektrolyse schon heute ein Energiepuffer zur Verfügung um Stromspitzen abzufangen. Die Elektrolyse könnte bei Stromknappheit in ihrer Leistung sehr kurzfristig reduziert werden und bei Stromüberschüssen wieder hochgefahren werden.<sup>[5]</sup> Sollten sich Produktionsprozesse in Zukunft nach der Wetterlage richten statt nach dem Bedarf des Kunden müssen jedoch Speicherkapazitäten geschaffen und die Produktion flexibel gestaltet werden. Sofern dies gelingt ist die Synthese von Basischemikalien mittels Strom eine hoch interessante Option für die chemische Industrie zur Generierung von Unternehmenswert.

In diesem Kontext hat die Elektrosynthese von organischen Molekülen als Feinchemikalien sowie Basischemikalien in den vergangenen Jahren einen rasanten Aufschwung erfahren.<sup>[6]</sup>

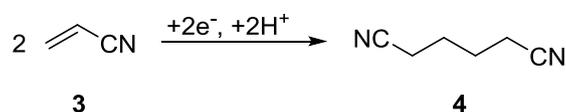
## 1.2 Elektrochemie in der organischen Synthese

Die Elektrosynthese von organischen Verbindungen geht zurück bis in das 19. Jahrhundert. Im Jahr 1834 berichtete *Faraday* von der ersten elektroorganischen Synthese – der Elektrolyse einer Acetat-Lösung. Hierbei entstand ein gasförmiges Produkt.<sup>[7]</sup> *Kolbe* griff diese Arbeiten später auf und studierte die anodische Dimerisierung von Fettsäuren bzw. deren Salze **1** zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen **2** unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid im Detail (Schema 1).<sup>[8,9]</sup>



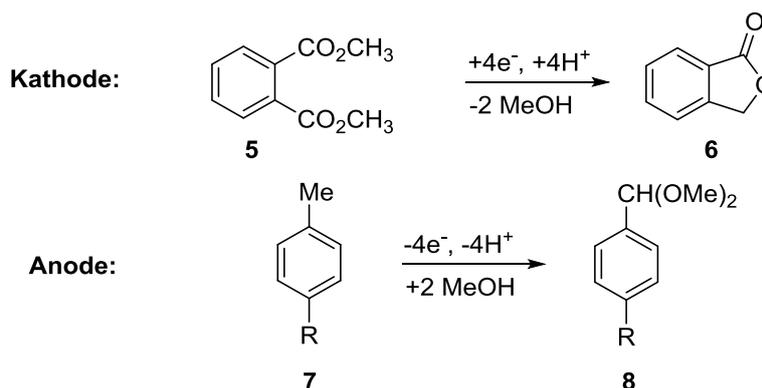
Schema 1: Anodische Decarboxylierung und Dimerisierung nach Kolbe.<sup>[8,9]</sup>

Ein weiterer Meilenstein in der Geschichte der elektroorganischen Synthese ist die von *Simons* im Jahr 1949 beschriebene elektrochemische Perfluorierung von organischen Substraten.<sup>[10]</sup> In den Jahren zwischen 1940 und 1960 wurden mit der Polarographie und der Voltammetrie zudem elektroanalytische Methoden entwickelt, die es dem elektroorganischen Chemiker möglich machten, Informationen über mögliche Reaktionsmechanismen zu erhalten.<sup>[11,12]</sup> Die erste kommerziell und großtechnisch erfolgreiche organische Elektrosynthese – die Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril (**3**) zu Adipodinitril (**4**) – wurde von *Baizer* bei Monsanto in den Jahren 1960-1970 entwickelt.<sup>[13]</sup> Adipodinitril (**4**) ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Nylon. Dieser Prozess katapultierte die elektroorganische Synthese in den Mittelpunkt des Interesses der chemischen Industrie sowie der akademischen Forschung in der damaligen Zeit (Schema 2).



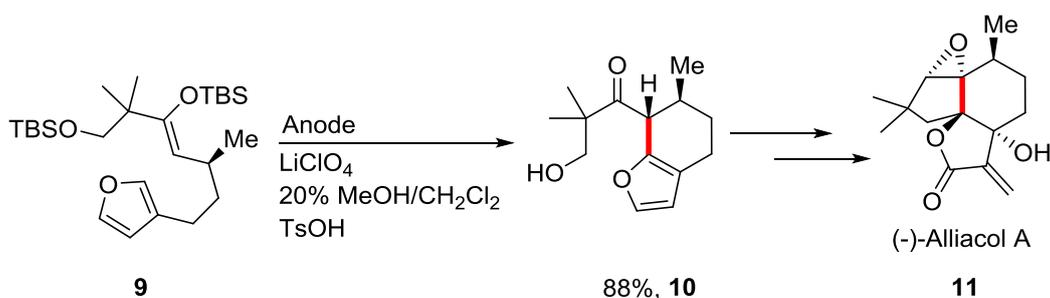
Schema 2: Kathodische Hydrodimerisierung von Acrylnitril (**3**) zu Adipodinitril (**4**).<sup>[13]</sup>

Ende der 1990er Jahre wurde von der *BASF AG* die erste gepaarte Elektrosynthese, bei der Anoden- und Kathodenreaktion zur Produktion von Wertprodukten genutzt werden (sog. 200%-Zelle), entwickelt und zur technischen Reife gebracht. An der Anode werden in diesem Prozess Toluol-derivate **7** in benzylicher Position methoxyliert und anschließend in die entsprechenden Benzaldehyde überführt. Als Kathodenreaktion wird Phthalid (**6**) aus Phthalsäuremethylester (**5**) erhalten (Schema 3).<sup>[14]</sup>



Schema 3: Industriell durchgeführte gepaarte Elektrolyse der BASF AG.<sup>[14]</sup>

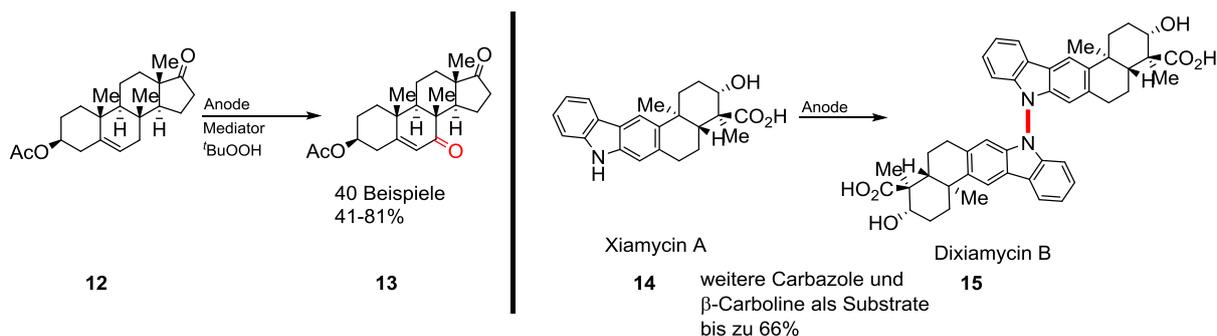
In den letzten 15 Jahren wurden erhebliche Fortschritte in der elektroorganischen Synthese erzielt, mit denen der Zugang zu immer komplexeren organischen Molekülen möglich wurde. So zeigte *Moeller* eine elegante Synthese von (-)-Alliacol A (**11**) – ein Sesquiterpen mit antimikrobieller Aktivität – auf, bei der als Schlüsselschritt eine anodische intramolekulare Kupplung diente (Schema 4).



Schema 4: Synthese von (-)-Alliacol A (**11**) nach *Moeller*.<sup>[15]</sup>

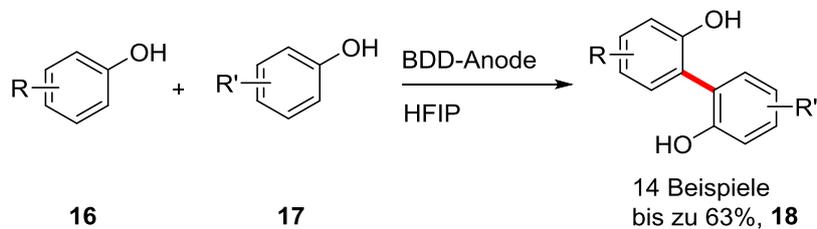
Der Silylenolether in **9** weist hier ein niedrigeres Oxidationspotential auf als der Furanylrest. Folglich wird der Enolether zuerst oxidiert und die Cyclisierung erfolgt durch den nukleophilen Angriff des Furans auf das intermediär entstehende Radikal-Kation. Eine weitere Ein-Elektronen-Oxidation liefert ein Carbokation welches von Methanol abgefangen wird. Die folgende Eliminierung mit TsOH ergibt das Furan **10** in 88% Ausbeute.<sup>[15]</sup>

*Baran* und Mitarbeiter berichteten kürzlich von einer elektrochemischen N,N-Bindungsbildung, um das Naturprodukt Dixiamycin B (**15**) zu erhalten. Klassische, reagenzbasierte Oxidationsmittel versagten bei dieser N,N-Kupplung.<sup>[16]</sup> Weiterhin wurde von *Baran* eine leistungsfähige allylische elektrochemische Oxidation entwickelt. Das ausgearbeitete Protokoll erlaubt die selektive Oxidation von Naturstoffgerüsten und kommt ohne Verwendung von toxischen und kostenintensiven Metallreagenzien aus. Einziger Nachteil dieser Reaktionssequenz ist der Einsatz stöchiometrischer Mengen an *tert*-Butylhydroperoxid (Schema 5).<sup>[17,18]</sup>



Schema 5: Elektrochemische allylische Oxidation (links) und oxidative N,N-Kupplung (rechts) von Baran und Mitarbeitern.<sup>[16,17]</sup>

Von *Waldvogel* wurde unter Verwendung von Bor-dotierten Diamantanoden (BDD) in Kombination mit dem Lösungsmittel 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) die erste anodische Phenol-Aren<sup>[19,20]</sup> sowie Phenol-Phenol<sup>[21]</sup> Kreuzkupplung entwickelt (Schema 6).



Schema 6: Anodische Phenol-Phenol Kreuzkupplung nach *Waldvogel et al.*<sup>[21]</sup>

Es zeigte sich, dass der Zusatz von bis 18% an Methanol zum Elektrolyten eine herausragende Selektivität hinsichtlich der Bildung des Kreuzkupplungsproduktes **18** bewirkt. Neben der Verschiebung der Oxidationspotentiale der eingesetzten Substrate durch die Zugabe von Methanol wird auch ein Solvenseffekt als Ursprung der Selektivität diskutiert.<sup>[22]</sup> Weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet resultierten in der selektiven anodischen Synthese von teilgeschützten unsymmetrischen Biphenolen<sup>[23]</sup> sowie *meta*-Terphenyl-2,2''-diolen **19** und **20** (Abbildung 2).<sup>[24]</sup>

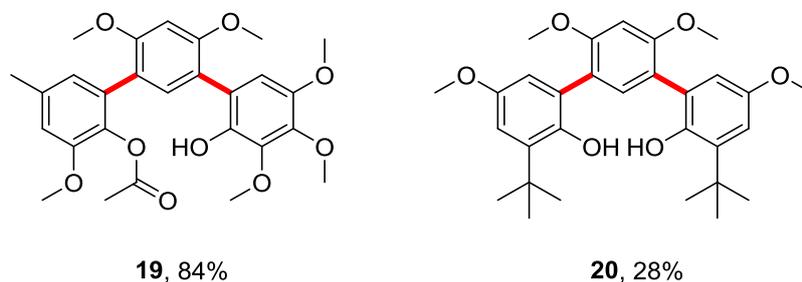


Abbildung 2: Elektrochemisch zugängliche unsymmetrische **19** sowie symmetrische **20 meta**-Terphenyl-2,2''-diolen.<sup>[24]</sup>

Ein weiteres beeindruckendes Beispiel ist die reduktive Debromierung des Dibromocyclopropanderivates **21** die von der Forschungsgruppe *Waldvogel* in einer Zusammenarbeit mit *Novartis* aufgezeigt werden konnte. Die entsprechende debromierte Verbindung **22** ist ein wichtiges Intermediat in der Synthese eines NS5A-Inhibitors. In einer geteilten Zelle konnte an einer Bleibronze-Kathode eine exzellente Ausbeute von bis zu 98% des gewünschten debromierten

Cycloprans **22** erhalten werden. Klassische Methoden zur Debromierung wie die *Birch*-Reduktion oder Hydrogenolyse führten zu Ringöffnungsprodukten und/oder Racemisierung (Schema 7).<sup>[25,26]</sup>



Schema 7: Elektrochemische Debromierung des Prolinderivates **21** an einer Bleibronze-Kathode von Waldvogel und Mitarbeitern.<sup>[25,26]</sup>

Weitere wichtige Fortschritte der letzten 15 Jahre waren zum einen die Erfindung und Weiterentwicklung der „Cation Pool“-Methode<sup>[27]</sup> von *Yoshida* und die Entwicklung neuartiger Redoxmediatoren auf Basis von Triarylimidazolen<sup>[28]</sup> **23** sowie 2-Aryl-1-methylphenanthro-[9,10-d]-imidazolen<sup>[29]</sup> **24** von *Little et al.* (Abbildung 3).

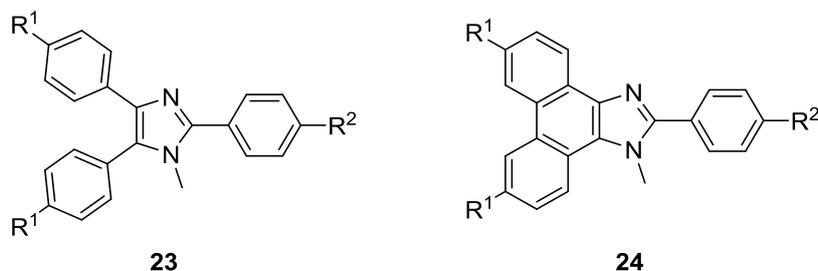
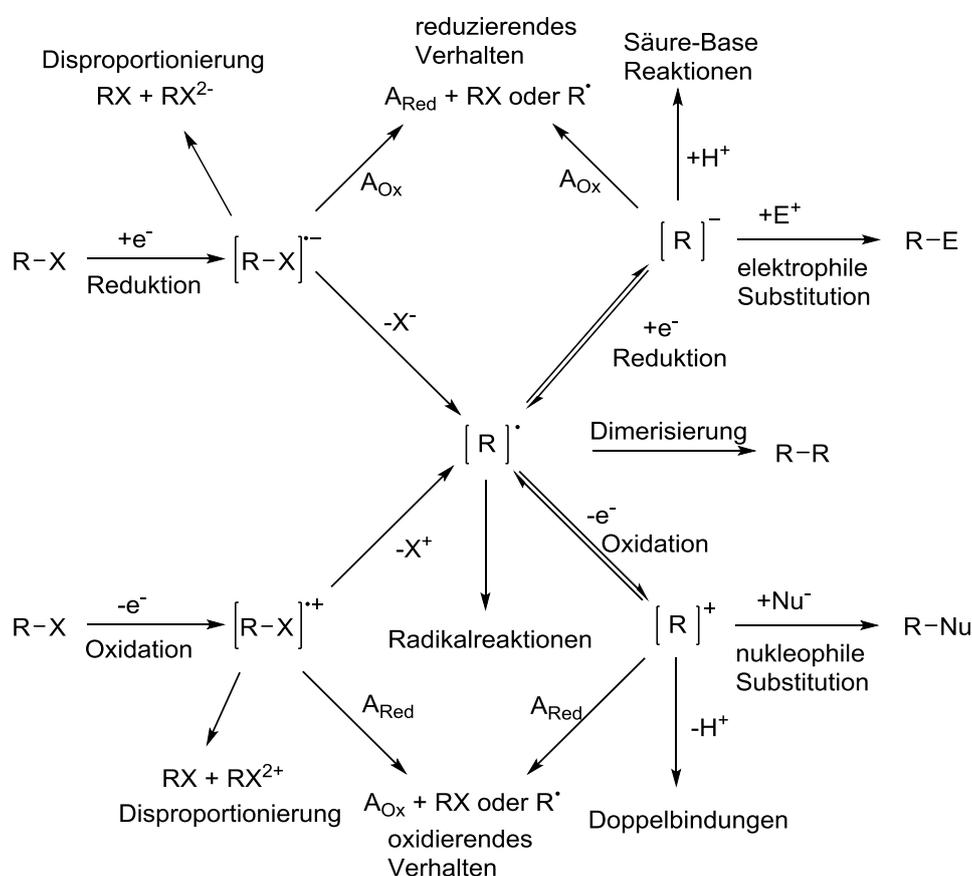


Abbildung 3: Triarylimidazol **23** und 2-Aryl-1-methylphenanthro-[9,10-d]-imidazol **24**.

Die hier aufgeführten Beispiele geben bei weitem nicht das gesamte Potential der elektroorganischen Synthese wieder. Der interessierte Leser sei an dieser Stelle auf die zu dem Thema veröffentlichten Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[11,30]</sup>

### 1.2.1 Grundlagen und Prinzipien

Im Verlauf einer elektroorganischen Reaktion werden organische Moleküle durch das Hinzufügen oder das Entfernen eines Elektrons über einen heterogenen Prozess an der Oberfläche der Elektrode aktiviert. Das Hinzufügen eines Elektrons an der Kathode in das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) eines organischen Moleküls resultiert in einer Reduktion. Der umgekehrte Prozess, das heißt das Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO (highest occupied molecular orbital) des organischen Moleküls leitet eine Oxidation ein und findet an der Anode statt. Die Energie der Elektronen, die für diese Prozesse benötigt wird, kann über das Elektrodenpotential eingestellt werden. Der Elektronentransferprozess (E) liefert als reaktive Intermediate Radikal-Kationen bzw. Radikal-Anionen, die in Lösung eine chemische Reaktion (C) eingehen. Es können unterschiedliche Reaktionssequenzen wie EE, EC, CE ECE beobachtet werden, die im folgenden Schema skizziert sind (Schema 8).<sup>[31,32]</sup>



Schema 8: Reaktionspfade elektrochemisch generierter Radikal-Kationen bzw. Radikal-Anionen;  $A_{Ox}$  = oxidierte Form des Substrates A,  $A_{Red}$  = reduzierte Form des Substrates A, X = Heteroatom, Nu = Nukleophil, E = Elektrophil.<sup>[33]</sup>

Der Elektronentransfer kann in einer Inversion der Reaktivität einer funktionellen Gruppe resultieren, einer sogenannten Umpolung. Elektronenreiche Verbindungen werden durch eine Oxidation elektronenarm und Nukleophile werden zu Elektrophilen. Gleichmaßen werden elektronenarme Verbindungen durch eine Reduktion elektronenreich und elektrophile Zentren werden zu Nukleophilen. Diese Möglichkeit der Umpolung ist ein leistungsfähiges Instrument zur Synthese von komplexen organischen Molekülen und es besteht die Möglichkeit innovative Reaktionswege im Vergleich zur traditionellen organischen Chemie zugänglich zu machen.<sup>[34]</sup> Die Verwendung von Elektronen als Redoxreagentien kann gefährliche sowie toxische Oxidations- bzw. Reduktionsmittel

(OsO<sub>4</sub>, Pb(OAc)<sub>4</sub>, NaH, Na, K) ersetzen und somit zu einer beachtlichen Verminderung von Abfallströmen beitragen. Dementsprechend weist die organische Elektrosynthese, verglichen mit traditionellen organischen Redoxreaktionen, eine oftmals signifikant höhere Atomökonomie auf, sodass ein Bezug zur „Grünen Chemie“ gerechtfertigt ist.<sup>[33,35]</sup>

Generell erfordert eine elektrosynthetische Umsetzung mindestens zwei Elektroden (Anode und Kathode), die in Kontakt zu einem Elektrolyten stehen. Oftmals ist das Elektrodenmaterial ausschlaggebend für den Erfolg oder Misserfolg einer elektroorganischen Umsetzung da hier der initiale Elektronentransfer (direkte Elektrolyse) stattfindet. Die Elektrode, an der der gewünschte Umsatz eines Substrates stattfindet wird als Arbeitselektrode bezeichnet. Elektrodenmaterialien sollten über eine ausreichende Leitfähigkeit verfügen sowie korrosionsstabil sein. Die Überspannung für unerwünschte Nebenreaktionen sollte möglichst groß sein. Als Anodenmaterialien kommen häufig kohlenstoffbasierte Materialien wie Graphit, Glaskohlenstoff oder Bor-dotierter Diamant zum Einsatz.<sup>[31]</sup> Die Nutzung von Bor-dotierten Diamant Elektroden, die erst in jüngster Zeit kommerziell erhältlich sind, stellt zurzeit einen hoch innovativen Trend dar.<sup>[36,37]</sup> Die herausragenden Eigenschaften dieses Elektrodenmaterials werden in einem gesonderten Kapitel näher beleuchtet (Kapitel 1.2.2). Ein weiteres typisches Anodenmaterial ist das Edelmetall Platin. Klassische Kathodenmaterialien sind Metalle, die eine große Überspannung für die Wasserstoffentwicklung aufweisen wie beispielsweise Blei, Quecksilber oder Cadmium.<sup>[31]</sup> Eine Bleibronze-Legierung hat sich unlängst ebenfalls als äußerst effektive Kathode bewiesen, insbesondere in Fällen, in denen eine Korrosion der zuvor verwendeten Bleielektrode zu beobachten war.<sup>[25]</sup> Neben diesen Metallen eignen sich auch Nickel, Platin, Zinn sowie Kohlenstoffelektroden als Kathodenmaterialien.<sup>[31]</sup>

Der Elektrolyt, mit dem die Elektroden während einer Elektrolyse in Kontakt stehen, setzt sich aus einem Lösungsmittel sowie einem Leitsalz zusammen. Die Voraussetzung für ein Lösungsmittel als solches in einer elektroorganischen Umsetzung zum Einsatz zu kommen, ist seine elektrochemische Stabilität im verwendeten Potentialbereich. Zudem sollten sie die Fähigkeit besitzen, Ionen ausreichend zu solvatisieren um die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch den effizienten Transport von Ladungen zu gewährleisten. Das Solvens sollte zudem kostengünstig sein, eine niedrige Viskosität aufweisen und nicht toxisch sein. Als Lösungsmittel haben sich Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, *N,N*-Dimethylformamid sowie organische Carbonate (1,2-Propylencarbonat, Dimethylcarbonat) bewährt.<sup>[31,38]</sup> Fluorierte Lösungsmittel wie Trifluoressigsäure und 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol weisen neben einem großen Potentialfenster zudem die Fähigkeit auf, radikal-kationische Intermediate zu stabilisieren.<sup>[39]</sup> Unter ökologischen Aspekten betrachtet ist der Einsatz hochfluorierter Lösungsmittel allerdings nicht vertretbar, es sei denn diese werden quantitativ zurückgewonnen.

Um den effektiven Transport von Ladungen und somit die Leitfähigkeit sicher zu stellen, muss dem organischen Lösungsmittel ein Leitsalz zugesetzt werden. Die Anforderungen an ein solches Leitsalz sind die Folgenden: hohe Löslichkeit, vollständige Dissoziation, hohe Ionenmobilität, elektrochemische Stabilität. Als Anionen werden zumeist Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat sowie aromatische Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Kationen kommen Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammonium-Ionen zum Einsatz.<sup>[31,40]</sup> Während einer Elektrolyse bildet sich an der Phasengrenze zwischen Elektrode (Elektronenleiter) und dem Elektrolyten (Ionenleiter) die sogenannte elektrochemische Doppelschicht aus.<sup>[41]</sup> Da Radikal-Kationen bzw. Radikal-Anionen an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode erzeugt werden, kann die elektrochemische Doppelschicht und somit das eingesetzte Leitsalz einen entscheidenden Einfluss auf den Ausgang einer elektroorganischen Umsetzung haben (Abbildung 4).

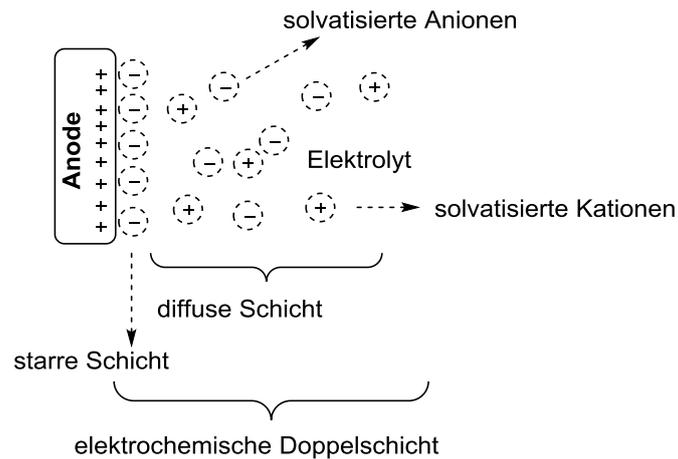


Abbildung 4: Modell der elektrochemischen Doppelschicht.

Ionische Flüssigkeiten – Salze mit einem Schmelzpunkt kleiner 100 °C – können eine nachhaltige Alternative zu klassischen Elektrolyten bieten, da diese gleichzeitig als Lösungsmittel und Leitsalz dienen können und nicht entflammbar sowie flüchtig sind. Als nachteilig erweist sich jedoch der Spannungsabfall, der durch die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht zustande kommt. Daher ist bis jetzt kein Prozess bekannt, wo sich ionische Flüssigkeiten bewährt haben.<sup>[42]</sup>

Als Reaktionsgefäße, in denen die elektrochemische Transformation stattfindet, kommen geteilte sowie ungeteilte Elektrolysezellen zum Einsatz. Geteilte Zellen werden dann verwendet, wenn Produkte nicht mit der Reaktion, die an der Gegenelektrode stattfindet interferieren sollen. Als Separator zwischen Anoden- und Kathodenraum können poröse Materialien aus gesinterter Glas, Keramiken oder auch Polymermembranen sowie Ionenaustauschermembranen benutzt werden. Idealerweise sollte der Separator für Ionen leicht durchlässig sein, um eine hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten. Gleichwohl sollte dies mit einem möglichst geringen Austausch von Lösungsmittel bzw. gelösten Substraten/Produkten einhergehen. Zudem muss das Trennmateriale gegenüber den eingesetzten Lösungsmitteln und den gelösten Substraten/Produkten chemisch inert sein.<sup>[31]</sup>

Im Allgemeinen gibt es zwei unterschiedliche Betriebsarten zum Erreichen einer elektrolytischen Transformation: potentiostatische oder galvanostatische Bedingungen. Die Elektrolyse bei konstantem Potential (potentiostatisch) führt zur selektiven Umsetzung eines Substrates, da das Elektrodenpotential an der Arbeitselektrode genau auf das Substrat angepasst wird. Nachteilig ist bei dieser Arbeitsweise jedoch die benötigte Drei-Elektroden-Anordnung, die zu einem komplizierteren Zeldesign führt und kostenintensive Elektronik benötigt. Zudem resultieren lange Reaktionszeiten. Die Durchführung einer Elektrolyse bei konstantem Stromfluss (galvanostatisch) lässt sich hingegen durch eine einfache Zwei-Elektroden-Anordnung realisieren. Diese Betriebsart ermöglicht zudem das einfache Hochskalieren von Elektrolysen. Der Parameter der hierbei eine wichtige Rolle spielt ist die Stromdichte. Die Stromdichte bestimmt die Konzentration an reaktiven Intermediaten, die an der Arbeitselektrode gebildet werden und bestimmt ebenso den Reaktionspfad. Typischerweise wird bei einer galvanostatischen Elektrolyse zunächst das Substrat umgesetzt, das das niedrigste Oxidations- bzw. Reduktionspotential aufweist. Die applizierte Stromdichte ist direkt mit dem Potential, das an der Arbeitselektrode anliegt, verknüpft. Ein weiterer wichtiger Parameter ist hierbei die Ladungsmenge, die letztendlich Auskunft über die Effizienz der elektrochemischen Umsetzung gibt. Typischerweise werden Elektrolysen unter milden Bedingungen durchgeführt, da die benötigte Aktivierungsenergie für eine Umsetzung über die Energie der Elektronen durch das Potential bestimmt werden kann. Aufgrund der Vielzahl an Reaktionsparametern ist ein zeit- und

ressourceneffizientes Screening unerlässlich um geeignete Elektrolysebedingungen für eine gewünschte Umsetzung aufzufinden.<sup>[43]</sup>

Findet eine elektrochemische Reaktion an der Arbeitselektrode statt, so muss an der Gegenelektrode gleichzeitig eine andere elektrochemische Reaktion erfolgen. Dies eröffnet die Möglichkeit simultane Synthesen zur Produktion von Wertprodukten zu nutzen. In einem solchen Fall werden Anode und Kathode als Arbeitselektroden genutzt. In diesem Kontext wird von 200%-Zellen gesprochen, die ökologisch sowie ökonomisch beachtliche Vorteile erbringen. Die Bildung von Wasserstoff oder Sauerstoff wird dabei nicht als produktiver Umsatz betrachtet (Abbildung 5).<sup>[33]</sup>

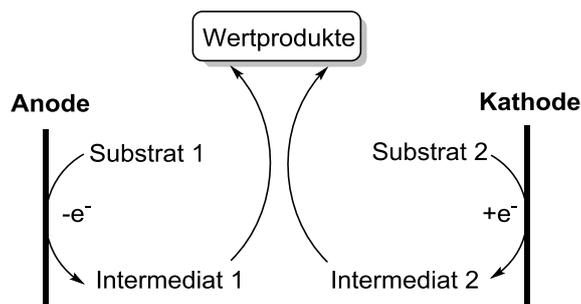


Abbildung 5: Prinzip einer gepaarten Elektrolyse.

Neben der direkten Elektrolyse (heterogener Elektronentransfer an der Oberfläche der Elektrode) kann eine Elektrolyse auch indirekt durchgeführt werden. Auf einen indirekten Prozess wird oftmals zurückgegriffen, wenn die direkte Transformation nicht möglich ist oder die Selektivität einer solchen Umsetzung nicht ausreichend ist. Bei einer indirekten Elektrolyse wird ein Redoxkatalysator (auch Redoxmediator) *in situ* elektrochemisch generiert, der das Substrat durch einen homogenen Elektronentransfer oxidiert bzw. reduziert. Anschließend wird der Redoxmediator an der Arbeitselektrode wieder regeneriert. In Abbildung 6 wird der Ablauf einer indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Oxidation skizziert (Abbildung 6).<sup>[44]</sup>

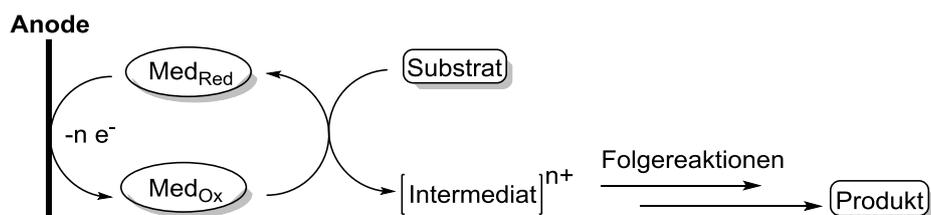


Abbildung 6: Prinzip der indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Oxidation.

Neben der isolierten Ausbeute eines gewünschten Produktes, das durch eine elektrochemische Umsetzung erhalten wird, ist die Stromausbeute von großer Bedeutung. Die Stromausbeute ist das Verhältnis von theoretisch benötigter Strommenge zu tatsächlich applizierter Strommenge einer elektrochemischen Transformation. Sie beschreibt dementsprechend die Effizienz des Ladungstransfers plus nachfolgender Reaktionen.

## 1.2.2 Bor-dotierte Diamantelektroden

Die Nutzung Bor-dotierter Diamant Elektroden für die elektroorganische Synthese stellt zurzeit einen hoch aktuellen Trend dar. Polykristalline Bor-dotierte Diamantschichten auf Substraten wie Niob, Silicium, Titan sowie kohlenstoffbasierten Materialien werden heutzutage über chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) hergestellt. Hierzu wird entweder ein Mikrowellen-Plasma (Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition, MWCVD) oder eine thermische Zersetzung (Hot-Filament Chemical Vapour Deposition, HFCVD) eingesetzt. Bei HFCVD-Techniken ist die Kohlenstoffquelle für gewöhnlich Methan und die Borquelle Diboran. Heutzutage wird nur das HFCVD-Verfahren kommerziell angewendet, wodurch Elektrodenflächen von  $>0.5 \times 0.5$  m sowie anspruchsvolle Elektrodengeometrien zugänglich sind. Bei diesem Verfahren werden die beiden Gase Methan und Diboran stark verdünnt in Wasserstoff eingesetzt. Die Aktivierung dieses Gasgemisches erfolgt thermisch. Wasserstoff ist für das kontinuierliche Diamantwachstum nötig, da während des Prozesses atomarer Wasserstoff entsteht, der jeglichen koproduzierten  $sp^2$ -Kohlenstoff abbaut. Über CVD-Methoden sind Diamantschichten bis zu einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  realisierbar.<sup>[45,46]</sup> Da Methan aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann, sind BDD-Elektroden als nachhaltiges Elektrodenmaterial anzusehen (Abbildung 7).

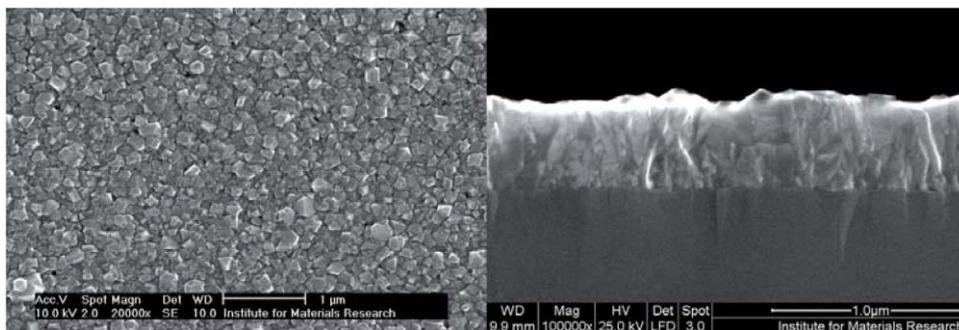
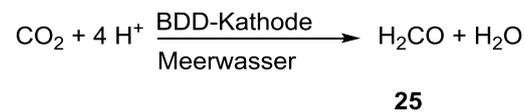


Abbildung 7: Aufsicht (links) und Bruchprofil (rechts) eines  $\approx 400$  nm dicken, nanokristallinen Diamantfilms auf Silicium als Substrat; SEM-Aufnahme.<sup>[47]</sup> Reproduziert mit Erlaubnis von Wiley-VCH GmbH & Co KGaA.

Die Dotierung von Diamant – einem Isolator – mit Bor ( $p$ -Dotierung) führt zu einem halbleitenden Material mit einer geringen Bandlücke. Die Größe der Bandlücke hängt vom Dotierungsgrad ab. Für gewöhnlich werden Dotierungsgrade von 200-5000 ppm Borgehalt eingesetzt. Bor-dotierter Diamant besitzt aufgrund der starken  $\sigma$ -Bindungen der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome eine herausragende chemische sowie elektrochemische Stabilität. BDD weist ungewöhnliche hohe Überspannungen im Wässrigen für die kathodische Wasserstoffentwicklung ( $-1.1$  V) sowie die anodische Sauerstoffentwicklung (2.3 V) auf. Als Resultat dieser Eigenschaft können hochreaktive Hydroxylradikale<sup>[48]</sup> und Ozon direkt in wässriger Lösung gebildet werden, sodass BDD-Elektroden zur effektiven Behandlung von Abwässern<sup>[49]</sup> eingesetzt werden können. Die Bildung von OH-Radikalen führt zu einer kompletten Mineralisierung von organischen Verbindungen über komplexe oxidative Abbauege.<sup>[50,51]</sup> Trotz dieser destruktiven Eigenschaften kann BDD als Elektrodenmaterial in der organischen Elektrosynthese eingesetzt werden. Üblicherweise werden geringe Stromdichten sowie hohe Substratkonzentrationen verwendet, um partielle Oxidation zu erzielen, die dann zur Synthese von komplexen Molekülen ausgenutzt werden kann. Weiterhin hat sich gezeigt, dass Lösungsmittel, die die Lebensdauer von Spinzentren erhöhen, von Vorteil für elektrosynthetische Umsetzungen an BDD sind.<sup>[36,37,46]</sup>

Neben den bereits vorgestellten anodischen Kupplungsreaktionen von Phenolen unter Verwendung von BDD in Kombination mit HFIP findet das Material auch Einsatz als Kathode für Reduktionen. So konnten *Einaga* und *Nakata* die elektrochemische Erzeugung von Formaldehyd (**25**) aus CO<sub>2</sub> an einer Bor-dotierten Diamant Kathode aufzeigen. Formaldehyd ist eine wichtige Basischemikalie zur Synthese von Polymeren. Andere Metallkathoden wie Kupfer, Zinn, Silber und Wolfram zeigten keinerlei Umsetzung in der Reaktion. Es ist bemerkenswert, dass für die Elektrolyse auch Meerwasser als Elektrolyt verwendet werden kann (Schema 9).<sup>[52]</sup>



Schema 9: Elektrochemische Synthese von Formaldehyd (**25**) an einer BDD-Kathode.<sup>[52]</sup>

Bor-dotierte Diamantelektroden können aufgrund ihrer materialspezifischen Eigenschaften (Generierung von Hydroxyl- und Methoxyradikalen) neuartige Reaktionspfade eröffnen, die mit klassischen Elektrodenmaterialien nicht zugänglich sind.

## 1.3 Aniline

Aniline sind äußerst wichtige Strukturmodule in der organischen Chemie und finden Anwendung in der Synthese von Naturstoffen,<sup>[53]</sup> Arzneistoffen,<sup>[54,55]</sup> Farbstoffen,<sup>[56,57]</sup> funktionellen Materialien<sup>[58]</sup> sowie Polymeren.<sup>[59]</sup> Rhazinilam A (**26**) beispielsweise ist ein natürlich vorkommendes Alkaloid in der Pflanze *Melodinus australis*, das als Mikrotubuli Gift wirkt.<sup>[60]</sup> Wichtige pharmakologische Wirkstoffe, die auf Anilin als Strukturelement basieren sind Aripiprazol **27** (Neuroleptikum) und Diclofenac **28** (Analgetikum).<sup>[55]</sup> Norfloxacin **31** ist ein Breitband-Antibiotikum, das eine hohe Aktivität gegen grampositive und gramnegative Bakterien wie *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* und *Pseudomonas aeruginosa* aufweist.<sup>[61]</sup> Mauvein A **29** ist einer von mehreren basischen Azinfarbstoffen in der namensgebenden Farbe Mauve (Malve), die von Perkin Mitte des 19. Jahrhunderts entdeckt wurden.<sup>[56,62]</sup> Werden Aniline oxidiert können intrinsisch leitfähige Polymere, Polyaniline **30**, erhalten werden. Diese finden Anwendung als leitfähige Beschichtungen im Korrosionsschutz.<sup>[63]</sup> Arylamine sind weiterhin Schlüsselkomponenten in Perovskit-basierten Solarzellen, die in jüngster Zeit eine enorme Aufmerksamkeit erfahren haben (Abbildung 8).<sup>[64]</sup>

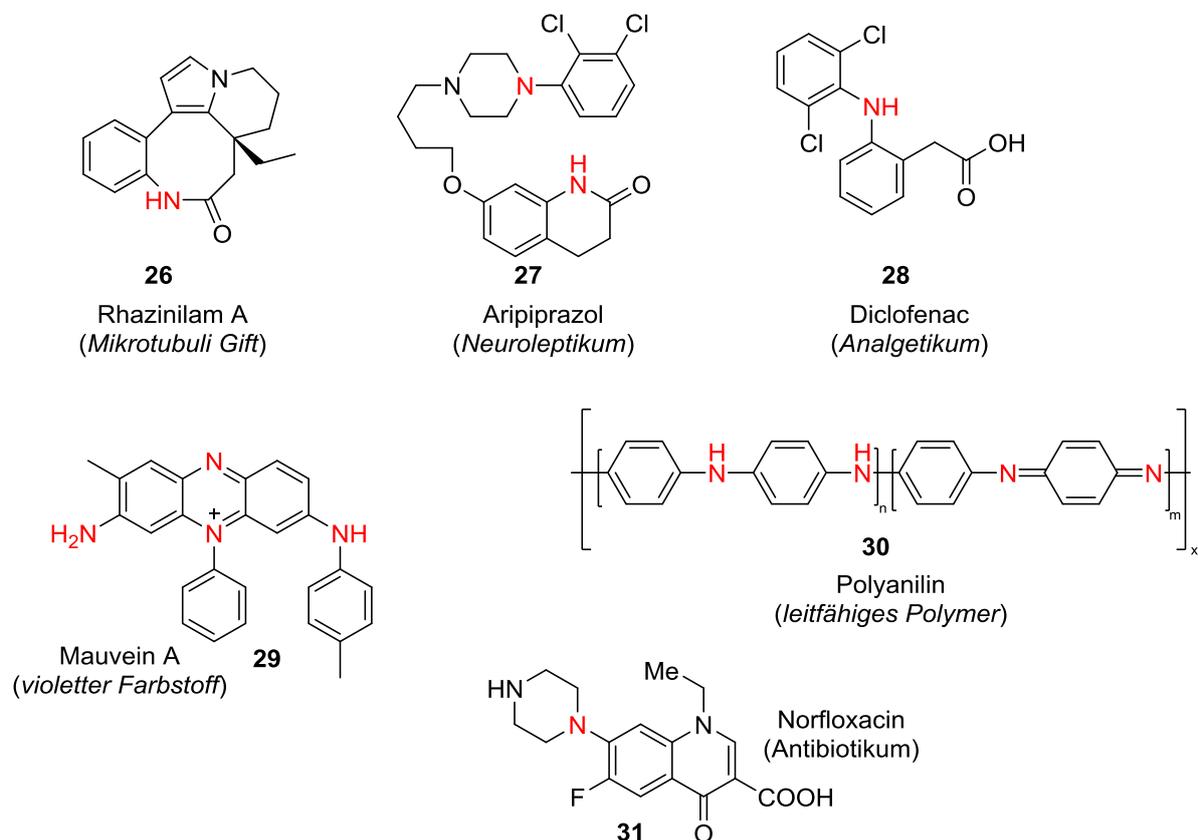
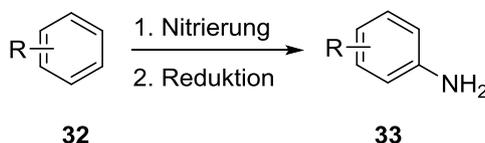


Abbildung 8: Ausschnitt einiger wichtiger Anilinderivate.

Die aufgeführten Beispiele zeigen, wie wichtig effiziente Synthesestrategien sind um Zugang zu funktionalisierten aromatischen Aminen zu erhalten. Synthetisch lassen sich Aniline über verschiedene Methoden herstellen, die im Folgenden näher betrachtet werden:

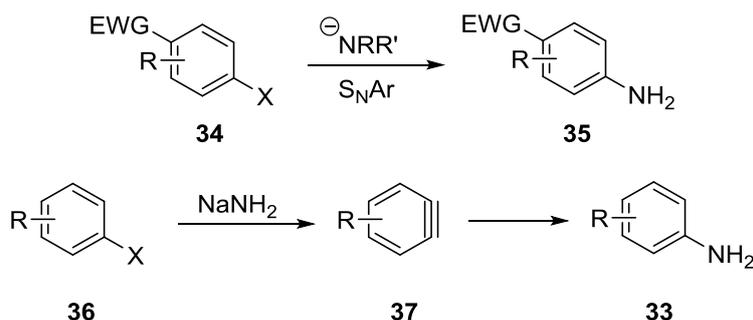
### 1.3.1 Klassische Synthese von Anilinderivaten

Ein typisches Protokoll zur Aminierung von aromatischen Substraten ist die Nitrierung gefolgt von der Reduktion der erhaltenen Nitroverbindungen. Nachteilig ist hierbei jedoch die geringe Regioselektivität und Toleranz funktioneller Gruppen (Schema 10).<sup>[65]</sup>



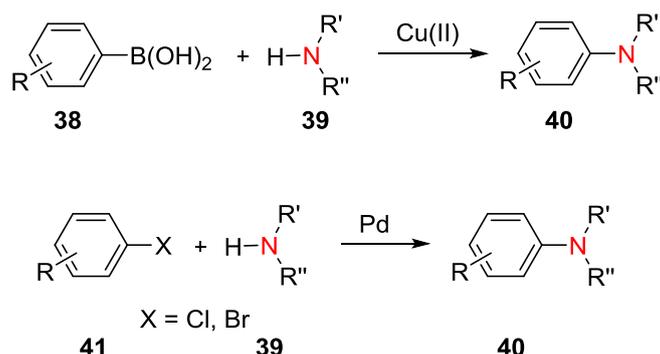
Schema 10: Klassische Aminierung von Arenen **32** über Nitrierung gefolgt von einer Reduktion.

Über eine nukleophile aromatische Substitution ( $S_NAr$ )<sup>[66]</sup> oder Arin-Intermediate<sup>[67]</sup> sind Aniline ebenfalls zugänglich. Für eine nukleophile aromatische Substitution werden, durch starke elektronenziehende Gruppen in *ortho* oder *para* Position (z.B. Nitrogruppen), aktivierte Arylhalogenide **34** benötigt was die mögliche Substratbreite stark einschränkt. Aminierungen über Arine **37** führen zu regioisomeren Mischungen, wenn unsymmetrische Substrate eingesetzt werden. Dies lässt beide Methoden wenig elegant erscheinen (Schema 11).



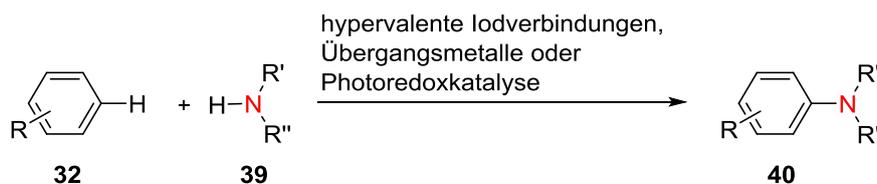
Schema 11: Synthese von Anilinen über eine nukleophile aromatische Substitution (oben) und Arin-Intermediate (**37**, unten).

Der regioselektive Aufbau einer Kohlenstoff-Stickstoff Bindung kann über eine *Ullmann*-Aminierung erzielt werden.<sup>[68]</sup> Die drastischen Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen, teilweise lange Reaktionszeiten, Einsatz starker Basen und stöchiometrischer Mengen an Kupfer bzw. Kupfersalze) machen diese Methode jedoch unattraktiv. Moderne Aminierungsmethoden, die hoch regioselektiv Anilinderivate liefern, wurden von den Arbeitsgruppen um *Buchwald* und *Hartwig* (Pd-katalysiert) sowie *Chan* und *Lam* (Cu(II)-vermittelt) entwickelt (Schema 12).<sup>[69,70]</sup>



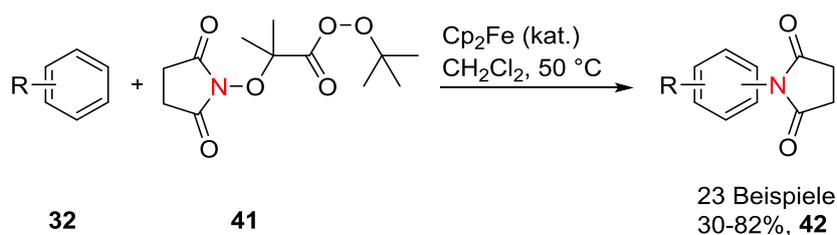
Schema 12: Chan-Lam-Aminierung (oben) und Buchwald-Hartwig-Aminierung (unten).

Weiterentwicklungen von Übergangsmetallkatalysierten Aminierungen haben den Zugang zu primären aromatischen Aminen durch den Einsatz von Ammoniak Äquivalenten wie Iminen,<sup>[71]</sup> Amiden<sup>[72]</sup>, Allylaminen,<sup>[73]</sup> Benzylaminen<sup>[74]</sup> oder Silylamiden<sup>[75]</sup> möglich gemacht. Unvorteilhaft ist hierbei jedoch die geringe Atomökonomie, die Benötigung eines zusätzlichen Syntheseschrittes zur Freisetzung des primären Amins sowie die Erzeugung von Abfall. Erst kürzlich wurde über neuartige Katalysatorsysteme auf Basis von Palladium und Kupfer berichtet, die es möglich machen Ammoniak direkt als Stickstoffquelle zu verwenden.<sup>[76]</sup> Um die Einführung von Abgangsgruppen zu vermeiden wurden Übergangsmetallkatalysierte Aminierungsprotokolle ausgearbeitet, die eine direkte intra- sowie intermolekulare C,H-Funktionalisierung ermöglichen.<sup>[77]</sup> Hierdurch resultiert eine wesentlich höhere Atomökonomie. Eine oxidative C,H-Funktionalisierung zur Konstruktion von C,N-Bindungen kann auch durch den Einsatz von hypervalenten Iodverbindungen erzielt werden.<sup>[78,79]</sup> Derartige Synthesemethoden besitzen den Vorteil ohne toxische Übergangsmetalle auszukommen. Allerdings muss die entsprechende hypervalente Iodverbindung oftmals in stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden was zu großen Abfallströmen führt. Alternativ wurden photochemische Aminierungen von Aromaten entwickelt, die in den meisten Fällen – aber nicht ausschließlich – über stickstoffzentrierte Radikale ablaufen (Schema 13).<sup>[80,81]</sup>



Schema 13: Direkte C,H-Funktionalisierung zur Synthese von Anilinderivaten **40** mittels hypervalenten Iodverbindungen, Übergangsmetallen oder Photoredoxkatalyse.

Stickstoffzentrierte Radikale können nicht nur photochemisch erzeugt werden, sondern auch durch den simplen Redoxkatalysator Ferrocen wie die Arbeitsgruppe um Baran berichtete. Als Reagenz dient hierbei der Perester **41**, der durch Ein-Elektronen-Reduktion mittels Ferrocen in die gewünschten Imidylradikale überführt wird. Neben elektronenarmen und -reichen aromatischen Systemen lassen sich auch eine Vielzahl an Heteroaromaten über diese Methode funktionalisieren (Schema 14).<sup>[82]</sup>

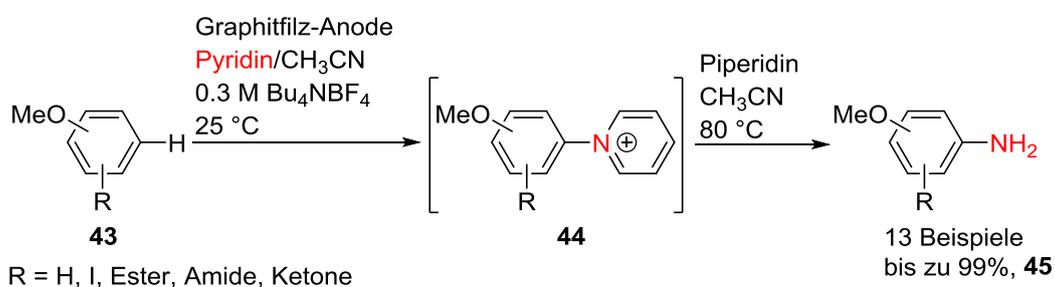


Schema 14: Ferrocen-katalysierte C,N-Bindungsbildung über Stickstoff-zentrierte Radikale.<sup>[82]</sup>

Zu dem umfangreichen Gebiet der Aminierung von aromatischen Substraten sind zudem zahlreiche Monographien erschienen.<sup>[70,83]</sup>

### 1.3.2 Elektrochemische Synthese von Anilinderivaten

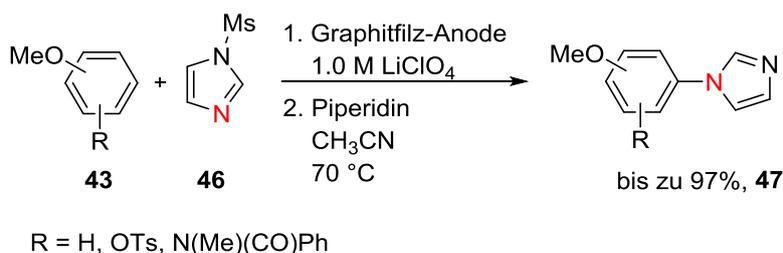
Im Jahr 2013 wurde von der Arbeitsgruppe um *Yoshida* eine leistungsfähige Methode zur elektrochemischen C,H-Aminierung von elektronenreichen Aromaten vorgestellt.<sup>[84,85]</sup> Schlüsselschritt dieses Ansatzes ist das nukleophile Abfangen anodisch erzeugter aromatischer Radikal-Kationen mit Pyridin. Die so erhaltenen *Zincke*-Intermediate<sup>[86]</sup> **44** werden aufgrund der positiven Ladung vor weiterem oxidativem Abbau geschützt. Nach dem elektrochemischen Schritt kann die Aminofunktionalität durch Ringöffnung mit Piperidin freigesetzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine große Anzahl unterschiedlich substituierter Arene **43** in Ausbeuten von bis zu 99% an einer Graphitfilz-Anode aminiert werden. Die Einführung der Aminofunktionalität erfolgt *ortho* oder *para* zur Methoxygruppe in der elektronenreichsten Position. Ist die Bildung von Regioisomeren möglich so werden diese experimentell beobachtet. Die Synthesemethode ist jedoch auf elektronenreiche, methoxylierte Aromaten beschränkt (Schema 15).



Schema 15: Elektrochemische Aminierung elektronenreicher Aromaten **43** nach *Yoshida et al.*<sup>[84]</sup>

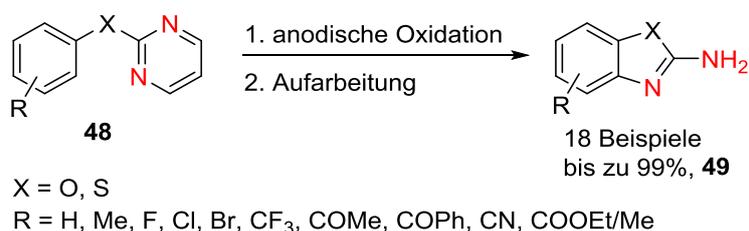
Da auf toxische und kostenintensive Übergangsmetallkatalysatoren, Abgangsfunktionalitäten und Oxidationsmittel in stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge verzichtet wird, ist die entwickelte Methodik den klassischen Aminierungsreaktionen ökonomisch sowie ökologisch überlegen.

In weiteren Arbeiten gelang es *Yoshida* und Mitarbeitern *N*-mesylgeschützte Imidazolylfragmente **46** elektrochemisch in aromatische Verbindungen einzuführen. Sind freie benzyliche Positionen vorhanden so werden allein diese funktionalisiert und nicht der aromatische Kern. Die Methode stellt einen eleganten Zugang zu *N*-Arylimidazolen **47** dar, welche oftmals biologisch aktiv sind (Schema 16).<sup>[87]</sup>



Schema 16: Elektrooxidative C,N-Kreuzkupplung von Imidazolen **46** mit aromatischen Verbindungen.<sup>[87]</sup>

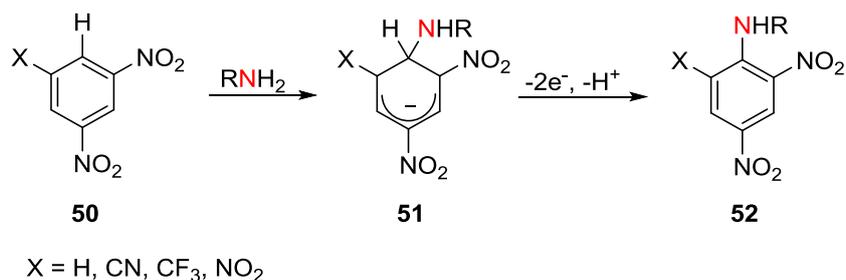
Weiterhin wurde von einer intramolekularen Variante der elektrochemischen C,H-Aminierung berichtet. Auf diesem innovativen Weg können relativ einfach aus Phenolen und Thiophenolen 2-Aminobenzoxazole bzw. 2-Aminobenzothiazole erhalten werden (Schema 17).<sup>[88]</sup>



Schema 17: Elektrochemische intramolekulare C,H-Aminierung: Zugang zu Benzoxazolen und Benzothiazolen.<sup>[88]</sup>

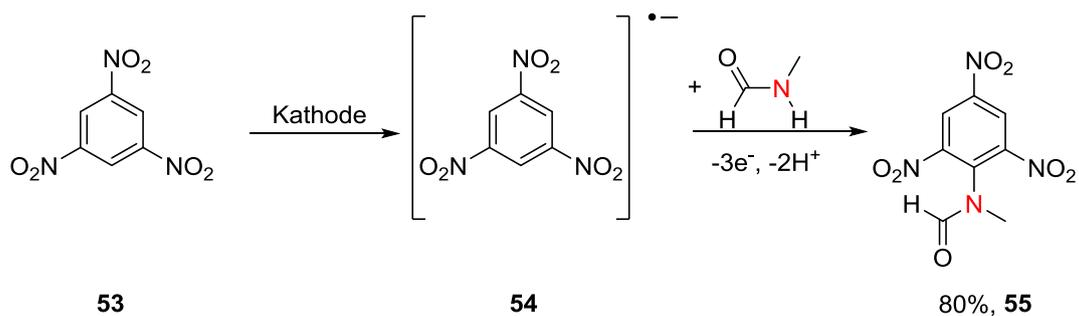
Ebenso konnte die anodische Einführung von primären Alkylaminen in Aromaten aufgezeigt werden.<sup>[89]</sup>

Neben den von *Yoshida et al.* entwickelten anodischen C,N-Bindungsbildungen, beschrieb *Gallardo* die elektrochemische Synthese von Nitroanilinen **52**. Hierbei werden zunächst Nitroaromaten **50** mit Aminen in einer nukleophilen aromatischen Substitution zu den entsprechenden Meisenheimer-Komplexen **51** umgesetzt gefolgt von einer Oxidation dieser Intermediate (Schema 18).<sup>[90–92]</sup>



Schema 18: Elektrochemische Synthese von Nitroanilinen **52** über eine Oxidation intermediär gebildeter Meisenheimer-Komplexe **51** nach *Gallardo et al.*<sup>[90–92]</sup>

Neben der nukleophilen Substitution von Wasserstoff kann auch ein Chlorsubstituent ersetzt werden. *Gallardo et al.* zeigten außerdem eine C,N-Bindungsbildung über eine kathodisch aktivierte nukleophile Substitution auf (Schema 19).<sup>[93]</sup>



Schema 19: Kathodische Aktivierung von 1,3,5-Trinitrobenzol (**53**) zur C,N-Bindungsknüpfung.<sup>[93]</sup>

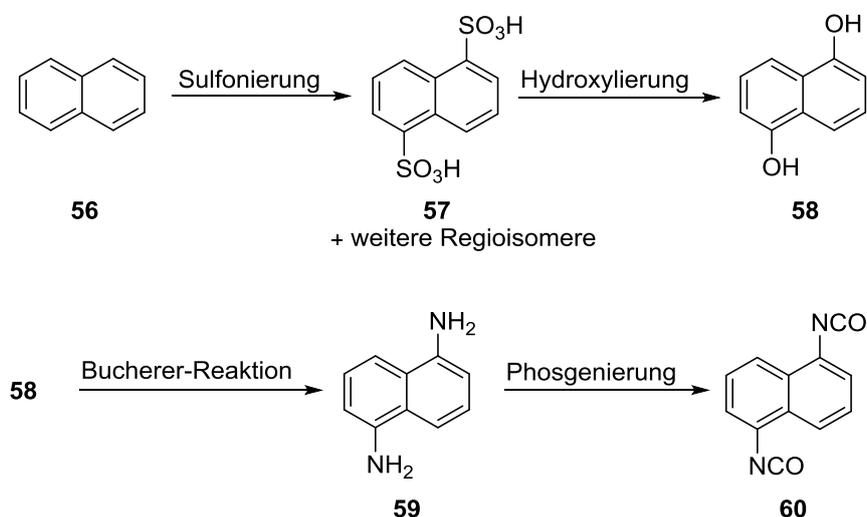
Nachteilig bei diesem Ansatz von *Gallardo* ist die eingeschränkte Substratbreite, da Nitrogruppen im Aromaten für die Umsetzung unerlässlich sind.

Weiterhin wurde von einer Anilin-Synthese unter Verwendung elektrochemisch generierter Diaryliodonium-Salze berichtet. Hierbei wird zunächst das Diaryliodonium-Salz aus Iodbenzol und Benzol anodisch hergestellt und dieses anschließend mit Ammoniak umgesetzt.<sup>[94]</sup> Ein weiteres elektrochemisches Verfahren zur Direktaminierung wurde von *BASF SE* patentiert. Hierbei werden Aromaten der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak unterzogen. Als Anodenmaterial wird bevorzugt Bor-dotierter Diamant eingesetzt. Es wird die Bildung von  $\text{NH}_2$ -Radikalen (Aminyl-Radikale) diskutiert, durch die die Aminierungssequenz eingeleitet wird. Da die Aminierungsprodukte weder isoliert noch charakterisiert wurden, bleibt eine gesicherte Erkenntnis über deren Entstehung offen.<sup>[95]</sup> Von *Lisitsyn* wurde unter anderem die elektrochemische Aminierung von Benzol und Anisol unter Verwendung von Hydroxylamin als Stickstoffquelle in einem  $\text{Ti(IV)/Ti(III)}$  Mediatorsystem beschrieben. Auch hier wird ein Mechanismus über Aminyl-Radikale angenommen.<sup>[96]</sup> Ein weiteres Übergangsmetallbasiertes Mediatorsystem ( $\text{Cu}^{2+}/\text{VO}^{2+}/\text{NH}_2\text{OH}$ ) zur elektrochemischen Aminierung aromatischer Substrate wurden von *Tomat* und *Rigo* vorgestellt.<sup>[97]</sup>

## 1.4 1,5-Diaminonaphthalin und weitere technisch relevante Diamine zur Herstellung von Diisocyanaten

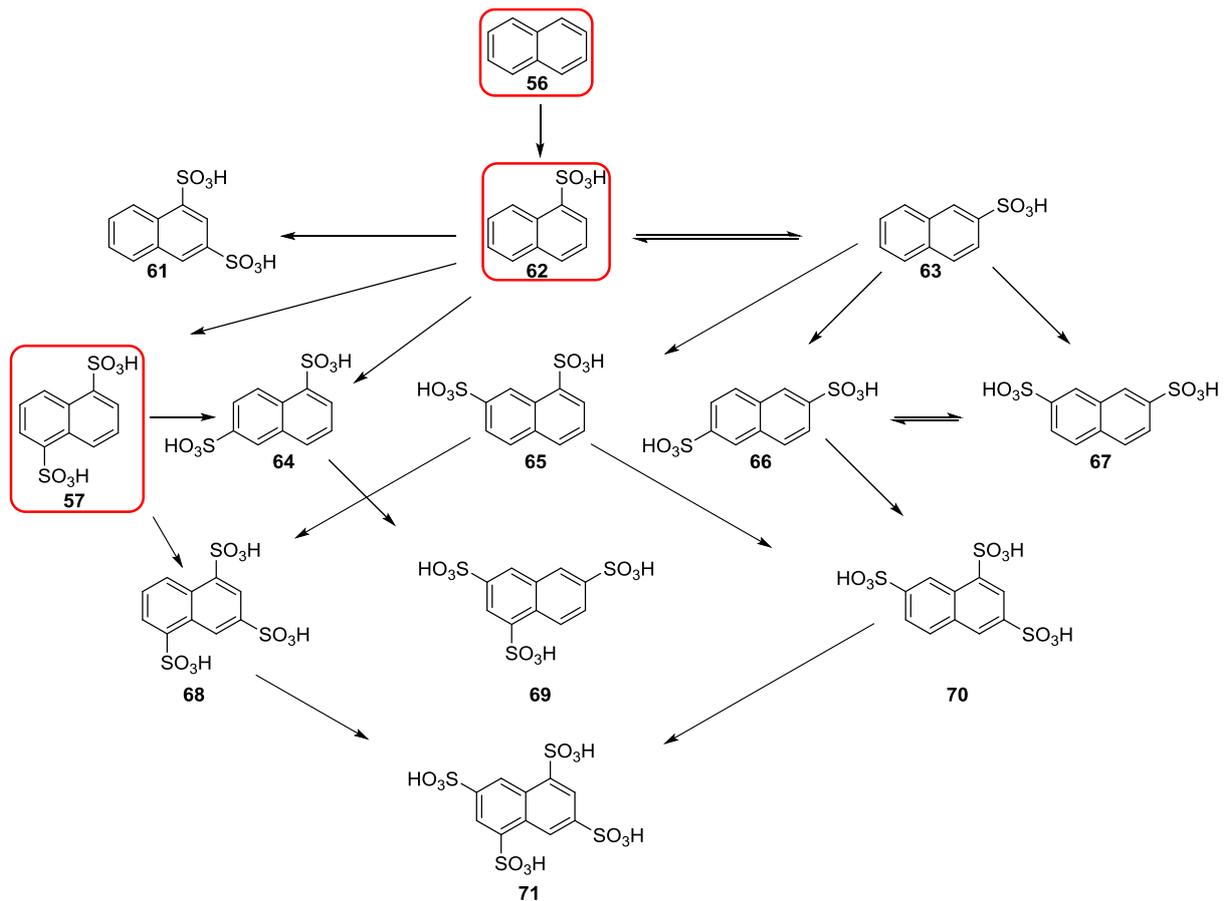
Diamine sind wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung von Diisocyanaten, welche Grundbausteine von Polyurethanen darstellen. Seit *Otto Bayer* (I.G. Farben) diese Polymerklasse im Jahr 1937 entdeckte, haben Polyurethane vielseitige Anwendungen in allen Bereichen des täglichen Lebens gefunden und sind aus diesem nicht mehr wegzudenken.<sup>[98,99]</sup> Neben den beiden großtechnisch bedeutendsten aromatischen Diisocyanaten, Toluoldiisocyanat (TDI) und Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) zur Herstellung von Polyurethanen, gibt es einige wenige Spezialdiisocyanate, wie 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI, **60**). Polyurethanelastomere, die auf NDI **60** basieren werden von der *Covestro Deutschland AG* (ehemals *Bayer MaterialScience AG*) unter dem Handelsnamen *Vulkollan®* vertrieben. Eigenschaften dieser Elastomere sind der geringe Verschleiß (hoher Abrieb- und Weiterreißwiderstand), gutes dynamisches Langzeitverhalten, hohe Stoßelastizität, geringe dynamische Versteifung, exzellente Resistenz gegen Fette und Öle sowie geräusch- und schwingungsdämpfende Charakteristika. Genutzt werden diese Elastomere z.B. für die Herstellung von massiven, bis zu mehreren Tonnen schwere Reifen für Förderfahrzeuge. Mikrozelluläre Elastomere auf NDI-Basis (zelliges *Vulkollan®*) werden zur Schwingungsdämpfung in der Automobilindustrie verwendet.<sup>[59,98,100]</sup>

Diisocyanate werden großtechnisch für gewöhnlich aus den entsprechenden Diaminen durch Umsetzung mit Phosgen gewonnen, so auch NDI **60**.<sup>[101]</sup> Die technische Synthese von 1,5-Diaminonaphthalin erfolgt ausgehend von Naphthalin (**56**), welches zunächst zu 1,5-Naphthalindisulfonsäure (*Armstrong-Säure*, **57**) sulfoniert wird (Schema 20).



Schema 20: Technische Syntheseroute zu 1,5-Naphthalindiisocyanat (**60**).

Die Sulfonierung von Naphthalin (**56**) führt jedoch nicht selektiv zur Bildung von 1,5-Naphthalindisulfonsäure (**57**). Vielmehr entsteht ein komplexes Produktspektrum verschiedener Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfonsäuren, dessen Auftrennung oftmals durch Desulfonierung und Isomerisierung erschwert wird. Insgesamt ist die Synthese der Disulfonsäure **57** somit mit beträchtlichen Ausbeuteverlusten, bezogen auf eingesetztes Naphthalin (**56**), verbunden (Schema 21).<sup>[102,103]</sup>



Schema 21: Produktspektrum der Sulfonierung von Naphthalin (**56**).

Im nächsten Schritt wird 1,5-Dihydroxynaphthalin (**58**) aus dem Dinatriumsalz der 1,5-Naphthalindisulfonsäure (**57**) über eine Backschmelze, d.h. durch Verschmelzen von 1,5-Naphthalindisulfonsäure (**57**, Dinatriumsalz) mit Natriumhydroxid oder durch eine alkalische Druckhydrolyse hergestellt.<sup>[102,104]</sup> Diese Umsetzung ist mit drastischen Reaktionsbedingungen verbunden und äußerst energieintensiv. Die Dihydroxyverbindung **58** wird anschließend mit Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsulfid (*Bucherer-Reaktion*) zu 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) umgesetzt.<sup>[102,104]</sup> Phosgenierung des Diamins **59** liefert schließlich NDI **60**.<sup>[101,105]</sup>

Weitere technisch bedeutsame Diamine sind 1,3-Di(aminomethyl)benzol und 1,3-Bis(2-aminoprop-2-yl)benzol. Die entsprechenden Diisocyanate dieser beiden Amine, 1,3-Di(isocyanatomethyl)benzol (*m*-XDI, **72**) sowie 1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol (*m*-TMXDI, **73**), sind Ausgangskomponenten für die Herstellung hochbrechender Linsenmaterialien (Abbildung 9).<sup>[106]</sup>

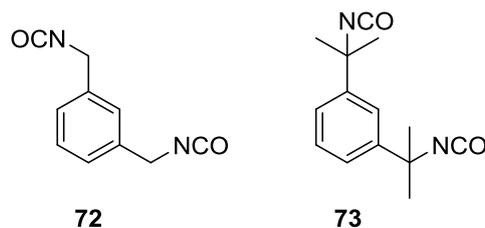
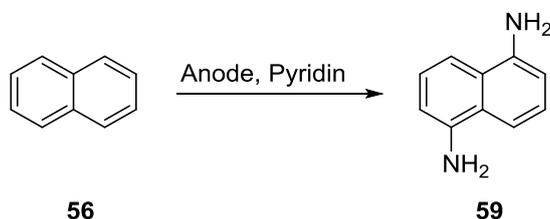


Abbildung 9: 1,3-Di(isocyanatomethyl)benzol (**72**) und 1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol (**73**).

## 2 Aufgabenstellung

1,5-Diaminonaphthalin (**59**) ist ein wichtiges industrielles Zwischenprodukt zur Synthese von 1,5-Naphthalindiisocyanat (**60**), das als Grundbaustein für Hochleistungselastomere auf Polyurethanbasis dient. Die technisch verwendete Syntheseroute zur Herstellung von 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) weist aufgrund der Bildung von Regioisomeren und damit verbundenen Ausbeuteverlusten sowie dem Einsatz von drastischen und energieintensiven Reaktionsschritten gravierende Nachteile auf. Ziel dieser Arbeit war das Aufzeigen eines alternativen elektrochemischen Zugangs zu 1,5-Diaminonaphthalin (**59**). Hierbei lag der Fokus auf der Regioselektivität einer möglichen elektrochemischen Synthese des Diamins **59**. Als kostengünstiger Ausgangsstoff sollte Naphthalin (**56**) dienen. Analog zu der von *Yoshida* entwickelten Aminierungsmethodik sollte Pyridin als Stickstoffquelle eingesetzt werden (Schema 22).



Schema 22: Elektrochemische, doppelte Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position unter Verwendung von Pyridin als Stickstoffquelle.

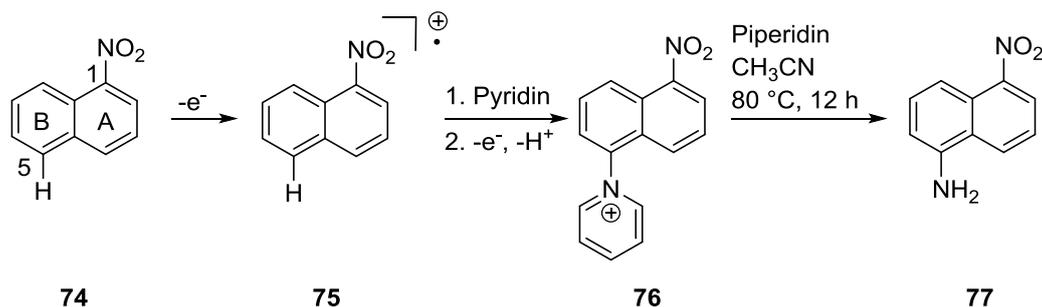
Bei erfolgreicher zweifacher Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position sollte das Syntheseprotokoll ausgearbeitet und auf weitere polycyclische Aromaten übertragen werden.

Im Zuge dieser Arbeiten sollten weitere Stickstoffquellen in der direkten, regioselektiven elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position untersucht und auf ihre Eignung evaluiert werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

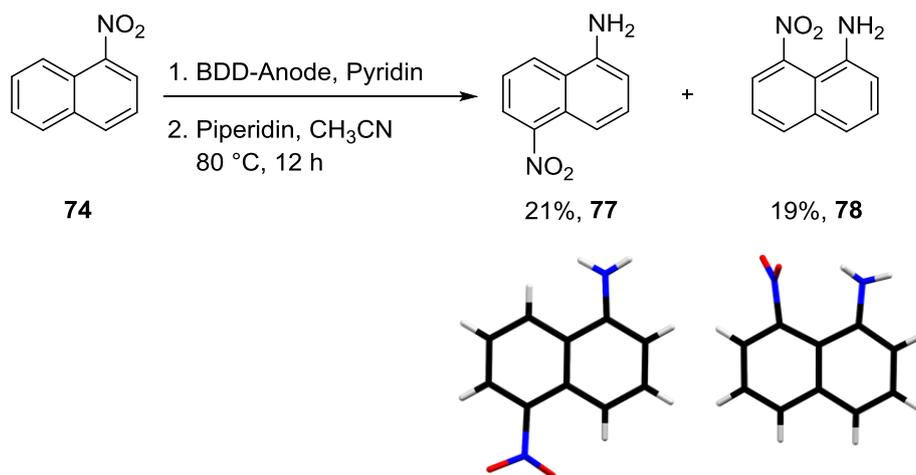
### 3.1 1-Nitronaphthalin als Modellssubstrat

Da das, von *Yoshida* und Mitarbeitern ausgearbeitete, Syntheseprotokoll zur elektrochemischen Aminierung auf elektronenreiche, zumeist methoxylierte Aromaten beschränkt ist (vgl. Kapitel 1.3.2), sollten zunächst geeignete Reaktionsbedingungen für die Umsetzung elektronenarmer Substrate gefunden werden. Hierzu sollte 1-Nitronaphthalin (**74**) als desaktiviertes Modellssubstrat in der elektrochemischen Aminierung dienen. Der A-Ring von 1-Nitronaphthalin (**74**) ist aufgrund der elektronenziehenden Nitrogruppe stärker desaktiviert als der B-Ring. Daher wird eine Funktionalisierung des B-Ringes erwartet. Aus sterischen Gründen und wegen des Dipolmoments sollte die 5-Position bevorzugt aminiert werden. Die Aminierungssequenz sollte wie folgt ablaufen: 1-Nitronaphthalin (**74**) wird an der Anode zunächst zum entsprechenden Radikal-Kation **75** umgesetzt, welches von Pyridin als Stickstoffnukleophil aus den oben genannten Gründen in der 5-Position angegriffen werden sollte. In einer weiteren Ein-Elektronen-Oxidation sowie Abspaltung eines Protons sollte das entsprechende, in 5-Position funktionalisierte, Pyridinium-Derivat **76** erhalten werden. Die Aminolyse mit Piperidin sollte 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**) liefern (Schema 23).



Schema 23: Synthese von 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**) durch elektrochemische Aminierung von 1-Nitronaphthalin (**74**).

1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**) könnte anschließend katalytisch zum Diamin **59** hydriert werden. Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurden zu dieser Reaktionssequenz bereits erste Versuche vollzogen. Screeningexperimente zur Ladungsmenge von 3 bis 8 F bei einer Stromdichte von jeweils  $2.5\text{ mA/cm}^2$  an Graphit, Graphitfilz (geometrische Abmessung:  $4.0 \times 1.0 \times 0.5\text{ cm}$ ; Stromstärke jeweils 6 mA), Glas-kohlenstoff und Platin lieferten das gewünschte Amin **77** jedoch nur in Spuren.<sup>[107]</sup> Es folgte ein Screening der Stromdichte von  $5\text{--}15\text{ mA/cm}^2$  bei einer konstanten Ladungsmenge von 3 F. Als Anodenmaterial wurde, neben Graphit, Bor-dotierter Diamant eingesetzt. BDD zeigt für gewöhnlich eine höhere Leistungsfähigkeit bei positiveren Potentialen als andere  $sp^2$ -basierte Kohlenstoffmaterialien.<sup>[19–21,108]</sup> Tatsächlich konnten unter Verwendung einer BDD-Anode bei einer Stromdichte von  $15\text{ mA/cm}^2$  und einer Ladungsmenge von 3 F zwei regioisomere Aminierungsprodukte erhalten werden: 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**) und 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**) in Ausbeuten von 21% bzw. 19%. Die Molekülstruktur der Amine **77** und **78** konnte zudem über eine Kristallstrukturanalyse eines jeweiligen geeigneten Einkristalls bestätigt werden (Schema 24).



Schema 24: Elektrochemische Aminierung von 1-Nitronaphthalin (**74**) an einer BDD-Anode; 0.5 mmol 1-Nitronaphthalin (**74**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ; Kathode: Platin; Ladungsmenge: 3 F; Stromdichte: 15 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 50 °C.

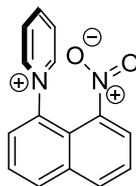
Zudem kam es unter Verwendung von BDD als Anodenmaterial zu einem kompletten Umsatz des Eduktes **74** sobald Stromdichten von >5 mA/cm<sup>2</sup> appliziert wurden. Weitere Regioisomere konnten bislang nicht isoliert werden. Unter Verwendung von Graphit-Anoden wurden die beiden Regioisomere 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**) und 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**) laut GC-Kontrolle nur in Spuren erhalten (Tabelle 1, Eintrag 1 und 2). Bei diesen Reaktionen wurde 1-Nitronaphthalin (**74**) nur zu maximal 50% umgesetzt. Graphit scheint sich somit nicht als Elektrodenmaterial zur Aminierung von 1-Nitronaphthalin (**74**) zu eignen wohingegen sich BDD bei diesem elektronenarmen Substrat **74** als leistungsfähig hinsichtlich der Aminierung erwies (Tabelle 1).

Tabelle 1: Screening von verschiedenen Bedingungen zur elektrochemischen Aminierung von 1-Nitronaphthalin (**74**); 0.5 mmol 1-Nitronaphthalin (**74**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ; Kathode: Platin; Ladungsmenge: 3 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur; isolierte Ausbeuten; [a] Temperatur: 50 °C.

Eintrag	Anode	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>74</b>
1	Graphit	5	Spuren	Spuren	49%
2	Graphit	10	Spuren	Spuren	81%
3 <sup>[a]</sup>	BDD	2.5	13%	13%	48%
4	BDD	5	14%	13%	3%
5	BDD	10	21%	14%	<1%
6 <sup>[a]</sup>	BDD	15	21%	19%	<1%

Die Bildung von 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**) sollte eigentlich aus sterischen Gründen und vor allem wegen des Dipolmoments weniger favorisiert sein als die Bildung von 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**). Jedoch werden beide Isomere in nahezu identischen Ausbeuten erhalten. Die Bildung von signifikanten Mengen an 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**) lässt sich durch einen stabilisierenden Effekt der Nitrogruppe in 1-Position erklären: Der Pyridiniumring wird sich nahezu senkrecht zum Naphthalingerüst anordnen und somit eine Stabilisierung durch den partiell negativ

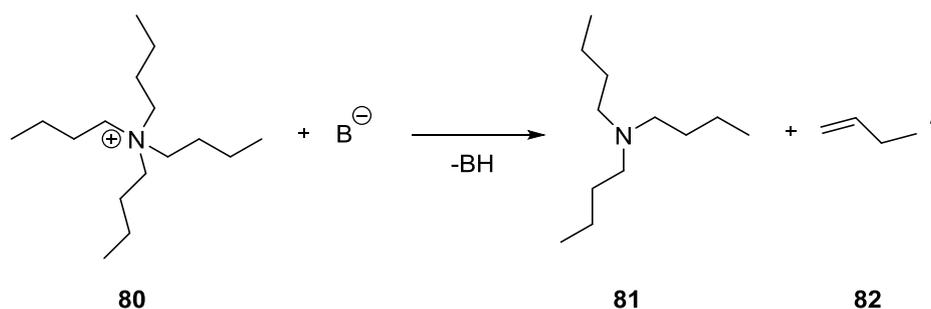
geladenen Sauerstoff der Nitrogruppe erfahren. Es scheint zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zu kommen (Abbildung 10).



79

Abbildung 10: Stabilisierender Effekt der Nitrogruppe in 1-Position auf den Pyridiniumring in 8-Position.

Neben den durchgeführten Elektrolysen in Acetonitril wurde Pyridin als Lösungsmittel eingesetzt. Pyridin weist eine hohe anodische Stabilität auf.<sup>[109]</sup> Durch den Einsatz von Pyridin als Lösungsmittel in der Elektrolyse sollten anodisch erzeugte 1-Nitronaphthalin Radikal-Kationen effektiver abgefangen werden und somit die Ausbeute der Aminierungsprodukte **77** und **78** signifikant gesteigert werden. Die durchgeführten Reaktionen führten jedoch nicht zur Bildung der gewünschten Amine **77** und **78**. Stattdessen wurde die Bildung von Tributylamin (**81**) beobachtet (GC/MS). Dies lässt sich auf eine kathodische Zersetzung des Leitsalzes durch eine *Hofmann*-Eliminierung zurückführen (Schema 25).<sup>[110]</sup>

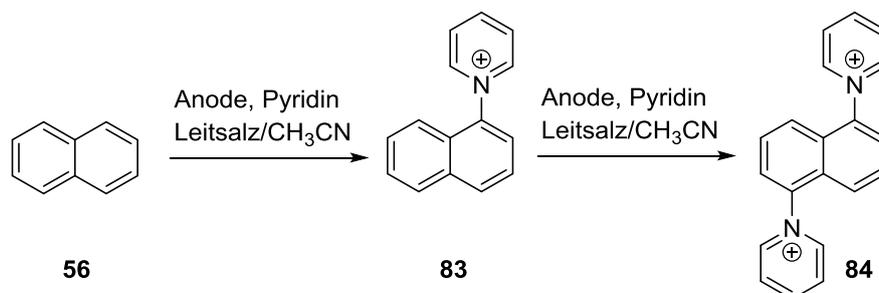


Schema 25: Hofmann-Eliminierung an Tetrabutylammonium-Leitsalzen **80**.

Basierend auf diesen ersten Ergebnissen, dass Bor-dotierter Diamant für die elektrochemische Aminierung deaktivierter aromatischer Substrate, wie 1-Nitronaphthalin (**74**), geeignet zu sein scheint, sollte dieses Anodenmaterial auf seine Eignung für die direkte, zweifache C,H-Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position evaluiert werden.

## 3.2 Direkte elektrochemische Aminierung von Naphthalin in 1,5-Position

Bei der direkten doppelten elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position unter Verwendung der *Yoshida*-Methode liegt der Fokus auf der Erzeugung des 1,5-Naphthyldipyridinium-Systems **84** (Schema 26).



Schema 26: Direkte elektrochemische C,N-Bindungsbildung in 1,5-Position von Naphthalin (**56**).

Um eine Voraussage hinsichtlich der Position der Einführung eines weiteren Pyridinmoleküls in ein anodisch generiertes Radikal-Kation der Pyridinium-Zwischenstufe **83** treffen zu können, wurden zunächst DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311g PCM (polarizable continuum model) Acetonitril)<sup>[111]</sup> zeigen, dass die Orbitalkoeffizienten des LUMO, sowie die Spindichten eines Radikal-Dikations **87**, das bei der Oxidation von **83** entstehen würde, in den Positionen 1,4,5 und 8 deutlich stärker ausgeprägt sind, als in den Positionen 2,3,6 und 7 (Abbildung 11).

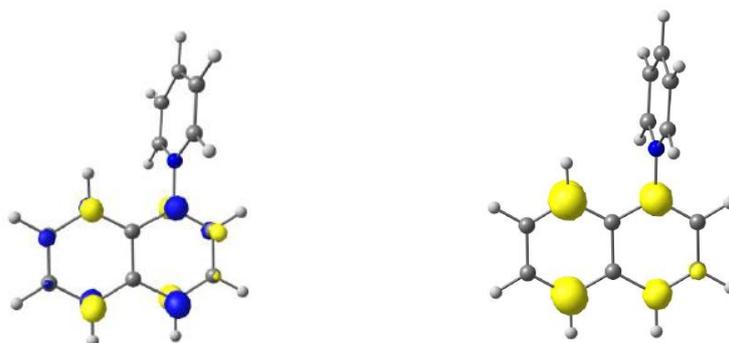
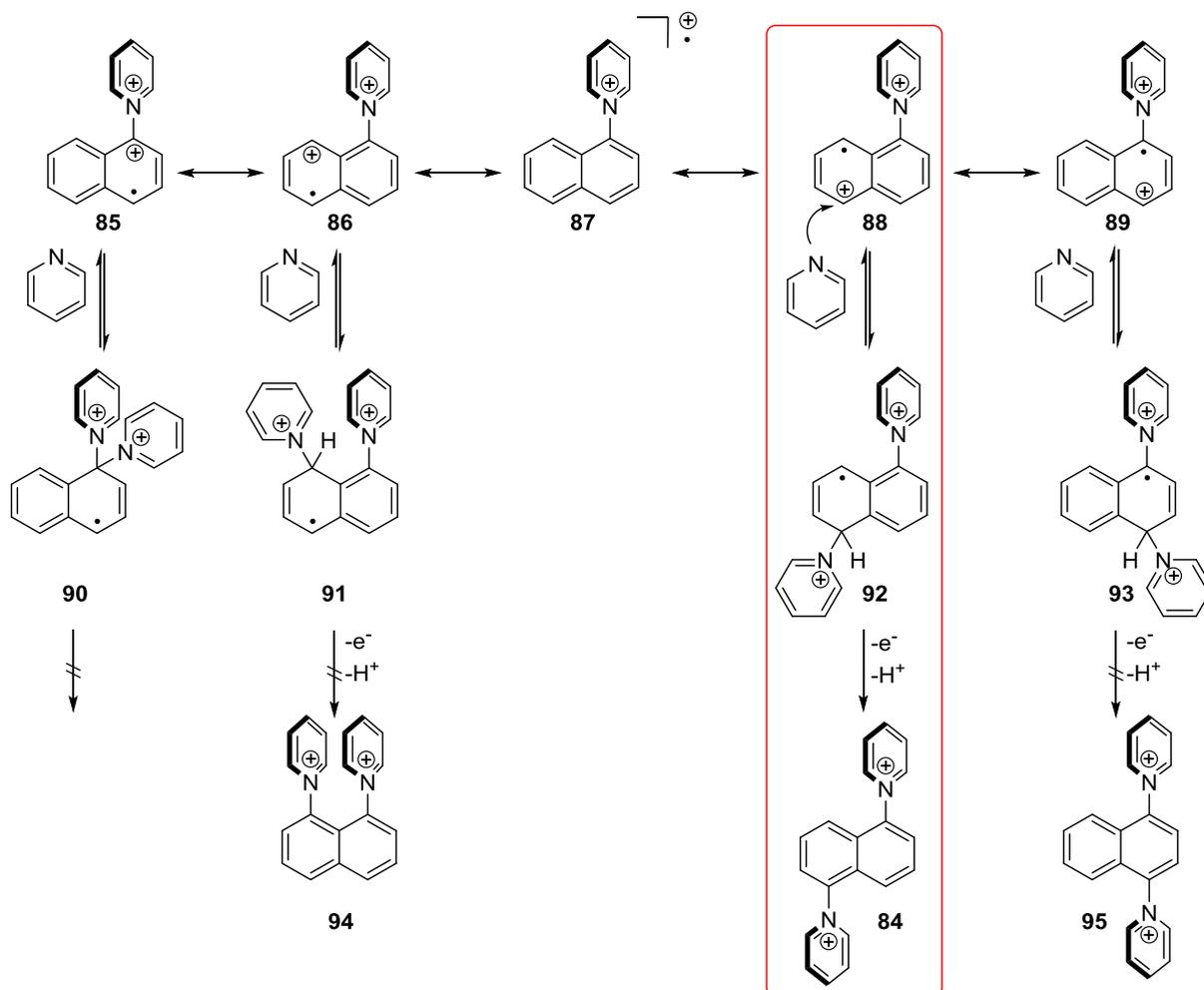


Abbildung 11: LUMO 0.1 a.u. (links) und Spindichte 0.01 a.u. (rechts) eines 1-Naphthylpyridinium Radikal-Dikations (B3LYP/6-311g PCM Acetonitril).

Da von einem nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares von Pyridin an den Positionen mit der größten partiellen positiven Ladung eines 1-Naphthylpyridinium-Radikal-Dikations **87** ausgegangen werden kann, sollte die Spindichte keinen Einfluss auf die Regioselektivität der Reaktion haben. Unter Berücksichtigung der LUMO Orbitalkoeffizienten sowie der Spindichten kann angenommen werden, dass es sich bei den mesomeren Grenzstrukturen **85**, **86**, **88** und **89** des Radikal-Dikations **87** um die wahrscheinlichsten handelt. Alle mesomeren Grenzstrukturen **85**, **86**, **88** und **89** weisen ein intaktes Benzolsystem auf. Diese mesomeren Grenzstrukturen sollten somit gegenüber solchen bevorzugt sein, in welchen die Aromatizität beider Ringe aufgehoben wurde (Schema 27).



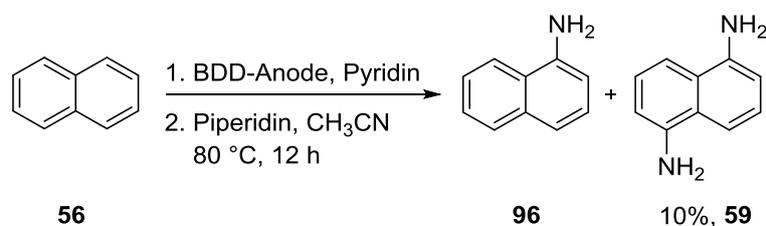
Schema 27: Mesomere Grenzformeln **85**, **86**, **88** und **89** eines 1-Naphthylpyridinium Radikal-Dikations **87** sowie Folgeprodukte eines möglichen nukleophilen Angriffs von Pyridin.

Wird die Wahrscheinlichkeit eines vermutlich reversiblen nukleophilen Angriffs von Pyridin an die mesomeren Grenzstrukturen **85**, **86**, **88** und **89** betrachtet, so ergibt sich folgendes: Ein nukleophiler Angriff in Position 1 der Grenzstruktur **85** wird sowohl aus sterischen sowie insbesondere elektrostatischen Gründen äußerst ungünstig sein. Des Weiteren ist eine Deprotonierung und Rearomatisierung in diesem Fall nicht möglich. Ein nukleophiler Angriff von Pyridin in Position 8 der Grenzstruktur **86** sollte sowohl aufgrund elektrostatischer Abstoßung, als auch aufgrund eines energetisch ungünstigen Dipolmomentes des entstehenden 1,8-difunktionalisierten Naphthalinderivates **94** nicht favorisiert sein. Eine elektrostatische Abstoßung sollte ebenfalls bei der Pyridinierung der 4-Position von Grenzstruktur **89** auftreten, sodass die Bildung des 1,4-Naphthyldipyridinium-Derivates **95** nicht begünstigt sein sollte. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Fällen sollte der nukleophile Angriff von Pyridin in 5-Position der Grenzstruktur **88**, sowohl in sterischer als auch in energetischer Hinsicht am günstigsten sein. Durch eine weitere Ein-Elektronen-Oxidation und Abspaltung eines Protons zur Rearomatisierung kann die 1,5-difunktionalisierte Naphthalinverbindung **84** erhalten werden.

Erste Versuche zur direkten Einführung von zwei Aminofunktionalitäten in Naphthalin (**56**) wurden bereits während meiner Diplomarbeit durchgeführt. Als Anodenmaterialien wurden Graphitfilz

(geometrische Abmessung: 4.0 x 1.0 x 0.5 cm) bei einer Stromstärke von 6 mA, sowie Glaskohlenstoff und Graphit bei einer Stromdichte von 2.5 mA/cm<sup>2</sup> eingesetzt. Die Ladungsmenge wurde zwischen 3 und 9 F variiert. Die Bildung des Dikations **84** konnte bei diesen Versuchen gemäß ESI-MS nicht detektiert werden. Auch die darauffolgende Aminolyse mit Piperidin lieferte keinen Hinweis auf die Bildung des Diamins **59**. Lediglich 1-Naphthylamin (**96**) wurde beobachtet (GC/MS).<sup>[107]</sup>

Als äußerst vielversprechendes Anodenmaterial wurde, in Anlehnung an die zuvor beschriebenen Versuche zur Aminierung von 1-Nitronaphthalin (**74**), Bor-dotierter Diamant eingesetzt. In der Tat wurde unter Verwendung dieses Elektrodenmaterials bei einem ersten Versuch das gewünschte 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) in einer Ausbeute von 10% erhalten.<sup>[112]</sup> Weitere Regioisomere Diamine wurden bislang nicht beobachtet bzw. isoliert. Somit findet der nukleophile Angriff von Pyridin aufgrund sterischer sowie elektrostatischer Faktoren selektiv in 5-Position der mesomeren Grenzstruktur **88** statt. Durch eine weitere Ein-Elektronen-Oxidation sowie die Abspaltung eines Protons zur Rearomatisierung wird das 1,5-Naphthyldipyridinium-Derivat **84** erhalten, welches mit Piperidin zum gewünschten Diamin **59** umgesetzt wird. Der nukleophile Angriff eines Pyridinmoleküls in die Positionen 1,4 und 8 wird aufgrund der oben beschriebenen Faktoren nicht beobachtet. Als Nebenprodukt wurde 1-Naphthylamin (**96**) erhalten (GC, Schema 28).



Schema 28: Erfolgreiche direkte elektrochemische Synthese von 1,5-Diaminonaphthalin (**59**); 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD; Kathode: Platin; Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Weitere Elektrodenmaterialien wurden bisher nicht untersucht. Diese erste direkte elektrochemische Synthese von 1,5-Diaminonaphthalin (**59**), ausgehend von der Basischemikalie Naphthalin (**56**), eröffnet einen hoch innovativen und nachhaltigen Zugang zu diesem technisch wichtigen Diamin **59**. Zur Steigerung der Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) sollte die gefundene Reaktionssequenz im Folgenden hinsichtlich Elektrolyt, verschiedener Elektrolyseparameter, Zellaufbau und Reaktionsführung optimiert werden.

### 3.2.1 Untersuchung verschiedener Leitsalze

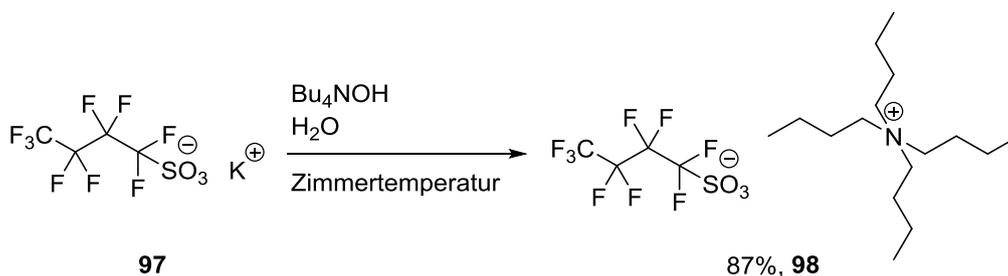
Zur Optimierung der Elektrolyse wurde zuerst ein Screening verschiedener Leitsalze in Acetonitril bei unterschiedlichen Stromdichten (1-30 mA/cm<sup>2</sup>) an Bor-dotiertem Diamant durchgeführt. Wird die positive Ladung des zunächst gebildeten einfachen Kations **83** durch ein geeignetes Anion ausreichend abgeschirmt, kann die weitere Oxidation erleichtert werden. Als klassische – in der organischen Elektrosynthese eingesetzten – Leitsalze wurden Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, Lithiumperchlorat, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat, Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB) und Methyltriethylammoniummethylsulfat (MTES) untersucht. Unter Verwendung von Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat und einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> konnte das gewünschte Diamin **59** in Ausbeuten von bis zu 11% isoliert werden (Tabelle 2, Eintrag 1). Lithiumperchlorat ergab maximale Ausbeuten von 8% (GC, ISTD) an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> wohingegen bei Elektrolysen mit MTES

als Leitsalz das Diamin **59** nur in Spuren (GC-Kontrolle) erhalten wurde (Tabelle 2, Eintrag 2 und 6). Beste Ausbeuten von bis zu 18% des Diamins **59** wurden unter Verwendung von Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat erhalten (Tabelle 2, Eintrag 4). Als Nebenprodukt entstand in allen Reaktionen 1-Naphthylamin (14-44%, GC, ISTD, **96**). Zusammengefasst finden sich die bislang besten erhaltenen Ergebnisse des Leitsalzscreensings in Bezug auf die Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) in Tabelle 2. Ausführliche Tabellen mit weiteren getesteten Reaktionsparametern befinden sich im Anhang unter Kapitel 7.1.1.

Tabelle 2: Ergebnisse eines Stromdichtenscreensings verschiedener Leitsalze in Acetonitril; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol; [b] isolierte Ausbeute.

Eintrag	Elektrolyt	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>	<b>59</b> <sup>[a]</sup>
1	0.2 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN	10	14%	10% <sup>[b]</sup>
2	0.2 M LiClO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN	10	19%	8%
3	0.2 M Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> /CH <sub>3</sub> CN	5	19%	12%
4	0.2 M Bu <sub>4</sub> NCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	5	n.b.	18% <sup>[b]</sup>
5	0.2 M LiBOB/CH <sub>3</sub> CN	5-20	-	-
6	0.2 M MTES/CH <sub>3</sub> CN	5-15	bis zu 44%	Spuren

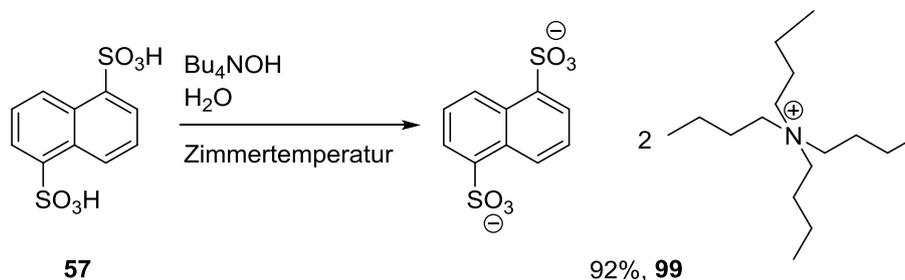
Da die höchsten Ausbeuten mit bis zu 18% an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) bislang unter Verwendung von Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat als Leitsalz erhalten wurden, stellte sich die Frage, ob der Einsatz eines Sulfonatsalzes mit einer längeren perfluorierten Kette als Leitsalz einen positiven Effekt auf die Ausbeute an Diamin **59** hätte. Um einen solchen Effekt nachzuweisen, wurde zunächst Tetrabutylammoniumnonafluorbutansulfonat (**98**) synthetisiert und dieses anschließend als Leitsalz eingesetzt (Schema 29).



Schema 29: Synthese von Tetrabutylammoniumnonafluorbutansulfonat (**98**).

Der Einsatz dieses Salzes **98** in der elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung von BDD-Anoden, Stromdichten von 5-25 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 6 F führte jedoch nicht zu signifikant besseren Ausbeuten an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**). Dieses konnte in Ausbeuten von bis zu 15% (GC, ISTD) erhalten werden. Weitere getestete Reaktionsparameter und entsprechende Ausbeuten sind Tabelle 22 im Anhang unter Kapitel 7.1.1 zu entnehmen.

Als alternatives Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (**99**) eingesetzt. Die Synthese von Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (**99**) erfolgte durch Umsetzung von 1,5-Naphthalindisulfonsäure (**57**) mit einer wässrigen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid (Schema 30).



Schema 30: Synthese von Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (**99**).

Dieses Disulfonat **99** sollte sich flach auf das entsprechende 1,5-Naphthyldipyridinium-System **84** legen und somit dessen Energie erniedrigen. Hierdurch wird eine Erhöhung der Triebkraft der gewünschten Bildung des 1,5-Naphthyldipyridinium-Derivates **84** erwartet. Weiterhin sollte sich das Disulfonat **99** auch auf das zunächst gebildete einfache Kation **83** legen um somit dessen weitere Oxidation zu erleichtern. Bei der Verwendung des Disulfonatsalzes **99** kam es während den Elektrolysen (BDD-Anode, 5-25 mA/cm<sup>2</sup>, 6 F) zu einem starken Anstieg der Spannung (>50 V), sodass ein galvanostatisches Arbeiten nicht mehr möglich war und ein vorzeitiger Abbruch der Elektrolysen erfolgte. Weiterhin war ein dicker schwarzer Belag auf der Anode sowie auf der Kathode zu beobachten. Diese Beobachtungen legen nahe, dass es zur elektrochemischen Zersetzung des als Leitsalz eingesetzten Disulfonates **99** kam. Um die Vermutung zu bestätigen, wurden CV-Messungen durchgeführt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (**99**) bei einem Potential von etwa 1.0 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> an BDD oxidiert wird (schwarze Linie, Abbildung 12). Als Vergleich wurde das Cyclovoltammogramm von Tetrabutylammoniumperchlorat in Acetonitril (blaue Linie, Abbildung 12) in der Graphik aufgetragen. Dieser Elektrolyt weist ein deutlich größeres Potentialfenster auf. Naphthalin (**56**) besitzt ein Peakpotential von 1.3 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> an BDD im Elektrolytsystem  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ . Es findet somit die anodische Zersetzung des Disulfonatsalzes **99** statt, bevor es zu einer Oxidation von Naphthalin (**56**) kommt. Die CV-Messungen bestätigen somit die Vermutung einer elektrochemischen Zersetzung des Leitsalzes (Abbildung 12).

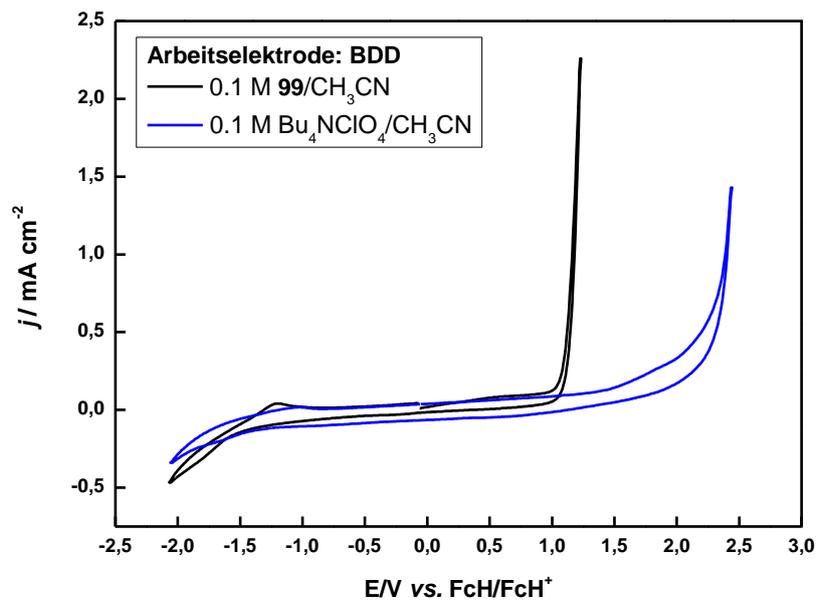
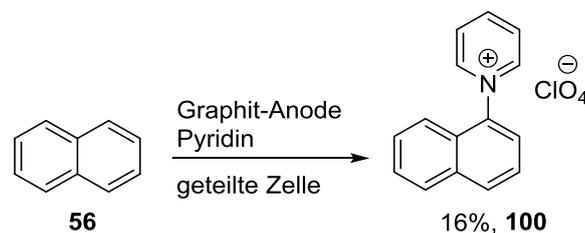


Abbildung 12: Tetrabutylammoniumperchlorat vs. Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (**99**); schwarze Linie: Cyclovoltammogramm von 0.1 M Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (**99**)/CH<sub>3</sub>CN; blaue Linie: Cyclovoltammogramm von 0.1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Arbeits Elektrode: BDD; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 50 mV/s.

Zusammengefasst lässt sich die Aussage treffen, dass trotz einer Vielzahl an getesteten Leitsalzen bei unterschiedlichen Stromdichten an BDD-Anoden keine signifikante Steigerung der Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) zu beobachten war. Die besten Ausbeuten mit bis zu 18% an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) wurden bislang unter Verwendung von Tetrabutylammoniumtrifluor-methansulfonat erhalten. Aus Kostengründen wurde dieses Leitsalz jedoch zumeist nicht für die weiteren Aminierungsversuche verwendet. Stattdessen wurde Tetrabutylammoniumtetrafluorborat eingesetzt.

### 3.2.2 Cyclovoltammetrie-Studien

Um den Einfluss des Leitsalzes auf das Oxidationspotential der in Folge der Elektrolyse gebildeten 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** zu untersuchen, wurden Cyclovoltammetrie-Messungen an Bor-dotiertem Diamant als Arbeitselektrode durchgeführt. Je effektiver die positive Ladung der 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** durch ein geeignetes Anion abgeschirmt wird, desto niedriger sollte das Oxidationspotential dieses Kations **83** sein und die weitere Oxidation zum entsprechenden Dipyridinium-System **84** erleichtert werden. Zunächst wurde das 1-Naphthylpyridinium-Intermediat erfolgreich als Perchlorat-Salz **100** in einer Ausbeute von 16% synthetisiert. Hierzu wurde als Leitsalz Lithiumperchlorat für die entsprechende Elektrolyse verwendet (Schema 31).



Schema 31: Elektrochemische Erzeugung von 1-Naphthylpyridiniumperchlorat (**100**); 7.8 mmol Naphthalin (**56**); 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ; 12.4 mmol Pyridin; Anode: Graphit ( $8 \text{ cm}^2$ ); Kathode: Platin; Stromdichte:  $5 \text{ mA/cm}^2$ ; Ladungsmenge: 2 F; geteilte H-Zelle; Separator: Nafion 324®; Zimmertemperatur.

Als Leitsalze wurden in den elektroanalytischen Experimenten Tetrabutylammoniumperchlorat, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat und Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat untersucht. Das Peakpotential von Naphthalin (**56**) liegt bei der Verwendung von  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  als Elektrolyt bei 1.30 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ . Das Peakpotential des 1-Naphthylpyridinium-Systems **83** liegt hingegen wie erwartet bei einem höheren Wert von 1.71 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  (Abbildung 13).

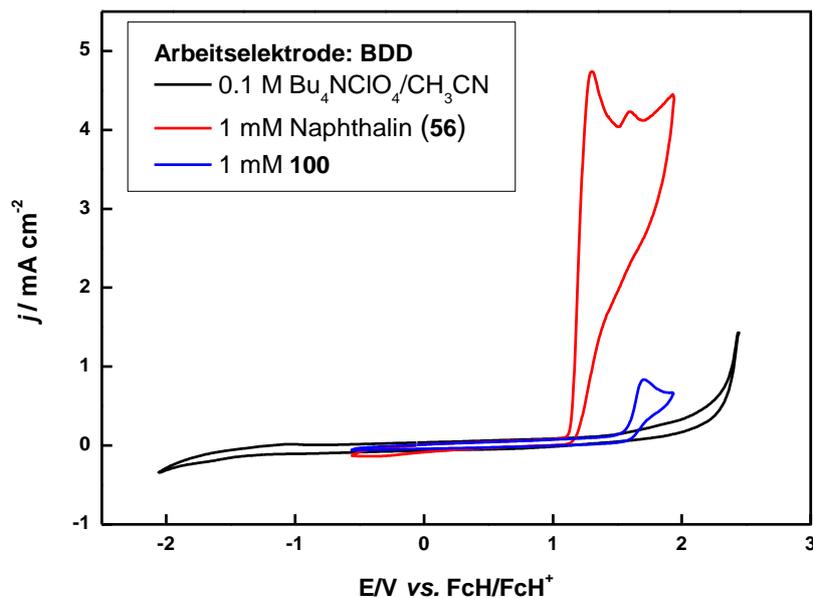


Abbildung 13: rote Linie: Cyclovoltammogramm von  $10^{-3}$  M Naphthalin (**56**) in  $0.1$  M  $Bu_4NClO_4/CH_3CN$ ; blaue Linie: Cyclovoltammogramm von  $10^{-3}$  M 1-Naphthylpyridiniumperchlorat (**100**) in  $0.1$  M  $Bu_4NClO_4/CH_3CN$ ; schwarze Linie:  $0.1$  M  $Bu_4NClO_4/CH_3CN$ ; Arbeitselektrode: BDD; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode:  $Ag/AgNO_3$ ; Scanrate:  $50$  mV/s.

Kommt als Elektrolyt  $Bu_4NPF_6/CH_3CN$  zum Einsatz, werden in etwa die gleichen Peakpotentiale für die Oxidation von Naphthalin ( $E_{Ox., Peak} = 1.32$  V vs.  $FcH/FcH^+$ , **56**) sowie für die Oxidation des 1-Naphthylpyridiniumsystems ( $E_{Ox., Peak} = 1.71$  V vs.  $FcH/FcH^+$ , **83**) erhalten wie beim vorherigen Elektrolytsystem (Abbildung 14).

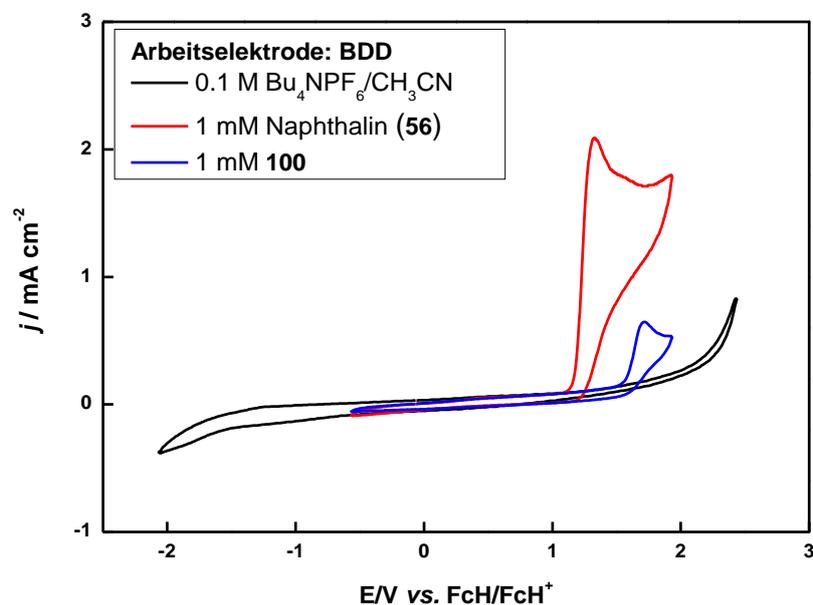


Abbildung 14: rote Linie: Cyclovoltammogramm von  $10^{-3}$  M Naphthalin (**56**) in  $0.1$  M  $Bu_4NPF_6/CH_3CN$ ; blaue Linie: Cyclovoltammogramm von  $10^{-3}$  M 1-Naphthylpyridiniumperchlorat (**100**) in  $0.1$  M  $Bu_4NPF_6/CH_3CN$ ; schwarze Linie:  $0.1$  M  $Bu_4NPF_6/CH_3CN$ ; Arbeitselektrode: BDD; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode:  $Ag/AgNO_3$ ; Scanrate:  $50$  mV/s.

Im Elektrolytssystem  $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  beträgt das Peakpotential von Naphthalin (**56**) 1.35 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ . Das Peakpotential von 1-Naphthylpyridiniumperchlorat (**100**) beträgt hier 1.69 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  (Abbildung 15).

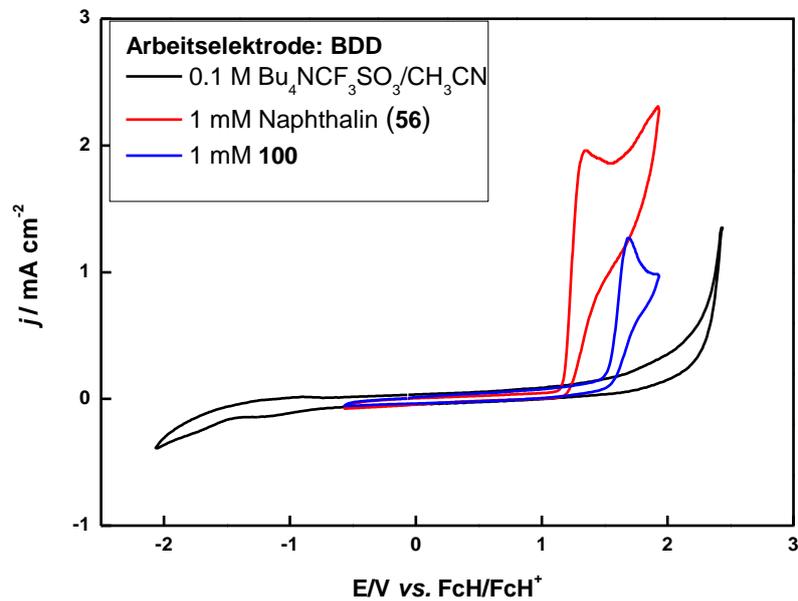


Abbildung 15: rote Linie: Cyclovoltammogramm von  $10^{-3}$  M Naphthalin (**56**) in 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ ; blaue Linie: Cyclovoltammogramm von  $10^{-3}$  M 1-Naphthylpyridiniumperchlorat (**100**) in 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ ; schwarze Linie: 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ ; Arbeitselektrode: BDD; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ; Scanrate: 50 mV/s.

Zusammengefasst lässt sich die Aussage treffen, dass die jeweiligen Peakpotentiale von den unterschiedlichen Leitsalzen nicht beeinflusst werden. Trotz gleicher Konzentration an Analyt ist der Peakstrom bei der Oxidation von 1-Naphthylpyridiniumperchlorat (**100**) deutlich geringer als der Peakstrom, der durch die Oxidation von Naphthalin (**56**) resultiert. Dieser Effekt lässt sich durch die elektrostatische Abstoßung des Kations **83** von der positiv polarisierten Arbeitselektrode erklären.

### 3.2.3 Untersuchung verschiedener Lösungsmittel

Neben der Untersuchung des Einflusses verschiedener Leitsalze auf die Bildung der gewünschten 1,5-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **84**, wurden 1,2-Propylencarbonat und Nitromethan als Lösungsmittel für die doppelte elektrochemische Aminierung evaluiert. Auch diese beiden Lösungsmittel weisen eine hervorragende anodische Stabilität auf und sollten somit als Elektrolytkomponente gut geeignet sein.<sup>[38]</sup> Die bislang besten erhaltenen Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings (5-25 mA/cm<sup>2</sup>) sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst (Tabelle 3). Ausführliche Tabellen mit weiteren Reaktionsparametern sind im Anhang unter Kapitel 7.1.2 zu finden.

Tabelle 3: Evaluierung von Nitromethan und 1,2-Propylencarbonat als Lösungsmittel; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	Elektrolyt	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>	<b>59</b> <sup>[a]</sup>
1	0.2 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /Nitromethan	20	12%	16%
2	0.2 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /1,2-Propylencarbonat	15	22%	18%

Die Ausbeuten an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) liegen unter Verwendung von Nitromethan (16%, GC, ISTD) und 1,2-Propylencarbonat (18%, GC, ISTD) als Lösungsmittel im Bereich der Ausbeuten, die bei dem Gebrauch von Acetonitril als Lösungsmittel erhalten werden. Daher wird Nitromethan als Lösungsmittel nicht weiter verwendet, da dieses eine hohe Zersetzungsenergie aufweist und somit für die technische Anwendung ungeeignet ist.<sup>[113]</sup> Bis auf ein Ladungsmengenscreening wird auch 1,2-Propylencarbonat nicht weiter verwendet, da der hohe Siedepunkt (242 °C) eine spätere Aufreinigung deutlich erschwert.<sup>[38]</sup> Als Lösungsmittel wird somit weiter Acetonitril für die elektrochemischen Aminierungsversuche eingesetzt.

### 3.2.4 Einfluss der Ladungsmenge

Bislang wurde bei den durchgeführten Screening-Versuchen 1-Naphthylamin (**96**) als Nebenprodukt in Ausbeuten von bis zu 50% (GC, ISTD) erhalten. Dies zeigt, dass die Reaktion nicht vollständig zum gewünschten Diamin **59** abläuft. Um den Anteil an 1-Naphthylamin (**96**) zu verringern und gleichzeitig die Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) zu steigern, wurde ein Ladungsmengenscreening durchgeführt. In den vorangegangenen Versuchen wurde durchgehend eine Ladungsmenge von 6 F appliziert. In diesem Screening wurden nun Ladungsmengen von 7-11 F untersucht. Als Elektrolytsysteme dienten  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/1,2\text{-Propylencarbonat}$  (Tabelle 4). Ausführliche Tabellen zu diesem Ladungsmengenscreening mit den jeweiligen Reaktionsparametern befinden sich im Anhang unter Kapitel 7.1.3.

Tabelle 4: Variation der Ladungsmenge unter Verwendung verschiedener Elektrolytsysteme; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	Elektrolyt	Ladungsmenge [F]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>	<b>59</b> <sup>[a]</sup>
1	0.2 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{Acetonitril}$	8	13%	13%
2	0.2 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/1,2\text{-Propylencarbonat}$	8	14%	20%

Eine signifikante Steigerung der Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) war auch bei Erhöhung der Ladungsmenge nicht möglich. Es wurden maximal 20% (GC, ISTD) des Diamins **59** erhalten (Tabelle 4, Eintrag 2). Die Bildung von 1-Naphthylamin (**96**) als Nebenprodukt konnte durch die Erhöhung der Ladungsmenge auf <15% (GC, ISTD) reduziert werden. Ein Grund für die dennoch nicht gesteigerte Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) könnte die Migration der positiv geladenen 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** im elektrischen Feld in den Kathodenraum sein. Somit steht diese für eine weitere Oxidation nicht mehr zur Verfügung.

### 3.2.5 Einfluss des Separators zwischen Anoden- und Kathodenraum

Bislang kam bei den beschriebenen Elektrolysen, die in den geteilten Teflonzellen durchgeführt wurden ein poröser Separator aus gesintertem Glas der Porosität 4 zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum zum Einsatz. Da das bei der anodischen Umsetzung von Naphthalin (**56**) in Gegenwart von Pyridin zunächst gebildete 1-Naphthylpyridinium-System **83** eine positive Ladung trägt, wird es im elektrischen Feld auf die Kathodenseite migrieren. So wurde das einfache Kation **83** gemäß ESI-MS auch im Kathodenraum nachgewiesen. Befindet sich das einfache Kation **83** im Kathodenraum, steht es für eine weitere Oxidation nicht mehr zur Verfügung. Des Weiteren könnte die 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** an der Kathode reduziert werden. Da bei den präparativ durchgeführten Elektrolysen Platin als Kathodenmaterial in Kombination mit Trifluormethansulfonsäure eingesetzt wird, sollte jedoch bevorzugt Wasserstoff auf der Kathodenseite entstehen.

Anstelle des porösen Separators aus gesintertem Glas wurde eine Celgard® 3401 Membran als Separator eingesetzt. Diese besteht aus Polypropylen mit einer Dicke von 25 µm und einer durchschnittlichen Porengröße von 0.043 µm. Als Anodenmaterial wurde Bor-dotierter Diamant bei Stromdichten von 5-25 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 6 F untersucht. Die getesteten Bedingungen führten nicht zu einer signifikanten Steigerung der Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**). Es wurden maximal 11% (GC, ISTD) des gewünschten Diamins **59** erhalten (Tabelle 5, Eintrag 5). Als Nebenprodukt wurde bei allen Elektrolysen 1-Naphthylamin (<10%, GC, ISTD, **96**) erhalten (Tabelle 5).

*Tabelle 5: Evaluierung einer Celgard® 3401 Membran als Separator; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzellen; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.*

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>	<b>59</b> <sup>[a]</sup>
1	5	10%	5%
2	10	6%	8%
3	15	7%	6%
4	20	n.b.	n.b.
5	25	5%	11%

Zur effektiven Verhinderung der Migration der positiv geladenen 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** in den Kathodenraum wurde weiterhin eine Anionenaustauschermembran (THOMAPOR®) mit Kationensperreffekt eingesetzt (Abbildung 16).

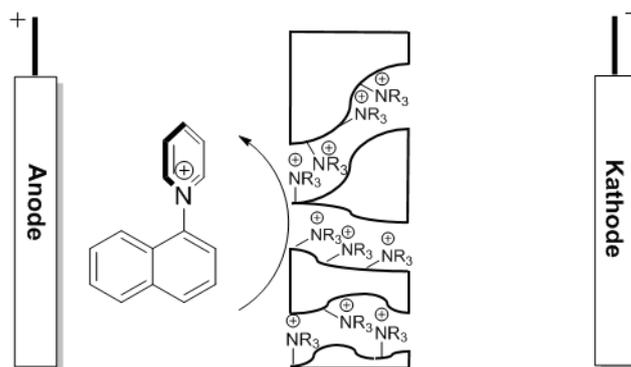


Abbildung 16: Verhinderung der Migration der positiv geladenen 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** in den Kathodenraum durch Verwendung einer Anionenaustauschermembran.

Die Membran wurde vor der Benutzung für 24 h im Elektrolyt 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  eingelegt und anschließend in die geteilten Teflonzellen eingesetzt. Die Elektrolysen wurden unter Verwendung von Bor-dotierten Diamant-Anoden bei einer Stromdichte von 2.5-10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  durchgeführt. Es wurden maximale Ausbeuten des Diamins **59** von 15% (GC, ISTD) bei einer Stromdichte von 7.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  erzielt (Tabelle 6, Eintrag 3). Bei einer niedrigen Stromdichte von 2.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  wurden bis zu 35% (GC, ISTD) 1-Naphthylamin (**96**) als Nebenprodukt erhalten (Tabelle 6, Eintrag 1). Bei höheren Stromdichten fiel dieses Nebenprodukt **96** in geringeren Ausbeuten an (Tabelle 6).

Tabelle 6: Evaluierung einer THOMAPOR® Anionenaustauschermembran als Separator; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ; Anode: BDD ( $2.5\text{ cm}^2$ ); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	$j$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>	<b>59</b> <sup>[a]</sup>
1	2.5	35%	9%
2	5	14%	13%
3	7.5	7%	15%
4	10	3%	13%

Die erwartete signifikante Steigerung der Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) blieb bei der Verwendung der Anionenaustauschermembran aus. An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob diese polymerbasierte Membran unter den gegebenen Elektrolysebedingungen stabil ist. Dies ließ sich im Rahmen dieser Arbeit bislang nicht aufklären.

### 3.2.6 Test unterschiedlicher Pyridinderivate als Nukleophile

Neben Pyridin als Nukleophil wurden elektronenreichere Pyridinderivate wie 2-Aminopyridin (**101**), 2-Picolin (**102**), 3-Picolin (**103**) und 4-Picolin (**104**) auf ihre Eignung für die elektrochemische doppelte Aminierung von Naphthalin (**56**) untersucht (Abbildung 17).

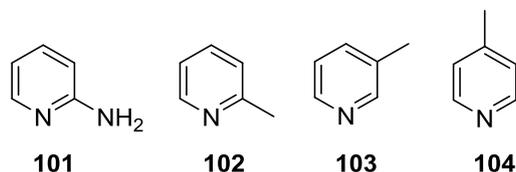
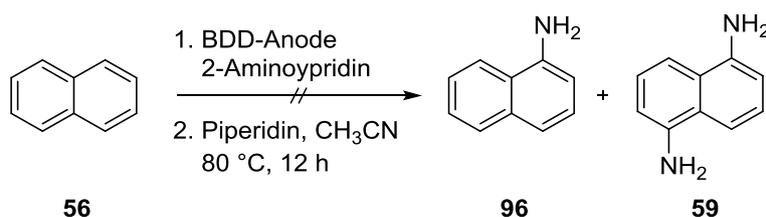


Abbildung 17: 2-Aminopyridin (**101**), 2-Picolin (**102**), 3-Picolin (**103**) und 4-Picolin (**104**).

Werden an dieser Stelle die entsprechenden einfachen Pyridinium-Intermediate gebildet sollte der +M-Effekt der Aminogruppe von 2-Aminopyridin (**101**) und der +I-Effekt der Methylgruppen der Picoline **102**, **103** und **104** die positive Ladung in einem höheren Maße kompensieren als dies bei Pyridin der Fall wäre. Durch den resultierenden geringeren Elektronenzug auf das Naphthalingerüst sollte dieses bei einem geringeren Oxidationspotential als die 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** oxidiert werden. Hierdurch sollte eine Steigerung der Ausbeute an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) erzielt werden.

Zunächst wurde 2-Aminopyridin (**101**) als Nukleophil eingesetzt. Als Anodenmaterial wurde Bor-dotierter Diamant verwendet und bei einer Ladungsmenge von 6 F die Stromdichte von 2.5-10 mA/cm<sup>2</sup> variiert. Gemäß ESI-MS konnte das erwartete einfache sowie doppelte Kation nach der Elektrolyse nicht in der Reaktionsmischung des Anodenraumes beobachtet werden. Auch die anschließende Aminolyse mit Piperidin lieferte nicht die gewünschten Amine **96** und **59** (GC-Kontrolle). Im Gaschromatogramm wurde nur unumgesetztes Edukt **56** beobachtet. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass 2-Aminopyridin (**101**) zu elektronenreich ist und es zu einer anodischen Zersetzung kommt (Schema 32).



Schema 32: Versuch der elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung von 2-Aminopyridin (**101**) als Nukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12 mmol 2-Aminopyridin (**101**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.0 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; Stromdichten: 2.5-10 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Ferner wurden 2-Picolin (**102**), 3-Picolin (**103**) und 4-Picolin (**104**) als Nucleophile eingesetzt. Die Elektrolysen wurden bei einer Ladungsmenge von 6 F und Stromdichten von 5-15 mA/cm<sup>2</sup> an Bordotiertem Diamant durchgeführt. Unter Verwendung von 2-Picolin (**102**) als Stickstoffnucleophil wurde in der Elektrolyse das entsprechende einfache sowie doppelte Kation **105** und **106** gemäß ESI-MS gebildet. In der folgenden Abbildung ist das ESI-Massenspektrum gezeigt, welches nach der Elektrolyse unter Applikation einer Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> erhalten wurde. Das einfache Pyridiniumderivat **105** und das Dipyridiniumderivat **106** wurden in dieser Elektrolyse in einem relativen Verhältnis von 4.3:11.9 gebildet (Abbildung 18).

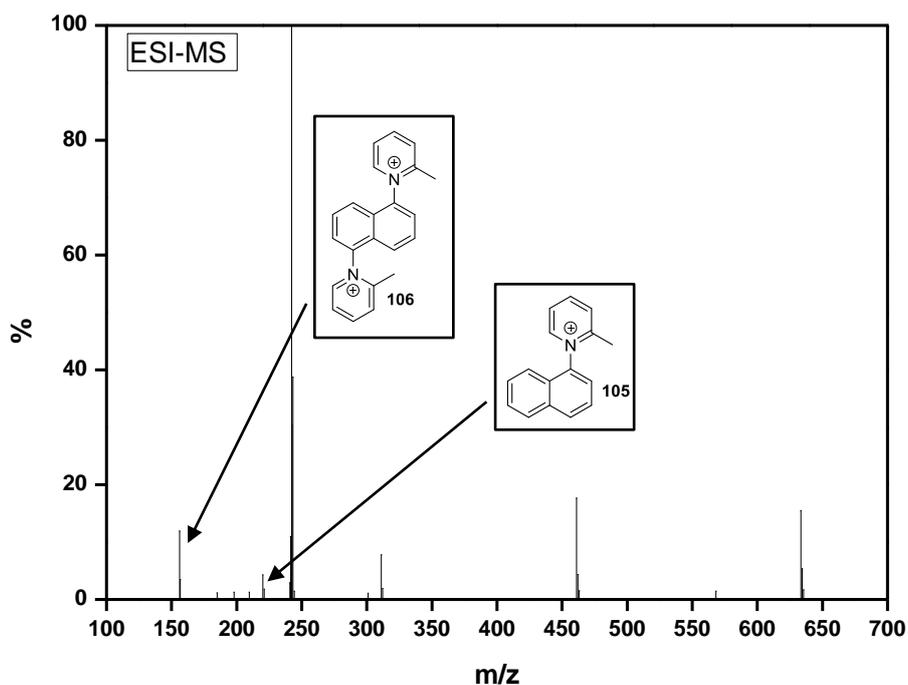
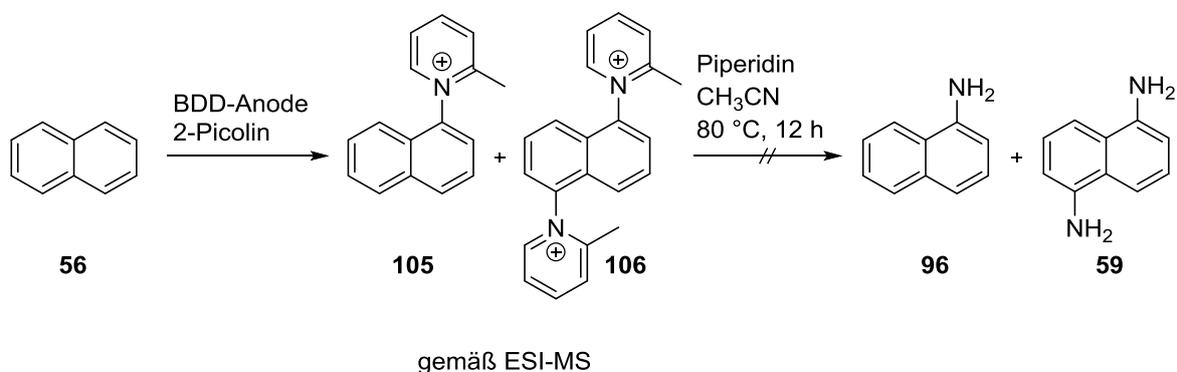


Abbildung 18: ESI-MS Analyse der Reaktionslösung des Anodenraumes nach der Elektrolyse unter Verwendung von 2-Picolin (**102**) als Stickstoffnucleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 2-Picolin (**102**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Nafion 324®; Temperatur: 60 °C.

Die der Elektrolyse folgende Ringöffnung mit Piperidin führte jedoch nicht zur Freisetzung der Aminofunktionalitäten (Schema 33).



Schema 33: Versuchte elektrochemische Aminierung von Naphthalin (**59**) unter Verwendung von 2-Picolin (**102**) als Nucleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 2-Picolin (**102**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; Stromdichten: 5-15 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Nafion 324®; Temperatur: 60 °C.

Mit 3-Picolin (**103**) als Reagenz wurde gemäß ESI-MS ebenfalls die Bildung des einfachen **107** sowie doppelten Kations **108** unter Applikation einer Stromdichte von 5 mA/cm beobachtet. Das einfache und das doppelte Pyridinium-Derivat **107** und **108** werden hier in einem relativen Verhältnis von 3.1:10.3 erhalten (Abbildung 19).

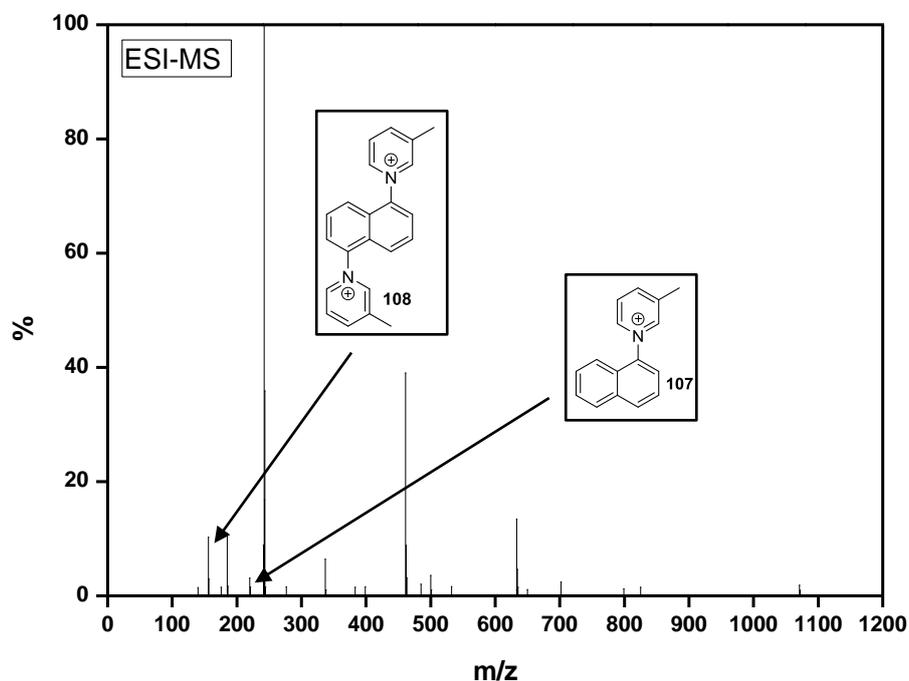
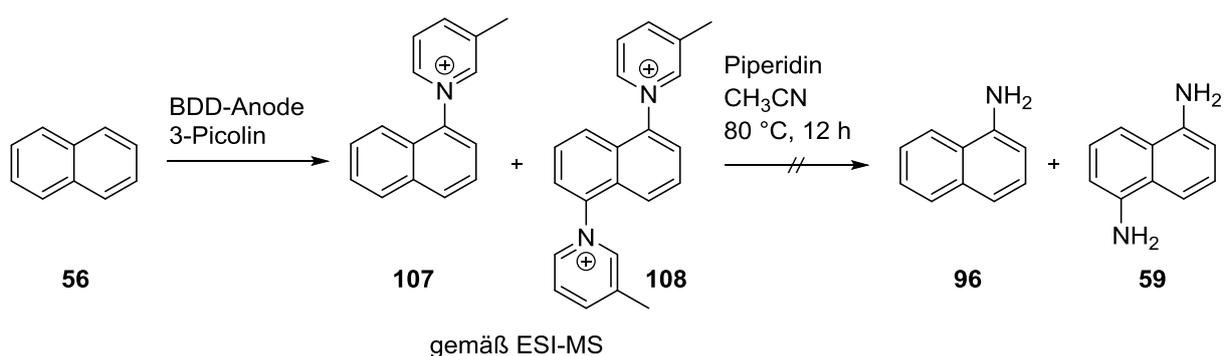


Abbildung 19: ESI-MS Analyse der Reaktionslösung des Anodenraumes nach der Elektrolyse unter Verwendung von 3-Picolin (**103**) als Stickstoffnukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 3-Picolin (**103**); 0.2 M  $Bu_4NCF_3SO_3/CH_3CN$ ; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Jedoch kam es auch hier nicht zur Freisetzung der Aminofunktion durch Umsetzung mit Piperidin (Schema 34).



Schema 34: Versuchte elektrochemische Aminierung von Naphthalin (**59**) unter Verwendung von 3-Picolin (**103**) als Nukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 3-Picolin (**103**); 0.2 M  $Bu_4NCF_3SO_3/CH_3CN$ ; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Der anodische Umsatz von Naphthalin (**59**) an BDD bei Stromdichten von 5-15 mA/cm<sup>2</sup> in Gegenwart von 4-Picolin (**104**) lieferte die 1-Naphthyl-4-methylpyridinium-Zwischenstufe **109** sowie das Dipyridinium-Derivat **110** gemäß ESI-MS in einem Verhältnis von 43.3:2.7 (Abbildung 20).

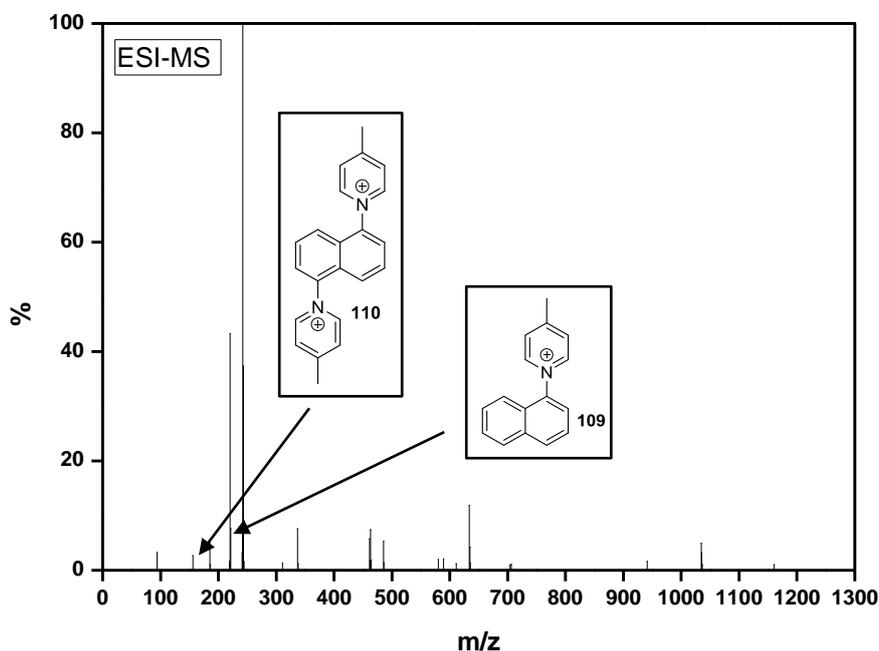


Abbildung 20: ESI-MS Analyse der Reaktionslösung des Anodenraumes nach der Elektrolyse unter Verwendung von 4-Picolin (**104**) als Stickstoffnukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 4-Picolin (**104**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Das 1-Naphthyl-4-methylpyridinium-Derivat **109** konnte über die Aminolyse mit Piperidin zu 1-Naphthylamin (**96**) umgesetzt werden. Es wurden Ausbeuten von bis zu 50% (GC, ISTD) des Amins **96** erhalten. Zur Bildung des Diamins **59** kam es jedoch nicht (Abbildung 21).

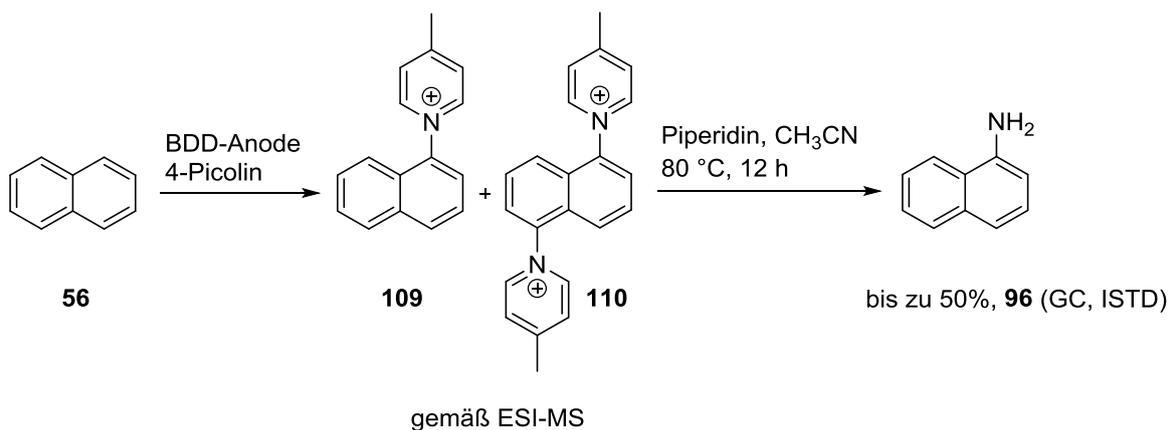
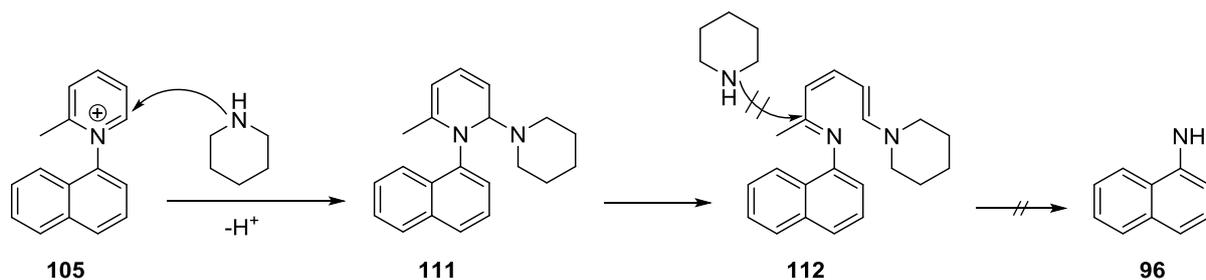


Abbildung 21: Bildung von 1-Naphthylamin (**96**) unter Verwendung von 4-Picolin (**104**) als Nukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 4-Picolin (**104**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Weiterhin wird in den erhaltenen ESI-Massenspektren unter Abbildung 18, Abbildung 19 und Abbildung 20 ein Addukt aus dem entsprechenden Dipyridinium-Derivat **106**, **108**, oder **110** mit dem Anion des Leitsalzes CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> bei einer Masse von  $m/z = 461.11$  beobachtet. Tabellen zu den

getesteten Nucleophilen mit den entsprechenden Elektrolyseparametern befinden sich auch hier im Anhang unter Kapitel 7.1.4.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein alternatives Aminolyseprotokoll für die Umsetzung der entsprechenden Kationen **105**, **106**, **107**, **108** und **110** bei dem Einsatz von 2-Methylpyridin (**102**), 3-Methylpyridin (**103**) und 4-Methylpyridin (**104**) entwickelt werden muss, um die Amine **96** und **59** zu erhalten. Bei der Verwendung von 2-Picolin (**102**) und 3-Picolin (**103**) wird die Ringöffnung der entsprechenden Pyridinium-Derivate vermutlich aus sterischen Gründen nicht stattfinden. Der Angriff von Piperidin auf die 2-Position des Imins **112** ist in diesem Fall sterisch gehindert (Schema 35).

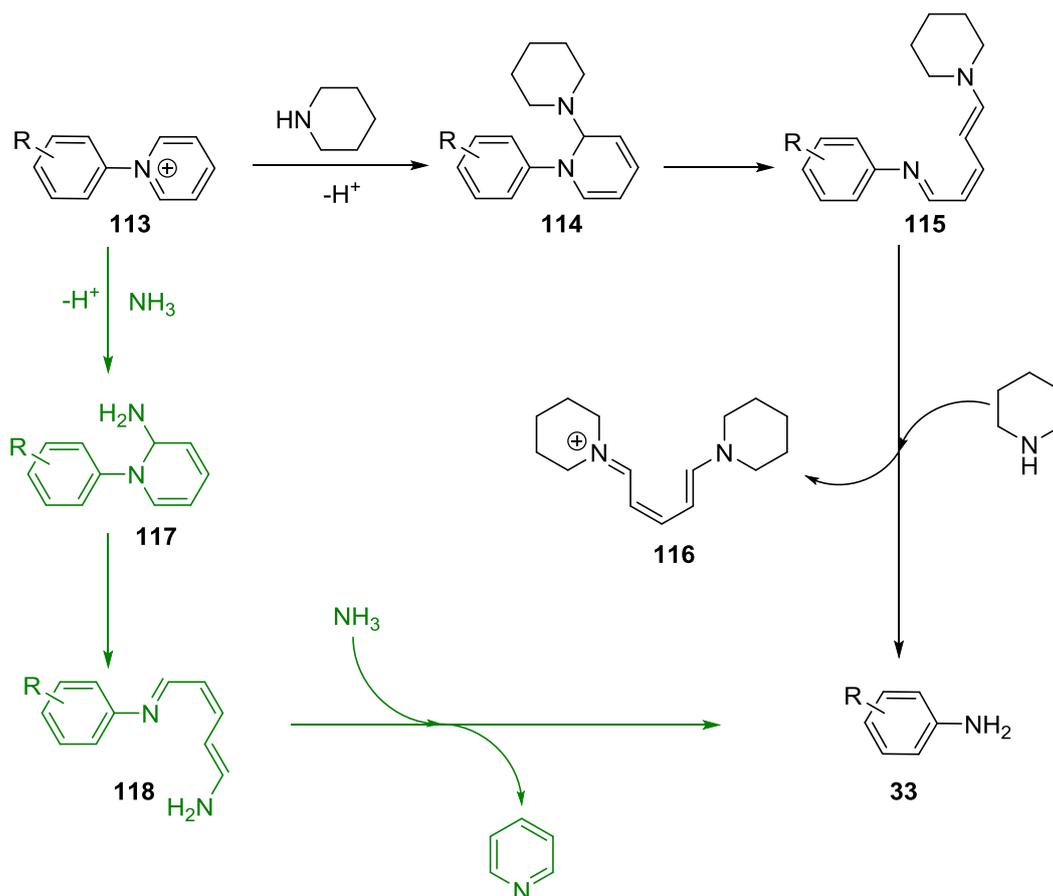


Schema 35: Sterische Hinderung der Ringöffnung des Pyridinium-Derivates **105**.

Anstelle von Piperidin zur Ringöffnung könnte Hydrazin eingesetzt werden. Dies ist im Vergleich zu Piperidin aufgrund des  $\alpha$ -Effektes wesentlich nukleophiler und ist sterisch weniger anspruchsvoll. 2-Aminopyridin (**101**) eignet sich nicht als Nucleophil für die elektrochemische Aminierung. Dieses Pyridinderivat **101** wird vermutlich unter den gegebenen Elektrolysebedingungen zersetzt.

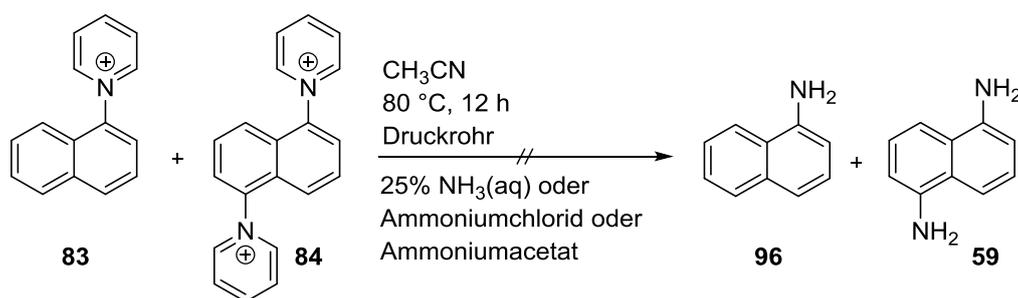
### 3.2.7 Ammoniak zur Freisetzung der Aminofunktionalitäten

Im Hinblick auf eine technische Anwendung der aufgefundenen doppelten Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position wurde die Freisetzung der Aminofunktionalitäten nach der erfolgreichen anodischen Bildung des 1,5-Dipyridinium-Systems **84** näher betrachtet. Für diese wird bislang Piperidin verwendet wobei die fünf Kohlenstoffatome des eingesetzten Pyridins verloren gehen (Schema 36, schwarzer Reaktionsweg). Dieser Schritt senkt die Atomökonomie der Reaktionssequenz beträchtlich. Um das als Stickstoffquelle genutzte Pyridin nach erfolgter Ringöffnung der entsprechenden Pyridiniumderivate **83** und **84** quantitativ zurück zu gewinnen, wurde der Umsatz mit Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen anstelle von Piperidin angestrebt (Schema 36, grüner Reaktionsweg).



Schema 36: Reaktionsweg der Ringöffnung des Pyridiniumderivates **113** mit Piperidin (schwarz) und mit Ammoniak (grün).

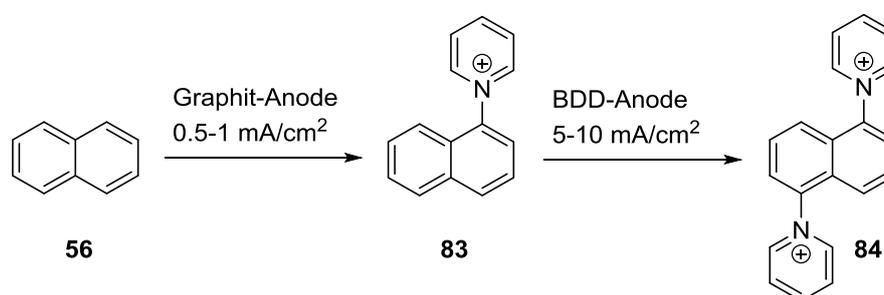
Bislang wurde ein Versuch mit 25%iger wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung, Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat durchgeführt. Analog zur Umsetzung mit Piperidin wurden die Reaktionsmischungen in einem Druckrohr für 12 h bei 80 °C gerührt. Jedoch wurde bei keiner der Reaktionen eine Umsetzung der entsprechenden Naphthylpyridinium-Derivate **83** und **84** zu den gewünschten Aminen **96** und **59** beobachtet (Schema 37).



Schema 37: Versuchte Aminolyse der Pyridiniumderivate **83** und **84** mit 25%iger wässriger Ammoniak-Lösung, Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat.

### 3.2.8 Zweistufige elektrochemische Aminierung von Naphthalin in 1,5-Position

Bei der direkten, doppelten, elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) an Bor-dotierten Diamant-Anoden scheint bislang ein großer Teil des eingesetzten Naphthalins (bis zu 60%, **56**) durch Nebenreaktionen wie Oligomer- und Polymerbildung verloren zu gehen. Die elektrochemische Polymerisation von Naphthalin (**56**) wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[114–118]</sup> Zur Verhinderung dieser unerwünschten Nebenreaktion sollte die Elektrolyse in zwei Stufen durchgeführt werden. Im ersten Schritt sollte Naphthalin (**56**) selektiv bei geringen Stromdichten (0.5-1.0 mA/cm<sup>2</sup>) an Graphit-Anoden zum entsprechenden 1-Naphthylpyridinium-System **83** umgesetzt werden. Im zweiten Schritt sollte dieses Kation **83** dann an Bor-dotierten Diamant-Anoden bei höheren Stromdichten (5-10 mA/cm<sup>2</sup>) zum gewünschten Dipyridinium-Derivat **84** umgesetzt werden (Schema 38).



Schema 38: Zweistufiger Prozess zur Vermeidung von Ausbeuteverlusten durch Oligomerisation bzw. Polymerisation von Naphthalin (**56**).

Hierzu wurde zunächst die einfache Aminierung von Naphthalin (**56**) an Graphit optimiert. Als Separator wurde eine poröse Glasfritte der Porosität P4 in den geteilten Teflonzellen eingesetzt. Die Stromdichte wurde von 0.5-7.5 mA/cm<sup>2</sup> bei einer konstanten Ladungsmenge von 3 F variiert. Die höchste Ausbeute an 1-Naphthylamin (**96**) wurde mit 72% (GC, ISTD) bei einer Stromdichte von 1.0 mA/cm<sup>2</sup> erhalten (Tabelle 7, Eintrag 2). Geringere Ausbeuten an Amin **96** wurden bei 0.5 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 7.5 mA/cm<sup>2</sup> (61% bzw. 63%, GC, ISTD) erhalten (Tabelle 7, Eintrag 1 und 6). Im Übrigen lagen die Ausbeuten an 1-Naphthylamin (**96**) bei den jeweils applizierten Stromdichten im Bereich von 70% (GC, ISTD, Tabelle 7).

Tabelle 7: Screening verschiedener Bedingungen zur elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung einer porösen Glasfritte P4 als Separator; 1.0 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: Graphit (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	Ladungsmenge [F]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>
1	0.5	3	61%
2	1.0	3	72%
3	2.0	3	65%
4	3.0	3	70%
5	5.0	3	68%
6	7.5	3	63%

Neben einer porösen Glasfritte wurde der Einfluss einer Celgard® 3401 Membran als Separator auf die Bildung des gewünschten 1-Naphthylamins (**96**) untersucht. Es wurden Stromdichten von 0.3-1.0 mA/cm<sup>2</sup> und Ladungsmengen von 2.5-3.5 F evaluiert. 1-Naphthylamin (**96**) wurde unter Applikation einer Stromdichte von 0.5 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Ladungsmenge von 3.0 F mit einer besten Ausbeute von 75% (GC, ISTD) erhalten (Tabelle 8, Eintrag 3). Sonst lagen die erhaltenen Ausbeuten an 1-Naphthylamin (**96**) im Bereich von 70% (GC, ISTD, Tabelle 8).

Tabelle 8: Screening verschiedener Bedingungen zur elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung einer Celgard® 3401 Membran als Separator; 1.0 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: Graphit (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Celgard® 3401; Zimmertemperatur; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	Ladungsmenge [F]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>
1	0.3	3.0	68%
2	0.5	2.5	69%
3	0.5	3.0	75%
4	0.5	3.2	63%
5	0.5	3.5	70%
6	0.75	3.0	67%
7	1.0	2.5	72%

Ferner wurde Graphitfilz (geometrische Abmessung: 2.0 x 1.0 x 0.4 cm) als Anodenmaterial eingesetzt. Es wurden Strombereiche von 1-5 mA bei einer Ladungsmenge von 3 F evaluiert. 1-Naphthylamin (**96**) wurde bei diesen Experimenten in einer Ausbeute von maximal 73% erhalten (Tabelle 9, Eintrag 3).

Tabelle 9: Screening verschiedener Bedingungen zur elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**); 1 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: Graphitfilz (2.0 x 1.0 x 0.4 cm); Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol; [b] isolierte Ausbeute.

Eintrag	Strom [mA]	Ladungsmenge [F]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>
1	1	3	58%
2	2	3	72%
3 <sup>[b]</sup>	3	3	73%
4	5	3	67%

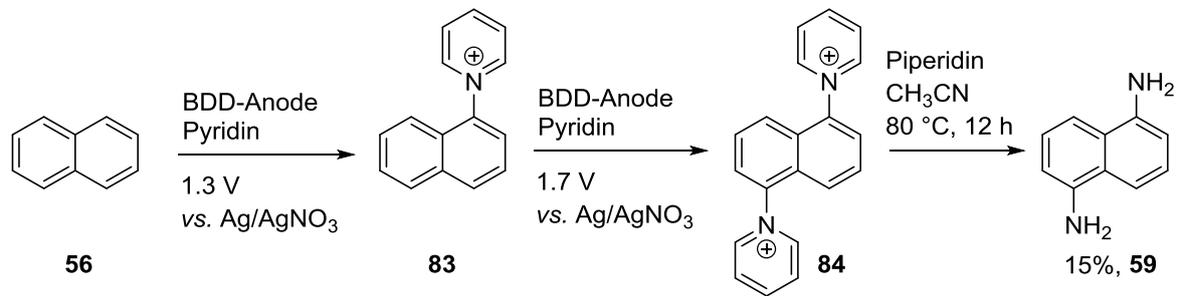
Die von *Yoshida* erhaltene Ausbeute von 99% 1-Naphthylamin (**96**) bei der Umsetzung von Naphthalin (**56**)<sup>[84]</sup> wurde trotz Untersuchung einer Vielzahl an Reaktionsparametern nicht erreicht. Diese Diskrepanz lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die hier beschriebenen Versuche nicht unter Inertgasbedingungen durchgeführt wurden. Unter industriellen Aspekten betrachtet ist dies jedoch wesentlich praktikabler.

Nachdem die einfache elektrochemische Aminierung von Naphthalin (**56**) hinsichtlich Elektrodenmaterial, Stromdichte, Ladungsmenge und Zellaufbau optimiert worden war, wurde in einem ersten Experiment die zweistufige Umsetzung von Naphthalin (**56**) zum gewünschten Diamin **59** untersucht. Hierzu wurde Naphthalin (**56**) zuerst bei einer Stromdichte von 2.5 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 3 F an Graphit-Anoden umgesetzt und nach Ende der Elektrolyse diese gegen BDD-Anoden ausgetauscht. Die Stromdichte wurde auf 10 mA/cm<sup>2</sup> erhöht wobei Ladungsmengen von 2-5 F untersucht wurden. Als Hauptprodukt wurde gemäß GC-Analytik 1-Naphthylamin (**96**) erhalten. Das Diamin **59** wurde nur in Spuren detektiert. Weiterführende Experimente zu diesem zweistufigen Prozess werden von *Sabine Möhle* im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt.<sup>[119]</sup>

### 3.2.9 Direkte elektrochemische Aminierung von Naphthalin in 1,5-Position unter potentiostatischen Bedingungen

Neben den durchgeführten galvanostatischen Experimenten (konstante Stromstärke) wurde ein Versuch zur doppelten elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position unter potentiostatischer Arbeitsweise durchgeführt. Es wurden trockene Lösungsmittel verwendet und die Reaktion unter Inertgasbedingungen in einer geteilten Zelle (siehe Abbildung 60, rechts) mit einer Glasfritte als Separator durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgNO<sub>3</sub>-Elektrode eingesetzt. Zunächst sollte Naphthalin (**56**) bei einem Potential von 1.3 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> selektiv zum 1-Naphthylpyridinium-Intermediat **83** umgesetzt werden. Nach dem vollständigen Umsatz von Naphthalin (**56**), welcher durch einen abnehmenden Stromfluss gekennzeichnet sein sollte, sollte das Potential auf 1.7 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> erhöht werden. Bei diesem Potential sollte das 1-Naphthylpyridinium-System **83** selektiv zum Dipyridinium-Derivat **84** transformiert werden. Durch das exakte Einstellen des Elektrodenpotentials sollte eine erhöhte Selektivität hinsichtlich der Bildung der 1,5-Naphthyldipyridinium-Zwischenstufe **84** resultieren. Laut DC-Analyse der erhaltenen Reaktionsmischung nach der Aminolyse wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten. Die säulenchromatographische Auftrennung lieferte das gewünschte Diamin **59** in einer Ausbeute von 15%. Es

lässt sich feststellen, dass unter potentiostatischer Arbeitsweise im Vergleich zu galvanostatischen Bedingungen bislang keine höheren Ausbeuten an 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) erzielt werden konnten (Schema 39).



Schema 39: Potentiostatisch durchgeführte, direkte, doppelte Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position; Anode: BDD; Kathode: Platin; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 12.4 mmol Pyridin; geteilte H-Zelle; Separator: Glasfritte; Zimmertemperatur.

### 3.2.10 Substratbreite

Die erfolgreiche elektrochemische zweifache Aminierung von Naphthalin (**56**) an Bor-dotierten Diamant-Anoden eröffnet die Möglichkeit weitere Substrate mit dieser Methode zu den entsprechenden Diaminen umzusetzen. Technisch interessante Diamine sind Methylendianiline (MDA). Diese Diamine werden zur Synthese von Methylendiphenyldiisocyanaten (MDI) eingesetzt.<sup>[59,98]</sup> Die doppelte elektrochemische Aminierung von Diphenylmethan an Bor-dotierten Diamant-Anoden lieferte ein komplexes Produktgemisch woraus mittels Säulenchromatographie und semi-präparativer HPLC (High Performance Liquid Chromatography) die folgenden Produkte isoliert und charakterisiert werden konnten: 2-Benzylanilin (10%, **119**), 4-Benzylanilin (11%, **120**), 2,4'-Diaminodiphenylmethan (6%, **121**), 3,2'-Diaminodiphenylmethan (3%, **122**), 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4%, **123**) und 4,3'-Diaminodiphenylmethan (4%, **124**). Es wird ausschließlich eine Kernfunktionalisierung beobachtet und keine Funktionalisierung der benzyliischen Position (vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.4.5). Dieser neu gefundene Zugang zu den Diaminodiphenylmethanen wurde allerdings aufgrund der niedrigen Ausbeuten nicht weiter verfolgt (Abbildung 22).

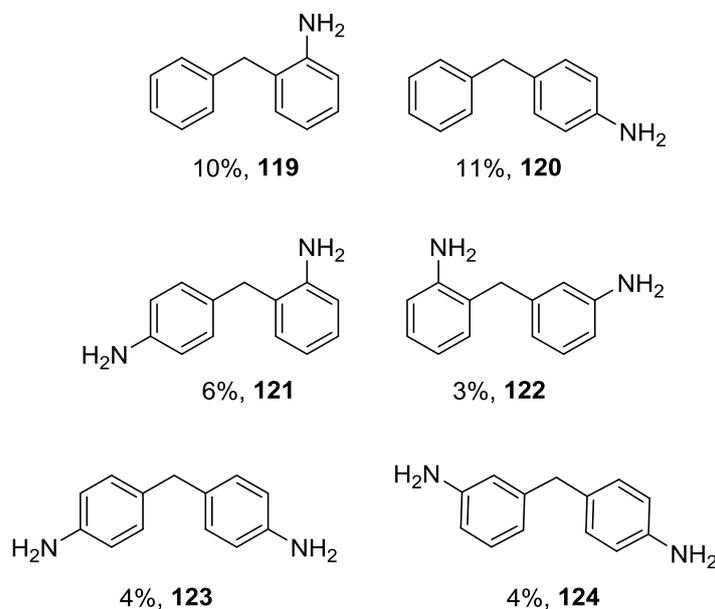


Abbildung 22: Produktverteilung der elektrochemischen Aminierung von Diphenylmethan; 0.5 mmol Diphenylmethan; 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M  $Bu_4NBF_4/CH_3CN$ ; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Stromdichte: 20 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Ferner wurde die dreifache elektrochemische Aminierung von Triphenylmethan untersucht. 4,4',4''-Triaminotriphenylmethan (**103**) ist ein Zwischenprodukt für das wichtige Spezialisocyanat Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat (**104**), welches als Vernetzer lösungsmittelhaltigen Polyurethanklebstoffen zugesetzt wird. PU-Klebstoffe werden in der Schuhindustrie besonders für die Sohlenverklebung eingesetzt (Abbildung 23).<sup>[98]</sup>

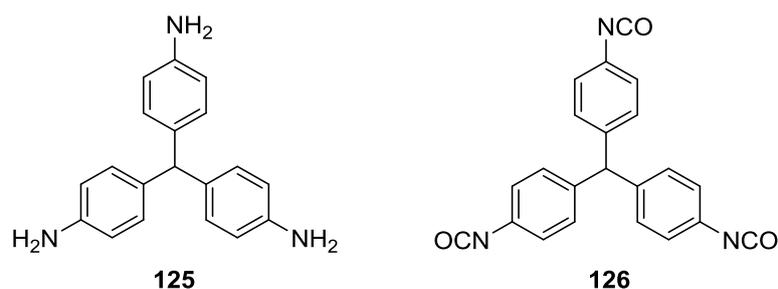


Abbildung 23: 4,4',4''-Triaminotriphenylmethan (**125**) und Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat (**126**).

In einem ersten Versuch wurde Triphenylmethan an Bor-dotierten Diamant-Anoden bei einer Stromdichte von 15 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 6 F umgesetzt. Nach erfolgter Aminolyse wurde eine äußerst komplexe Reaktionsmischung aus regioisomeren Mono-, Di-, und Triaminen erhalten (GC/MS). Es konnten 2-Aminotriphenylmethan (6%, **127**), 3-Aminotriphenylmethan (3%, **128**) und 4-Aminotriphenylmethan (8%, **129**) isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 24).

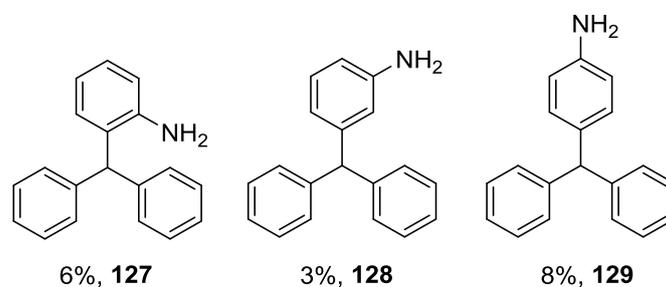


Abbildung 24: Produktverteilung der elektrochemischen Aminierung von Triphenylmethan; 2-Aminotriphenylmethan (**127**), 3-Aminotriphenylmethan (**128**) und 4-Aminotriphenylmethan (**129**); 0.5 mmol Triphenylmethan; 12.4 mmol Pyridin; 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Stromdichte: 15 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Die Bildung des Pyridinium-Derivates **130**, welches durch die Funktionalisierung einer *ortho*-Position von Triphenylmethan zunächst erhalten wird, sollte aufgrund stabilisierender  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen energetisch bevorzugt sein (Abbildung 25).

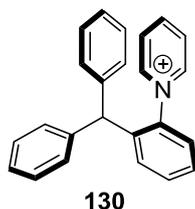
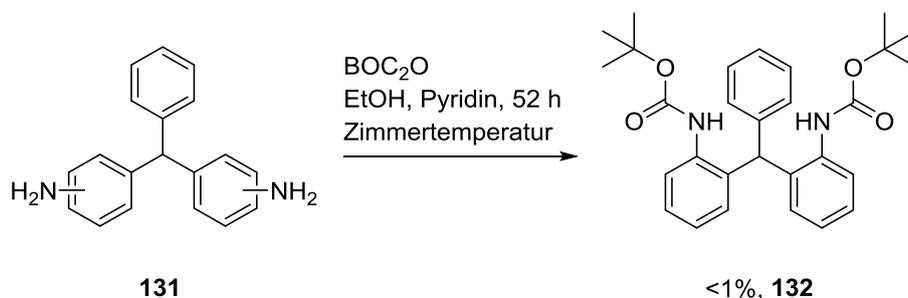


Abbildung 25: Stabilisierende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bei *ortho*-Pyridinierung von Triphenylmethan.

Negativ wirkt sich bei einer *ortho*-Funktionalisierung von Triphenylmethan allerdings der große sterische Anspruch dieser Position aus. Nahezu keine sterische Hinderung ist bei einem nukleophilen Angriff von Pyridin in der 4-Position gegeben. 2-Aminotriphenylmethan (**127**) und 4-Aminotriphenylmethan (**129**) werden daher in nahezu identischen Ausbeuten erhalten. 3-Aminotriphenylmethan (**128**) wird wie erwartet in deutlich schlechteren Ausbeuten als die Amine **127** und **129** erhalten. Eine weitere säulenchromatographische Auftrennung der mehrfach aminierten Produkte war zunächst nicht möglich.

In einem weiteren Experiment der elektrochemischen Mehrfachaminierung von Triphenylmethan wurden die, nach einer ersten säulenchromatographischen Auftrennung erhaltenen, regioisomeren Diamin-Mischfraktionen **131** mit Di-*tert*-butyldicarbonat derivatisiert um eine weitere Aufreinigung mittels Säulenchromatographie zu ermöglichen. Es konnte somit 2,2'-Bis(1,1-dimethylethoxy-carbonylamido)triphenylmethan (**132**) isoliert werden (Schema 40).



Schema 40: Derivatisierung einer Mischung aus mehreren regioisomeren Diaminen **131** mittels Di-*tert*-butyldicarbonat.

Trotz des hohen sterischen Anspruchs der *ortho*-Positionen von Triphenylmethan wurde die zweifache Funktionalisierung in 2- und 2'-Position experimentell beobachtet. Diese Beobachtung lässt sich auf die Stabilisierung der Dipyridinium-Zwischenstufe über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zurückführen (Abbildung 26).

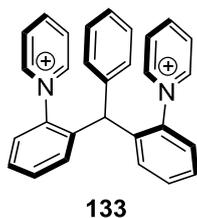


Abbildung 26: Stabilisierung der Dipyridinium-Zwischenstufe **133** über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen.

Weitere derivatisierte Diamine konnten nicht in Reinsubstanz erhalten werden. Eine Fraktion, die laut GC/MS aus mehreren regioisomeren Triaminen bestand, konnte säulenchromatographisch nicht weiter aufgereinigt werden. Es wurden komplexe Mischfraktionen erhalten.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass eine Übertragung der gefundenen Methode zur elektrochemischen Mehrfachaminierung von aromatischen Systemen möglich ist. Werden Substrate eingesetzt, bei denen Regioisomere gebildet werden können, so werden diese auch beobachtet. Dies erschwert die Aufreinigung der erhaltenen Reaktionsmischungen beträchtlich.

### 3.2.11 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die direkte elektrochemische Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position unter Verwendung von BDD-Anoden zum ersten Mal erfolgreich aufgezeigt werden.<sup>[112]</sup> Aufgrund sterischer sowie elektronischer Faktoren verläuft die Umsetzung hoch regioselektiv. Bor-dotierte Diamant-Elektroden erwiesen sich als Schlüssel zum Erfolg dieser elektroorganischen Umsetzung. Die technische Synthese von 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) kann durch diese innovative Reaktionssequenz um mehrere Stufen verkürzt werden. Durch Optimierung einer Vielzahl an Parametern wie Stromdichte, Ladungsmenge, Elektrolyt, Versuchsaufbau und Reaktionsführung war es möglich, 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) in einer Ausbeute von bislang 20% zu erhalten. Gründe

warum das Diamin **59** nicht in höheren Ausbeuten erhalten wurde, mögen zum einen in der hohen Polymerisationstendenz von anodisch erzeugten Naphthalin Radikal-Kationen liegen<sup>[114–118]</sup> zum anderen können bei den eingesetzten hohen Stromdichten von  $>5 \text{ mA/cm}^2$  an BDD-Anoden komplexe Reaktionswege initiiert werden, die zu einer Mineralisierung der organischen Materie führen können.<sup>[50,51]</sup>

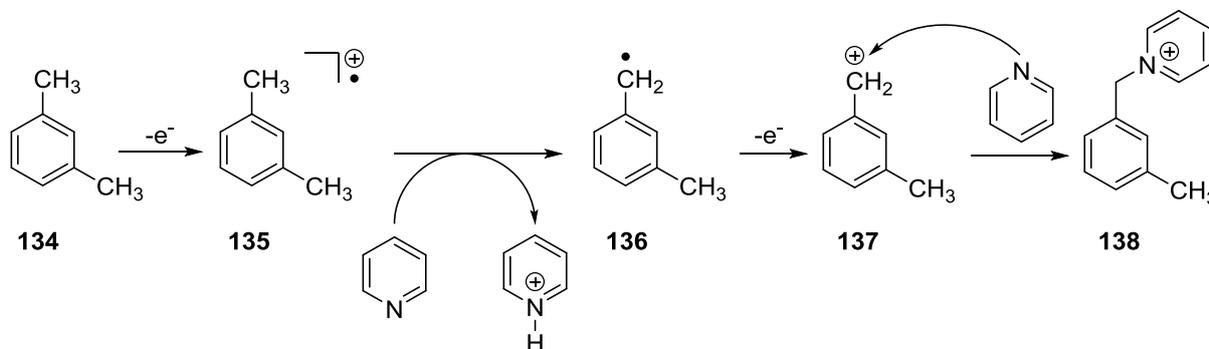
Die aufgefundene doppelte Aminierungssequenz ließ sich auf weitere Substrate wie Diphenylmethan und Triphenylmethan übertragen. Somit wurde ein neuer elektrochemischer Zugang zu den technisch wichtigen Methylendianilinen gezeigt. Die Herausforderung bei diesen Substraten lag aufgrund der Bildung zahlreicher Regioisomere in der Aufreinigung der erhaltenen Aminierungsprodukte.

## 3.3 Elektrochemische Aminierung weiterer nicht-aktivierter Aromaten

### 3.3.1 Elektrochemische Aminierung von Alkylbenzolen

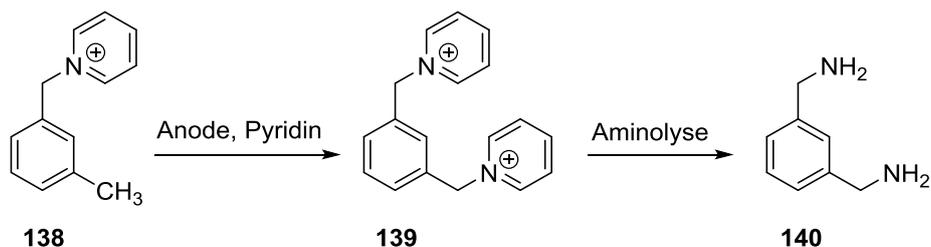
Nach dem ersten Aufzeigen der doppelten elektrochemischen Aminierung von Naphthalin wurde parallel zu den oben beschriebenen Optimierungsversuchen untersucht, ob die gefundene zweifache Aminierung auf Alkylaromaten wie *m*-Xylol (**134**) übertragbar ist. Die Annahme war, dass die Aminierung gemäß dem *Yoshida* Protokoll zur Funktionalisierung der beiden benzylichen Positionen von *m*-Xylol (**134**) führen sollte und somit ein Zugang zu 1,3-Di(aminomethyl)benzol **140** erhalten werden könnte. Das Diamin **140** ist eine wichtige Zwischenstufe zur Synthese des Diisocyanates **72**, welches als Isocyanatkomponente zur Herstellung von hochbrechenden Linsenmaterialien auf PU-Basis dient (vgl. Kapitel 1.4).

Die Reaktion zur Seitenkettenfunktionalisierung von *m*-Xylol (**134**) sollte wie folgt ablaufen: Das nach Ein-Elektronenoxidation erhaltene, aromatische Radikal-Kation **135** ist äußerst acid<sup>[120,121]</sup> und sollte somit durch Pyridin in benzylicher Position deprotoniert werden. Radikale wie **136** werden für gewöhnlich bei einem niedrigeren Oxidationspotential als das entsprechende Substrat **134** oxidiert,<sup>[122]</sup> sodass leicht ein weiterer Elektronentransfer stattfindet. Dieser Elektronentransfer kann entweder an der Elektrode oder in der Lösung stattfinden. Im letzteren Fall dient ein Radikal-Kation **135** als Oxidationsmittel. Das so entstehende Carbokation **137** kann nun von Pyridin abgefangen werden wobei das Pyridinium-Derivat **138** entsteht (Schema 41).



Schema 41: Mögliche anodische Seitenkettenfunktionalisierung von *m*-Xylol (**134**) unter Verwendung von Pyridin als Stickstoffnukleophil.

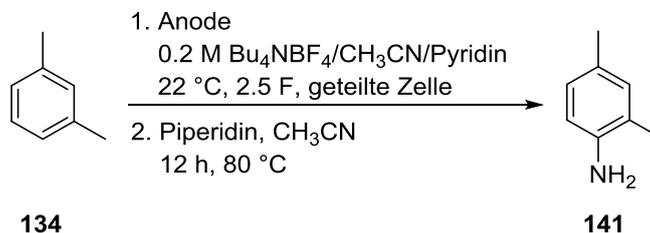
Durch Wiederholung der in Schema 41 dargestellten Reaktionssequenz könnte 1,3-Di(aminomethyl)benzol (**140**) erhalten werden. Aus sterischen sowie elektrostatischen Gründen sollte die weitere Funktionalisierung des Pyridinium-Derivates **138** in der noch nicht-funktionalisierten benzylichen Position erfolgen, sofern eine weitere Oxidation des Kations **138** möglich ist (Schema 42).



Schema 42: Mögliche erneute anodische Oxidation des Pyridinium-Derivates **138** in Gegenwart von Pyridin.

Da die von *Yoshida* und Mitarbeitern entwickelte Methode auf elektronenreiche Substrate limitiert ist,<sup>[84]</sup> lag die Herausforderung der elektrochemischen Aminierung von *m*-Xylol (**134**), einem gering aktivierten Substrat, in dem Auffinden geeigneter Elektrolysebedingungen. Der Fokus galt auch hier dem Elektrodenmaterial. Die anfängliche Nutzung einer Graphitfilz-Anode führte nur zu moderaten Ausbeuten und interessanterweise wurde keine Funktionalisierung der benzylichen Positionen nach dem unter Schema 41 beschriebenen Mechanismus beobachtet. Es entstand stattdessen ausschließlich das kernfunktionalisierte Produkt 2,4-Dimethylanilin (**141**). Eine ausführliche Diskussion unter welchen Bedingungen eine Seitenkettenfunktionalisierung und unter welchen eine Kernfunktionalisierung stattfindet, ist unter Kapitel 3.4.5 zu finden. Die nur mäßigen Ausbeuten an 2,4-Dimethylanilin (**141**) veranlassten eine weitere Untersuchung der Kernaminierung von *m*-Xylol (**134**). Als Elektrodenmaterialien wurden Graphitfilz, Graphitvlies, Platin, Glaskohlenstoff, isostatischer Graphit und Bor-dotierter Diamant eingesetzt. Bei den planaren Elektrodenmaterialien wurde die Stromdichte von 2-12 mA/cm<sup>2</sup> variiert. Im Fall der porösen Materialien Graphitfilz und Graphitvlies, bei denen die exakte Oberfläche nicht bestimmt werden konnte, wurde ein Strombereich von 6-36 mA untersucht (geometrische Abmessung Graphitfilz: 5.0 x 1.0 x 0.5 cm; Graphitvlies: 5.0 x 1.0 cm). Ein Vorteil von Graphitfilz und Graphitvlies ist die große Oberfläche. Allerdings müssen elektrochemisch generierte, reaktive Intermediate wie Radikal-Kationen von der Elektrodenoberfläche in den Elektrolyten diffundieren um dort, über chemische Folgereaktionen, zum gewünschten Produkt umgesetzt zu werden. Dieser Massetransport kann durch Absorption der generierten reaktiven Zwischenstufen in den Poren behindert werden.

Als Testsubstrat wurde *m*-Xylol (**134**) eingesetzt. Die Screening-Experimente wurden in geteilten Teflonzellen mit einer porösen Glasfritte der Porosität P4 als Separator durchgeführt (Schema 43).



Schema 43: Elektrochemische Aminierung von *m*-Xylol (**134**) als Testsubstrat zur Untersuchung von verschiedenen Elektrolyseparametern.

Unter Verwendung von Glaskohlenstoff, Platin und Graphitvlies als Anodenmaterial wurde das gewünschte 2,4-Dimethylanilin (**141**) nur in Spuren erhalten (GC-Analytik). Platin und Glaskohlenstoff wiesen nach der Elektrolyse Ablagerungen auf der Oberfläche auf. Der Einsatz von Graphitvlies hingegen führte zu Ausbeuten von bis zu 40% (GC, ISTD) an 2,4-Dimethylanilin (**141**) bei einer Stromstärke von 30 mA. Isostatischer Graphit lieferte Ausbeuten von bis zu 15% (GC, ISTD) des Amins **141** bei einer Stromdichte von 12 mA/cm<sup>2</sup>. Allerdings wurde hier eine massive Korrosion des isostatischen Graphits beobachtet. Die besten bislang isolierten Ausbeuten wurden unter Verwendung von Bor-dotiertem Diamant (60% 2,4-Dimethylanilin **141** bei einer Stromdichte von 8 mA/cm<sup>2</sup>) als Anodenmaterial erhalten. Für die folgenden Versuche wurden daher ausschließlich BDD-Anoden eingesetzt (Abbildung 27).

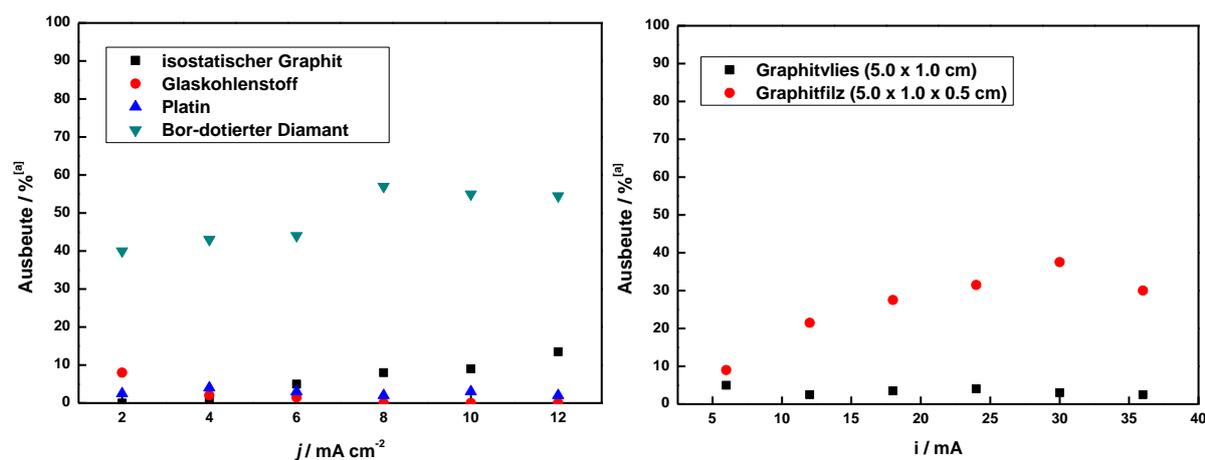


Abbildung 27: Elektrochemische Aminierung von *m*-Xylol (**134**) unter Verwendung unterschiedlicher Anodenmaterialien bei verschiedenen Stromdichten (links) beziehungsweise Stromstärken (rechts); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 1.0 mmol *m*-Xylol (**134**); 12.4 mmol Pyridin; Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 22 °C; [a] GC, interner Standard: *n*-Octylbenzol.

Weiterhin wurde der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen (0.1 M-0.6 M) des Leitsalzes Tetra-butylammoniumtetrafluoroborat evaluiert. Eine hohe Leitsalzkonzentration kann zur Stabilisierung von anodisch erzeugten hoch reaktiven Radikal-Kationen und damit zur Selektivität der Reaktion beitragen. Mit einer Ausbeute von 60% (GC, ISTD) des Amins **141** wurden die besten Resultate mit einer 0.2 M und einer 0.3 M Leitsalzlösung erzielt. Für die folgenden Versuche wurde dementsprechend eine 0.2 M Lösung eingesetzt (Abbildung 28, links). Die applizierte Ladungsmenge wurde von 2-3.2 F variiert. Als optimierte Ladungsmenge wurden 2.5 F bestimmt bei der **141** in einer Ausbeute von 60% erhalten wurde (Abbildung 28, rechts).

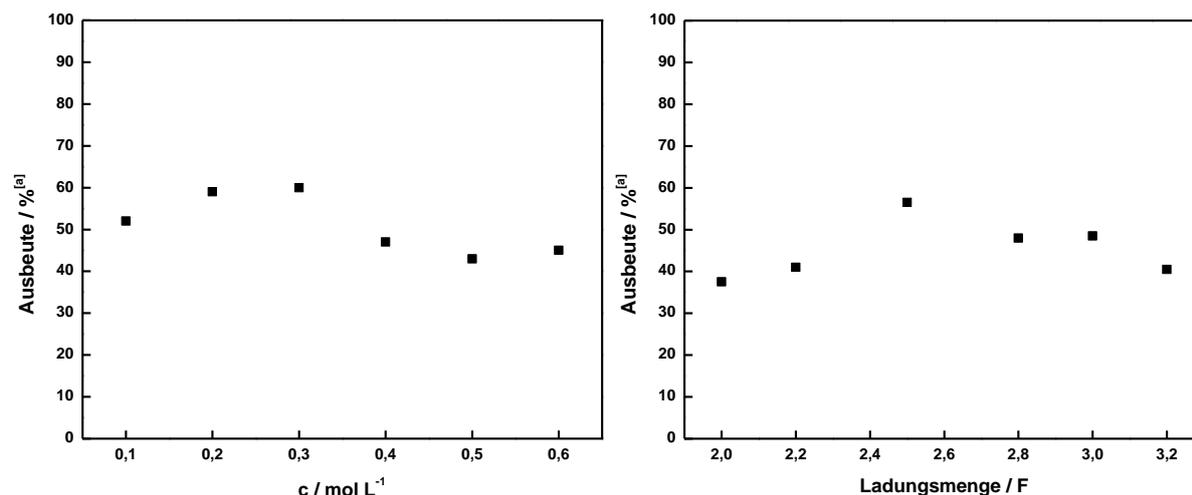


Abbildung 28: Elektrochemische Aminierung von *m*-Xylol (**134**); links: Screening unterschiedlicher Leitsalzkonzentrationen  $Bu_4NBF_4/CH_3CN$ ; 1.0 mmol *m*-Xylol (**134**); 12.4 mmol Pyridin; Stromdichte: 8 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.5 F; rechts: Ladungsmengenscreening; 0.2 M  $Bu_4NBF_4/CH_3CN$ ; 1.0 mmol *m*-Xylol (**134**); 12.4 mmol Pyridin; Stromdichte: 8 mA/cm<sup>2</sup>; Anode: BDD; Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 22 °C; [a] GC, interner Standard: *n*-Octylbenzol.

Um ein besseres Verständnis der erhaltenen Ergebnisse zu erlangen wurden Cyclovoltammetriemessungen durchgeführt. Isostatischer Graphit konnte wegen der beobachteten Korrosion unter den Elektrolysebedingungen nicht als Arbeitselektrode für die Messungen eingesetzt werden. Aufgrund der schwierigen Kontaktierung von Graphitvlies und Graphitfilz konnten auch diese Materialien nicht für CV-Messungen verwendet werden. Wird Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode eingesetzt, wird die Oxidation von *m*-Xylol (**134**) bei einem Potential von 1.71 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> beobachtet. An Platin und BDD erfolgt die Oxidation von **134** bei einem Potential von jeweils 1.80 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup>. Durch die Zugabe von Pyridin (gleicher Überschuss wie in den präparativen Elektrolysen) verschwindet der Oxidationspeak von *m*-Xylol (**134**) im Fall von Glaskohlenstoff und Platin als Arbeitselektroden und nur die Oxidation von Pyridin ist sichtbar. Diese findet bei einem Potential von 2.72 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> an Glaskohlenstoff bzw. 2.32 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> an Platin statt. Bei BDD als Arbeitselektrode bleibt der Oxidationspeak von *m*-Xylol (**134**) nach Zugabe von Pyridin erhalten und es ist zusätzlich die Oxidation von Pyridin bei einem Potential von 2.64 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> zu beobachten. Diese Daten sind in Übereinstimmung mit den präparativen Screeningergebnissen bei denen 2,4-Dimethylanilin (**141**) nur in Spuren unter Verwendung von Platin- bzw. Glaskohlenstoff-Anoden entstand, wohingegen mit Bor-dotierten Diamant-Anoden gute Ausbeuten von bis zu 60% des Anilins **141** erhalten wurden (Abbildung 29).

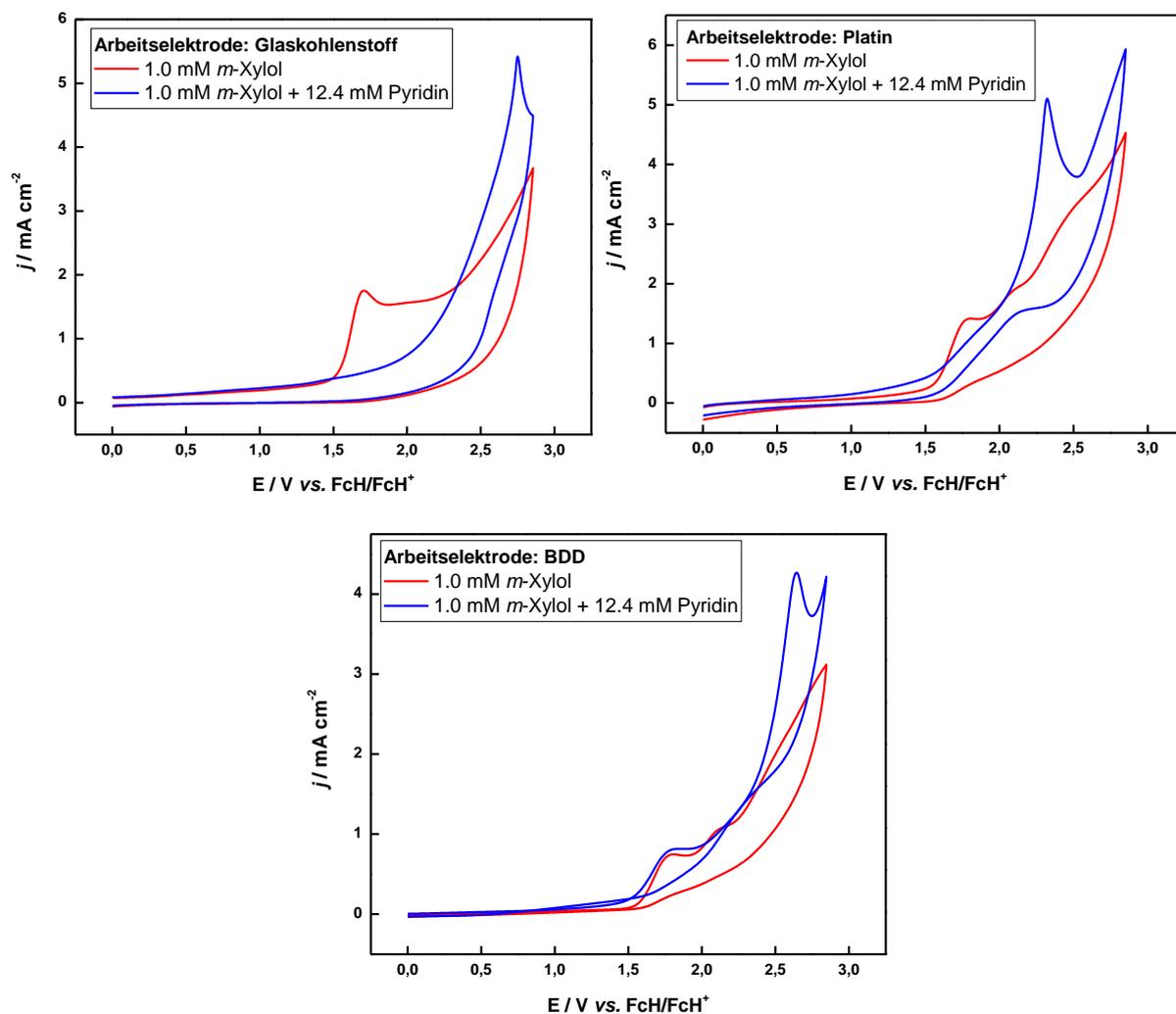
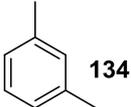
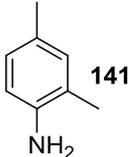
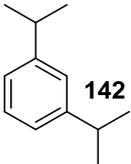
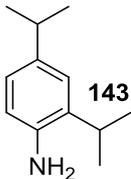
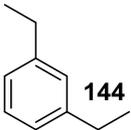
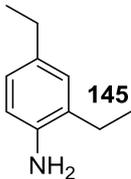
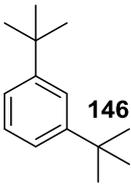
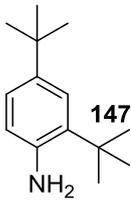
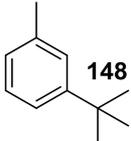
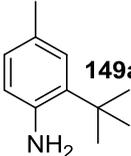
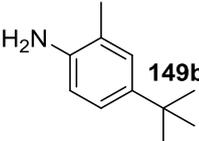
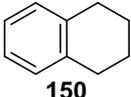
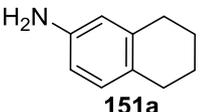
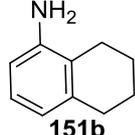
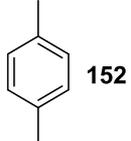
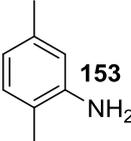
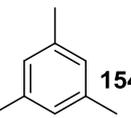
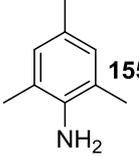


Abbildung 29: Cyclovoltammogramme von 1.0 mM *m*-Xylol (**134**, rote Linie) und 1.0 mM *m*-Xylol (**134**) + 12.4 mM Pyridin (blaue Linie); Elektrolyt: 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ; Scanrate: 100 mV/s.

Bislang gibt es keine eindeutige Erklärung warum der Oxidationspeak von *m*-Xylol (**134**) an Glaskohlenstoff und Platin durch Zugabe von Pyridin verschwindet, wohingegen dies bei BDD nicht der Fall ist. Allerdings stützen die CV-Daten die Ergebnisse, die in den präparativen Screeningexperimenten erhalten wurden. Es kann über eine mögliche Blockierung der Elektrodenoberfläche von Platin und Glaskohlenstoff durch Pyridin spekuliert werden, sodass diese für *m*-Xylol (**134**) nicht mehr zugänglich ist.

Die optimierten Reaktionsbedingungen (BDD-Anode, 8 mA/cm<sup>2</sup>, 2.5 F, 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ) wurden anschließend auf eine Reihe unterschiedlich substituierter, gering aktivierter Alkylaromaten übertragen (Tabelle 10).

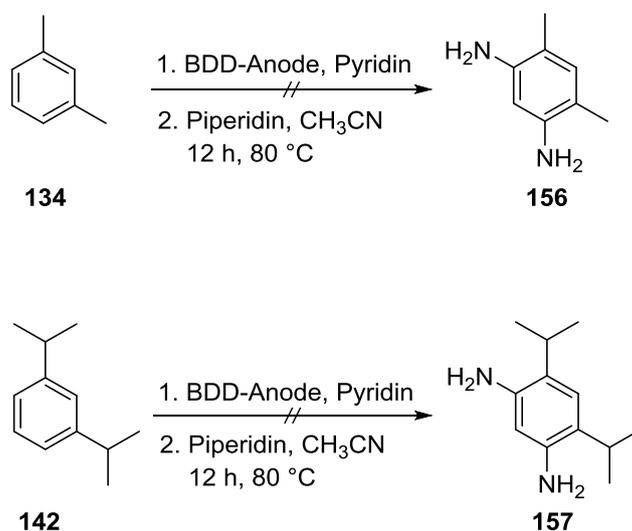
Tabelle 10: Substratbreite der elektrochemischen Aminierung von gering aktivierten Alkylaromaten unter Verwendung von BDD-Anoden; Kathode: Platin; 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 1.0 mmol Substrat; Stromdichte: 8 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.5 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 22 °C; isolierte Ausbeuten.

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute
1	 <b>134</b>	 <b>141</b>	60%
2	 <b>142</b>	 <b>143</b>	50%
3	 <b>144</b>	 <b>145</b>	50%
4	 <b>146</b>	 <b>147</b>	30%
5	 <b>148</b>	 <b>149a</b> +  <b>149b</b>	20% + 35%
6	 <b>150</b>	 <b>151a</b> +  <b>151b</b>	32% + 8%
7	 <b>152</b>	 <b>153</b>	61%
8	 <b>154</b>	 <b>155</b>	24%

Alkylsubstituenten in 1,3-Position führten zu den entsprechenden Anilinderivaten in guten Ausbeuten von bis zu 60%. Isopropylgruppen sind trotz des großen sterischen Anspruchs kompatibel mit der Aminierungsmethode und das Anilinderivat **143** konnte in einer Ausbeute von 50% isoliert werden (Tabelle 10, Eintrag 2). 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**150**) wurde bevorzugt in der sterisch weniger gehinderten 6-Position aminierte, sodass 32% des Anilins **151a** bzw. 8% des Anilins **151b** erhalten wurden. *Para*-Xylol (**152**) konnte ebenfalls in guten Ausbeuten von 61% in das entsprechende Anilin **153** überführt werden. Interessanterweise sind auch *tert*-Butylgruppen mit der Methode kompatibel, gleichwohl kationische Intermediate entstehen. Allerdings ist die Funktionalisierung *ortho* zu einer *tert*-Butylgruppe sterisch gehindert. Dies spiegelt sich in den Ausbeuten der entsprechenden Anilinderivate **147** und **149a** wider. Die sterische Hinderung ist bei Mesitylen (**154**) noch ausgeprägter und das entsprechende Anilin **155** wird in einer Ausbeute von nur 24% erhalten.<sup>[123]</sup>

### 3.3.2 Zweifache elektrochemische Kernaminierung von 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol und *m*-Xylol

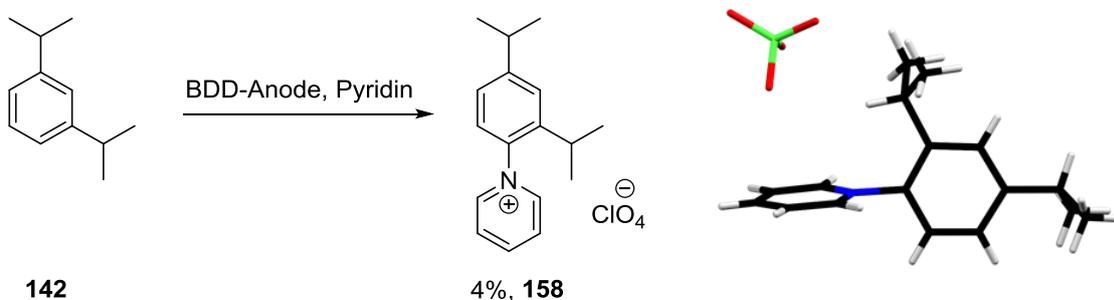
Neben der einfachen Kernaminierung gering aktivierter Alkylaromaten an Bor-dotierten Diamant-Anoden wurde auch die doppelte, direkte elektrochemische Kernaminierung von 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) und *m*-Xylol (**134**) untersucht.<sup>[124]</sup> Als Anodenmaterial sollte Bor-dotierter Diamant zum Einsatz kommen, da dessen Leistungsfähigkeit hinsichtlich der elektrochemischen doppelten Aminierung am Beispiel von Naphthalin (**56**) bereits aufgezeigt werden konnte. Im Elektrolytsystem 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN wurden Stromdichtenbereiche von 2.5-20 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Ladungsmenge von 6 F unter Verwendung von Bor-dotierten Diamant-Anoden untersucht. Allerdings konnte bei allen durchgeführten Reaktionen keine Bildung der entsprechenden zweifach kernaminierten Produkte **156** und **157** beobachtet werden (Schema 44).



Schema 44: Versuchte elektrochemische zweifache Aminierung von *m*-Xylol (**134**) und 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.5 mmol *m*-Xylol (**134**) bzw. 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**); Anode: BDD; Kathode: Platin; Stromdichten: 2.5-20 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Bei diesen Versuchsreihen wurden nur die jeweiligen einfach aminierte Produkte **141** und **143** erhalten. Unter den gewählten Elektrolysebedingungen ist eine doppelte Kernaminierung von *m*-Xylol (**134**) und 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) bisher nicht möglich. Vermutlich ist das

Oxidationspotential der zunächst gebildeten *N*-Arylpyridinium-Systeme **113** zu hoch, sodass eine erneute Oxidation innerhalb des elektrochemischen Fensters des Elektrolyten nicht stattfindet. Um diese Hypothese zu verifizieren wurde *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**) in einer Ausbeute von 4% elektrochemisch synthetisiert und isoliert, um anschließend dessen Oxidationspotential mittels Cyclovoltammetrie zu bestimmen. Die Molekülstruktur des Salzes **158** wurde über die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls erhalten (Schema 45).



Schema 45: Elektrochemische Erzeugung von *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**); 7,0 mmol 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**); 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 12,4 mmol Pyridin; Anode: BDD (8 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2 F; geteilte H-Zelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur.

Die durchgeführten Cyclovoltammetriemessungen zeigen, dass 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) mit einem Oxidationspeak von 1,82 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> im Bereich des Oxidationspotentials von *m*-Xylol (**134**) an BDD liegt. Die Oxidation von *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**) lässt sich nur als leichte „Schulter“ bei ca. 2,31 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> erkennen (Abbildung 30).

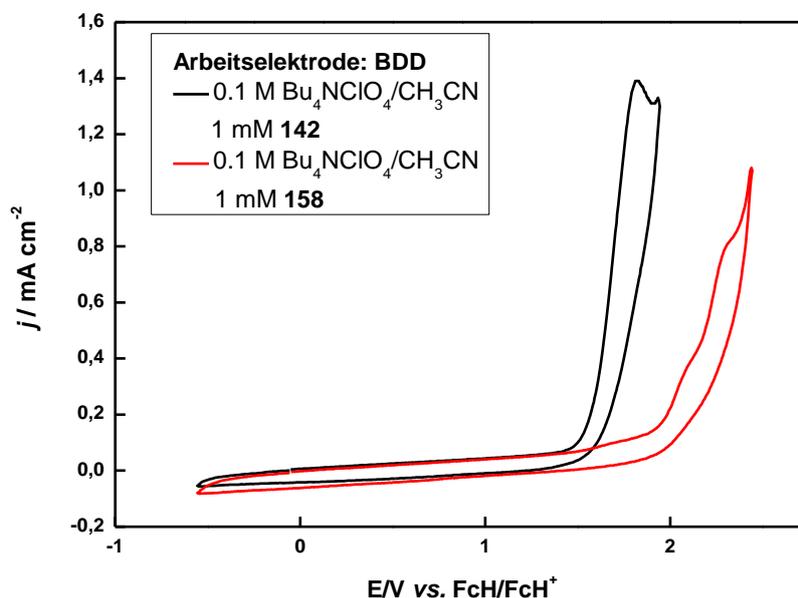


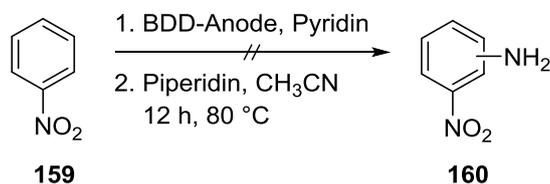
Abbildung 30: rote Linie: Cyclovoltammogramm von 10<sup>-3</sup> M *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**) in 0,1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; schwarze Linie: Cyclovoltammogramm von 10<sup>-3</sup> M 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) in 0,1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Arbeitslektrode: BDD; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 50 mV/s.

Es kann davon ausgegangen werden, dass *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**) aufgrund des hohen Oxidationspotentials, welches im Bereich der anodischen Zersetzung des Elektrolyten liegt, nicht weiter oxidiert wird und somit das gewünschte Diamin **157** nicht über die verwendete Methode zugänglich ist. Aufgrund der ähnlichen elektronischen Struktur des Pyridinium-

Derivates **158** und einem *N*-(2,4-Dimethylphenyl)pyridinium-Salz, welches sich von *m*-Xylol (**134**) ableitet, sollten deren Oxidationspotentiale vergleichbar sein. So ist davon auszugehen, dass auch das Oxidationspotential der *N*-(2,4-Dimethylphenyl)pyridinium-Zwischenstufe im Bereich der elektrochemischen Zersetzung des Elektrolyten liegt.

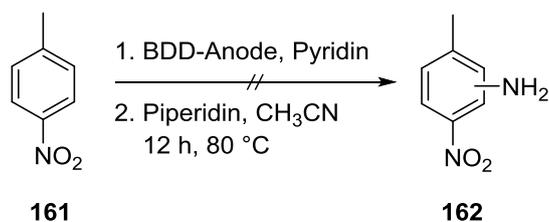
### 3.3.3 Elektrochemische Aminierung von Nitrobenzol und Nitrotoluol

Nachdem aufgezeigt werden konnte, dass Bor-dotierter Diamant ein gutes Leistungsvermögen hinsichtlich der elektrochemischen Aminierung wenig aktivierter Alkylaromaten hat, wurde versucht das wesentlich elektronenärmere Nitrobenzol (**159**) als Substrat für die elektrochemische Aminierung einzusetzen. Über diese Methode zugängliche Nitroaniline **160** könnten anschließend katalytisch zu den entsprechenden aromatischen Diaminen hydriert werden. Als Anodenmaterial kam Bor-dotierter Diamant zum Einsatz. Es wurde bei einer Ladungsmenge von 2.5 F ein Stromdichtenbereich von 5-20 mA/cm<sup>2</sup> untersucht (Schema 46).



Schema 46: Versuchte elektrochemische Aminierung von Nitrobenzol (**159**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 1.0 mmol Nitrobenzol (**159**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Stromdichten: 5-20 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.5 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Bei keiner der durchgeführten Reaktionen wurde die Bildung von aminierten Produkten **160** detektiert (GC-Kontrolle). Bei allen Reaktionen wurde nach der Elektrolyse eine Belagsbildung auf der Anode festgestellt. Vermutlich ist Nitrobenzol (**159**) zu elektronenarm, um innerhalb des Potentialfensters des verwendeten Elektrolyten oxidiert zu werden. Es kann eine elektrochemische Zersetzung des Elektrolyten in Betracht gezogen werden. Dies würde die Bildung eines Films auf den Anoden während der Elektrolyse erklären. Neben Nitrobenzol (**159**) wurde versucht *para*-Nitrotoluol (**161**) an BDD-Anoden zu aminieren. Hierbei wurde in zwei unterschiedlichen Elektrolytsystemen gearbeitet: 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/1,2-Propylencarbonat. Als Anodenmaterial wurde BDD eingesetzt und die Stromdichte von 5-25 mA/cm<sup>2</sup> variiert. Die Reaktionen wurden bei 60 °C und einer Ladungsmenge von 2.5 F durchgeführt. Bei den Elektrolysen im Elektrolyten 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN wurde eine Belagsbildung auf der Anode beobachtet. Bei keiner der durchgeführten Reaktionen wurde die Bildung von aminierten Produkten **162** beobachtet (GC-Kontrolle, Schema 47).



Schema 47: Versuchte elektrochemische Aminierung von *para*-Nitrotoluol (**161**); evaluierte Elektrolytsysteme: 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN und 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/1,2-Propylencarbonat; 0.5 mmol *p*-Nitrotoluol (**161**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD; Kathode: Platin; Stromdichten: 5-25 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.5 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C.

Vermutlich ist auch *para*-Nitrotoluol (**161**) bereits zu elektronenarm, um innerhalb der Grenzen des Potentialfensters der verwendeten Elektrolyten oxidiert zu werden. Es kann die Aussage getroffen werden, dass die Aminierungsmethodik eine Limitierung hinsichtlich stark desaktivierter Aromaten wie beispielsweise Nitroaromaten aufweist.

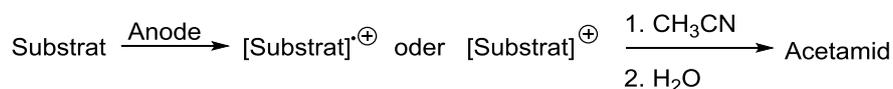
### 3.3.4 Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Bor-dotierter Diamant ein leistungsfähiges Elektrodenmaterial zur elektrochemischen Aminierung von gering aktivierten Alkylaromaten ist. Die von *Yoshida* entwickelte Methode konnte somit erfolgreich auf elektronenärmere Substrate ausgeweitet werden. Jedoch erfolgte die Aminierung entgegen der ursprünglichen Erwartungen nicht in benzyli-scher Position, sondern am aromatischen Kern.<sup>[123]</sup> 1,3-Di(aminomethyl)benzol (**140**) kann unter Verwendung dieser Aminierungsmethodik nicht erhalten werden. Die zweifache Aminierung des aromatischen Kerns von *m*-Xylol (**134**) und 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) war aufgrund der hohen Oxidationspotentiale der einfachen Pyridiniumderivate nicht möglich. Nitroaromaten wie **159** und **161** scheinen dagegen bereits zu elektronenarm zu sein, um an Bor-dotierten Diamant-Elektroden umgesetzt zu werden. Hier kommt es vermutlich zur Zersetzung der jeweiligen eingesetzten Elektrolyten.

## 3.4 Anodische Acetamidierung zum C,N-Bindungsaufbau

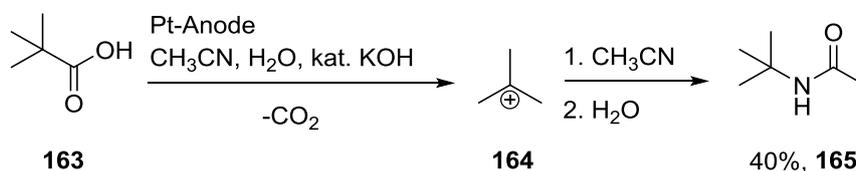
### 3.4.1 Einleitung

Neben der Verwendung von Pyridin sollte im Folgenden Acetonitril als Nukleophil für die C,N-Bindungsknüpfung eingesetzt werden, um so die entsprechenden Acetamide zu erhalten, welche anschließend in die freien Amine überführt werden könnten. Bei der anodischen Bildung von Acetamiden handelt es sich um ein elektrochemisches Analogon der *Ritter*-Reaktion.<sup>[125]</sup> Die Reaktion verläuft über die intermediäre Bildung von Radikal-Kationen oder Carbeniumionen, die von Acetonitril unter Bildung der entsprechenden Nitrilium-Salze abgefangen werden. Die anschließende Hydrolyse dieser Nitrilium-Intermediate liefert die gewünschten Acetamide. Zumeist wird Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt (Schema 48).



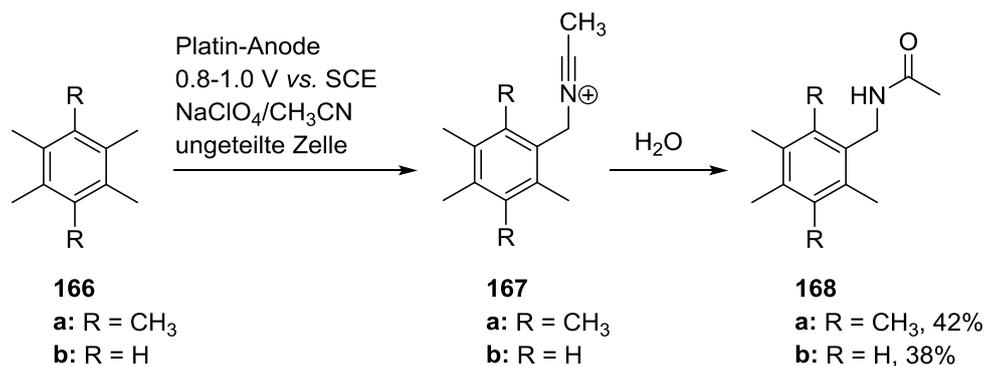
Schema 48: Anodische Acetamidbildung.

*Eberson* und *Nyberg* berichteten im Jahr 1964 von der ersten anodischen Acetamidierung. Hierbei setzten die Autoren 2,2-Dimethylpropionsäure (**163**) anodisch in CH<sub>3</sub>CN/2% H<sub>2</sub>O/kat. KOH als Elektrolytsystem um und erhielten so *N-tert*-Butylacetamid (**165**) in einer Ausbeute von 40%. Die Elektrolyse wurde galvanostatisch, unter Bedingungen die typischerweise für die *Kolbe*-Elektrolyse verwendet werden, durchgeführt (Schema 49).<sup>[126]</sup>



Schema 49: Anodische Acetamidierung von 2,2-Dimethylpropionsäure (**163**).<sup>[126]</sup>

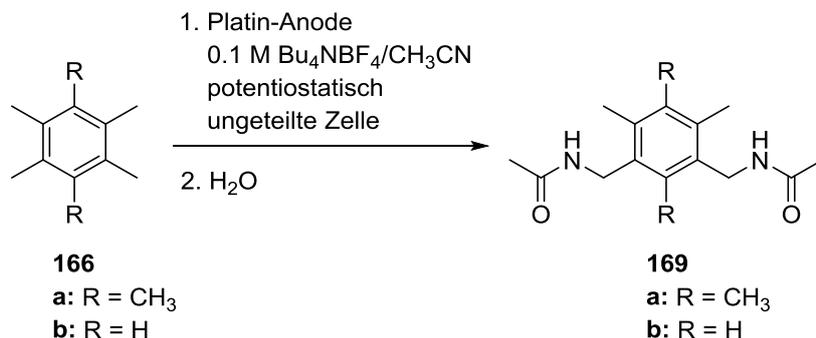
Die folgende Einführung beschränkt sich auf die elektrochemische Acetamidierung von aromatischen und benzyliischen Substraten. Die anodische Acetamidierung von aromatischen Substraten mit freien benzyliischen Positionen wurde ebenfalls erstmals von *Eberson* und *Nyberg* vorgestellt. Die Elektrolyse von Durol (**166b**) und Hexamethylbenzol (**166a**) an Platin-Anoden im Elektrolyt NaClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN lieferte nach der Hydrolyse 2,4,5-Trimethylbenzylacetamid (38%, **168b**) und Pentamethylbenzylacetamid (42%, **168a**, Schema 50).<sup>[127]</sup>



Schema 50: Anodische Acetamidierung von Durol (**166b**) und Hexamethylbenzol (**166a**) nach Ebersson et al.<sup>[127]</sup>

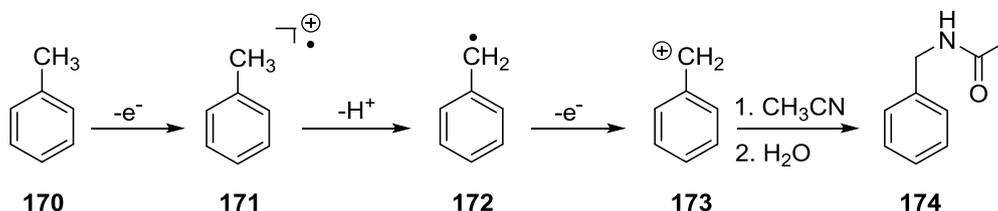
In Gegenwart von Wasser waren die Ausbeuten signifikant geringer, da Wasser als Nukleophil anodisch erzeugte Radikal-Kationen bzw. Kationen ebenfalls abfangen kann und die entsprechenden Benzylalkohole gebildet werden. Der Einfluss von Wasser auf die Produktverteilung wurde in weiterführenden Studien von Ebersson und Olofsson untersucht. Mit zunehmendem Wassergehalt (0.5-5%) nimmt die Ausbeute an Acetamiden ab und es werden Benzylalkohole sowie Benzaldehyde als Nebenprodukte erhalten. Im Zuge dieser Studien wurden weitere Substrate wie Toluol (**170**), *o*-Xylol, *m*-Xylol (**134**) und *p*-Xylol (**152**) in die entsprechenden Acetamide überführt. Die Funktionalisierung erfolgt exklusiv in der benzylicen Position.<sup>[128]</sup>

Bewick *et al.* berichteten im Jahr 1976 von der ersten zweifachen Acetamidierung von Durol (**166b**) und Hexamethylbenzol (**166a**) in den benzyliischen 1,3-Positionen (Schema 51).<sup>[129,130]</sup>



Schema 51: Zweifache Acetamidierung von Durol (**166b**) und Hexamethylbenzol (**166a**).<sup>[129,130]</sup>

Der heute allgemein akzeptierte Mechanismus der Bildung von Acetamiden, ausgehend von methylsubstituierten aromatischen Substraten, sieht am Beispiel von Toluol (**170**) wie folgt aus: In einer Ein-Elektronen-Oxidation wird zunächst das entsprechende aromatische Radikal-Kation **171** gebildet. Benzyliche Wasserstoffatome in Radikal-Kationen sind deutlich acider, als in der entsprechenden neutralen Verbindung (pKs (Toluol, **170**) ≈ 54, pKs (**171**) ≈ -13 in Acetonitril),<sup>[120,121,131]</sup> sodass leicht ein Proton in benzylicher Position abgespalten werden kann. Das so entstehende benzyliche Radikal **172** wird in einem weiteren Ein-Elektronen-Oxidationsschritt zum Kation **173** oxidiert, welches von Acetonitril unter Bildung eines Nitrilium-Salzes abgefangen wird. Die anschließende Hydrolyse liefert das entsprechende Acetamid **174** (Schema 52).<sup>[132]</sup>



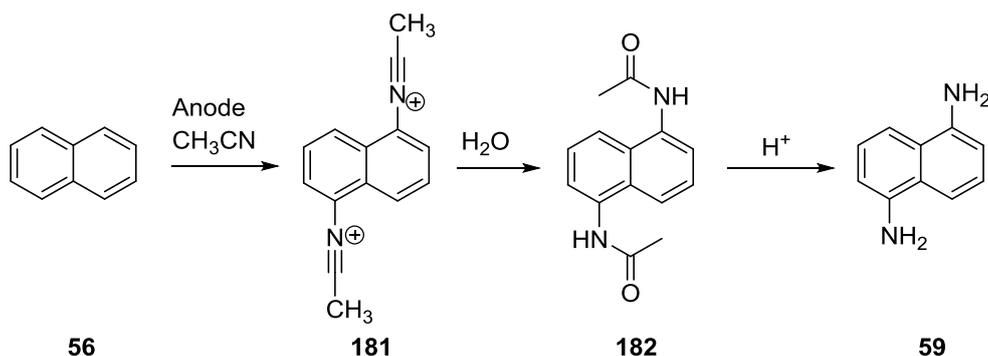
Schema 52: Mechanismus der anodischen Acetamidierung am Beispiel von Toluol (**170**).<sup>[31]</sup>

Für tiefergehende mechanistische Betrachtungen bzw. Diskussionen wird auf die entsprechenden Veröffentlichungen verwiesen.<sup>[128,133,134]</sup>

Parker und Hammerich beschrieben im Jahr 1974 die erste Kernfunktionalisierung für Anthracen als Substrat unter wasserfreien Bedingungen. In Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid als Wasserfänger wurde das Acetamidierungsprodukt **175** in einer Ausbeute von 82% erhalten (Abbildung 31).<sup>[135]</sup>



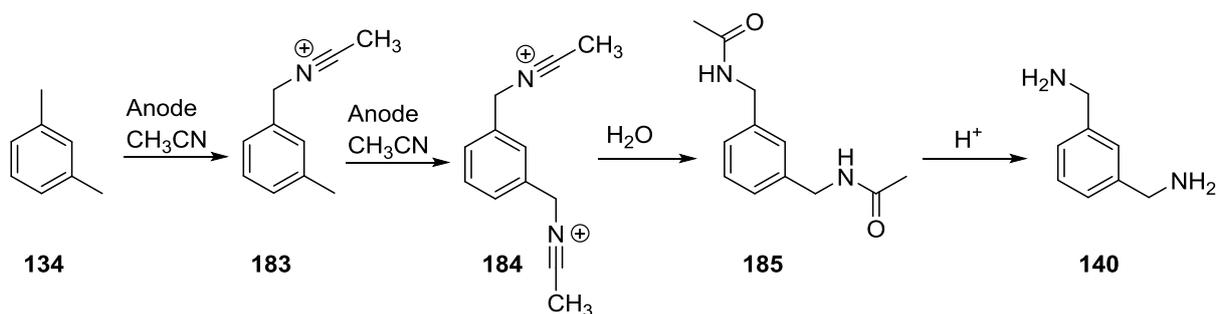
Die anodische Synthese von aromatischen bzw. benzylichen Acetamiden erlaubt die direkte Funktionalisierung einer C,H-Bindung unter Knüpfung einer C,N-Bindung. Dies ist äußerst interessant im Hinblick auf die Entwicklung neuartiger und innovativer elektrochemischer Synthesen von Aminen und Diaminen, da Acetamide sauer in die entsprechenden freien Amine überführt werden können.<sup>[138,139]</sup> Auf diese Weise könnte Naphthalin (**56**), analog zur oben beschriebenen Aminierung (vgl. Kapitel 3.2), doppelt in 1,5-Position über die elektrochemische Bildung des Acetamids **182** funktionalisiert werden. Das Acetamid **182** könnte anschließend sauer oder basisch in 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) überführt werden (Schema 55).



Schema 55: Möglicher Zugang zu 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) über die elektrochemische Synthese des Acetamids **182**.

Die Funktionalisierung sollte aufgrund elektrostatischer, sowie sterischer Faktoren selektiv in 1,5-Position erfolgen. Dieses Prinzip konnte schon bei der direkten, doppelten elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position unter Verwendung von Pyridin als Nukleophil und Bor-dotierten Diamant-Anoden aufgezeigt werden (vgl. Kapitel 3.2).

Eine analoge Reaktionssequenz sollte auch bei *m*-Xylol (**134**) als Substrat möglich sein. Hierbei sollte es aufgrund sterischer sowie elektrostatischer Faktoren zur selektiven Funktionalisierung der benzylichen 1,3-Positionen kommen, sofern eine erneute Oxidation des Nitrilium-Derivates **183** innerhalb des Potentialfensters des verwendeten Elektrolyten möglich ist (Schema 56).



Schema 56: Möglicher Zugang zu 1,3-Di(aminomethyl)benzol (**140**) über die elektrochemische Synthese des Acetamids **183**.

Eine derartige Synthese der beiden technisch bedeutsamen Diamine **59** und **140** bringt große ökonomische sowie ökologische Vorteile mit sich, da das Lösungsmittel (Acetonitril) gleichzeitig das Reagenz darstellt. Die Elektrolysen wurden unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt, da dies bei Erfolg der Reaktionen ein einfaches Hochskalieren ermöglicht.

### 3.4.2 Anodische Acetamidierung von Naphthalin

Zu Beginn der Untersuchungen zur anodischen Acetamidierung von Naphthalin (**56**) wurden CV-Messungen durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Oxidation des Substrates innerhalb des Potentialfensters des verwendeten Elektrolyten 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN abläuft. Hierbei wurden Bor-dotierter Diamant, Glaskohlenstoff und Platin als Arbeitselektroden eingesetzt, da diese Materialien später bei der Durchführung der präparativen Elektrolysen als Anodenmaterial verwendet wurden. Naphthalin (**56**) weist an allen verwendeten Elektrodenmaterialien einen irreversiblen Oxidationspeak bei 1.3 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> auf. Das gleiche Oxidationspotential für Naphthalin wurde bei den CV-Studien unter Kapitel 3.2.2 erhalten. Da die Oxidation von Naphthalin irreversibel ist, sollte die Verwendung einer ungeteilten Zelle für die präparativen Elektrolysen möglich sein. Dies hat den Vorteil einer geringeren Klemmspannung sowie eines geringeren apparativen Aufwandes, als dies bei einer geteilten Zelle der Fall ist. Interessanterweise sind unter Verwendung von Platin als Arbeitselektrode bereits im reinen Elektrolyten zwei irreversible Peaks bei 1.9 V und -1.7 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> zu beobachten. Diese lassen sich vermutlich auf minimale elektroaktive Verunreinigungen des Lösungsmittels oder des Leitsalzes zurückführen (Abbildung 32).

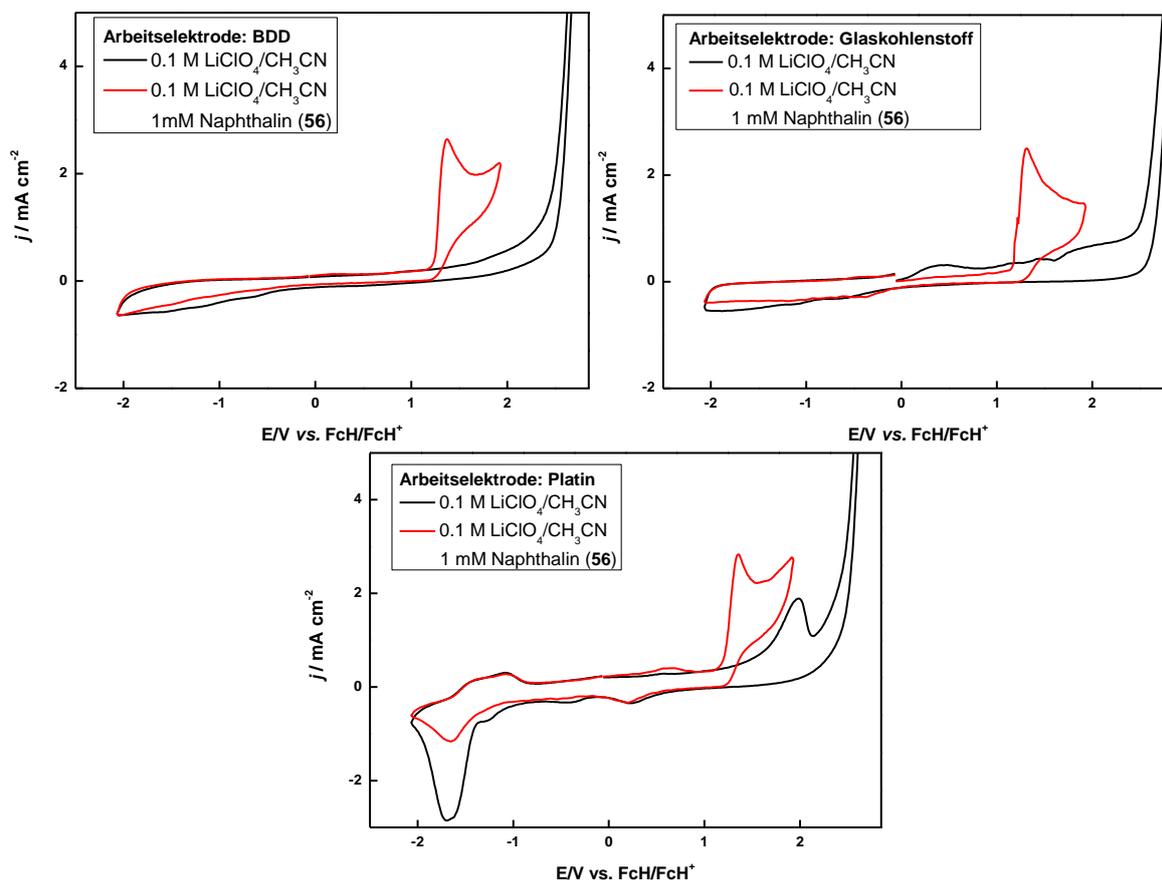


Abbildung 32: rote Linien: Cyclovoltammogramme von 10<sup>-3</sup> M Naphthalin (**56**) in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; schwarze Linien: Cyclovoltammogramme von 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Arbeitselektroden: BDD (oben links), Glaskohlenstoff (oben rechts), Platin (unten); Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 100 mV/s.

Die durchgeführten CV-Studien zeigen, dass Naphthalin (**56**) innerhalb des Potentialfensters des verwendeten Elektrolyten irreversibel oxidiert wird und das Elektrolytsystem sich somit für die präparativen Elektrolysen eignet.

In einem nächsten Schritt wurden die Acetamide **186** und **182** ausgehend von den entsprechenden Aminen **96** und **59** durch eine klassische Acetylierung mit Essigsäureanhydrid dargestellt, um eine Referenz für die gaschromatographischen und NMR-spektroskopischen Analysen der jeweiligen Elektrolysen zu erhalten (Abbildung 33).<sup>[140]</sup>

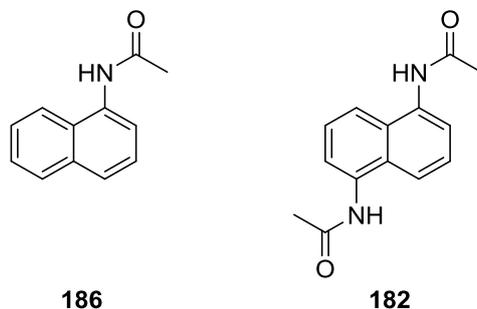


Abbildung 33: N-Acetyl-1-naphthylamin (**186**) und 1,5-Bis(acetamido)naphthalin (**182**).

1,5-Bis(acetamido)naphthalin (**182**) ist aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und nur in Dimethylsulfoxid (DMSO) mäßig löslich. Das Zielprodukt **182** sollte somit während der Aufarbeitung der Reaktion ausfallen und könnte leicht isoliert werden (Abbildung 34).

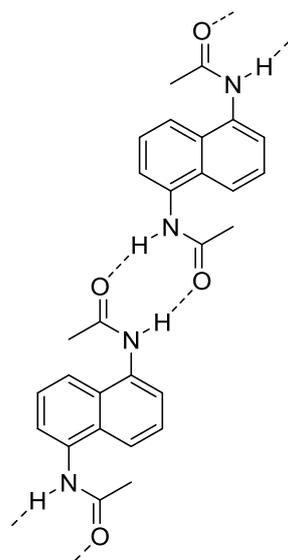
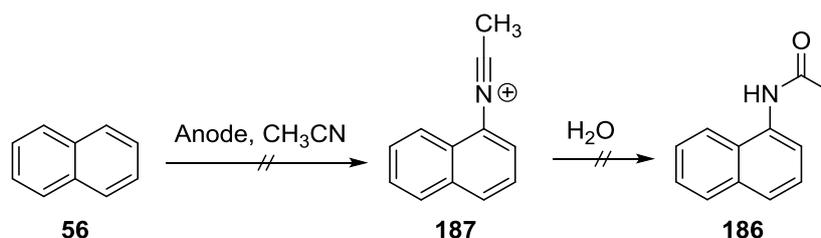


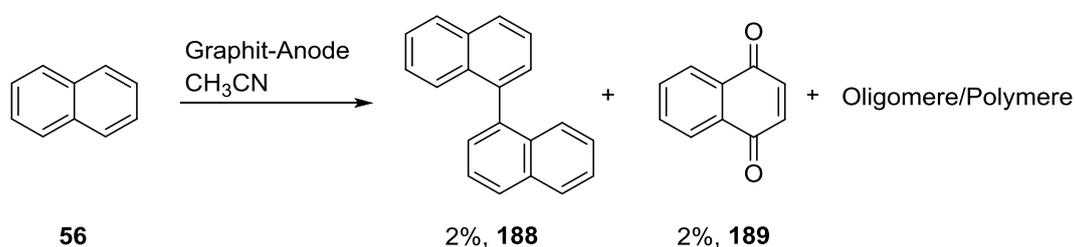
Abbildung 34: Wasserstoffbrückenbindungen von 1,5-Bis(acetamido)naphthalin (**182**).

Die anodische Umsetzung von Naphthalin (**56**) in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN wurde unter galvanostatischen Bedingungen in ungeteilten Zellen durchgeführt. Es wurde trockenes Acetonitril verwendet. Nach Erreichen der jeweils applizierten Ladungsmenge wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Anschließend wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mittels GC-Analytik untersucht. Dieses Aufarbeitungsprotokoll wurde bei allen Versuchen zur anodischen Acetamidierung verwendet. Es wurden Graphit, Glaskohlenstoff, Platin und BDD als Anodenmaterialien eingesetzt. Die Stromdichte betrug bei diesen Versuchen jeweils 5 mA/cm<sup>2</sup> und die Ladungsmenge 3 F. Es sollte zunächst überprüft werden, ob die einfache Einführung einer Acetamidgruppe möglich ist. Diese Reaktionen lieferten jedoch gemäß GC-Kontrolle bislang nicht das gewünschte Acetamid **186** (Schema 57).



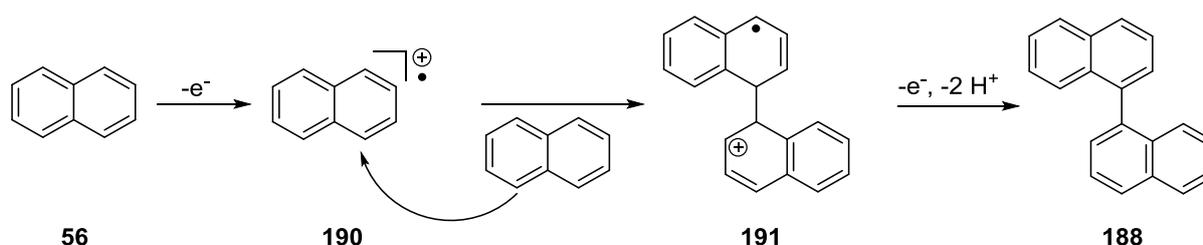
Schema 57: Versuchte anodische Acetamidierung von Naphthalin (**56**); Anoden: Platin, BDD, Glaskohlenstoff, Graphit; Kathode: Graphit, Nickelnetz bei BDD-Anode; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 7.8 mmol Naphthalin (**56**); Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 3 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 30 °C.

Statt des erwarteten Acetamids **186** entstand an allen untersuchten Anodenmaterialien (Graphit, BDD, Glaskohlenstoff und Platin) 1,1'-Binaphthyl (**188**) und 1,4-Naphthochinon (**189**). Die beiden Produkte **188** und **189** wurden im Fall der Elektrolyse an Graphit isoliert und charakterisiert (Schema 58).



Schema 58: Anodische Umsetzung von Naphthalin (**56**) an Graphit in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Kathode: Graphit; 7.8 mmol Naphthalin (**56**); Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 3 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 30 °C.

Die Entstehung von 1,1'-Binaphthyl (**188**) lässt sich durch den nukleophilen Angriff eines elektronenreichen Naphthalin-Moleküls **56** auf ein anodisch entstandenes Naphthalin Radikal-Kation **190** erklären (Schema 59).<sup>[117,118]</sup>

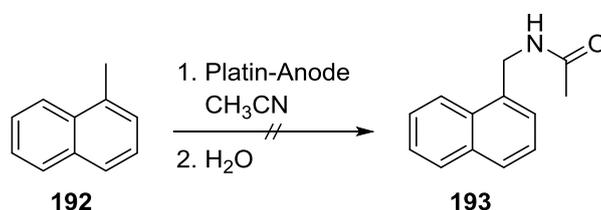


Schema 59: Mechanismus zur anodischen Binaphthylbildung.

1,4-Naphthochinon (**189**) entstand durch Restspuren von Wasser, die im Elektrolyt vorhanden waren. In diesem Fall wird ein anodisch erzeugtes Naphthalin Radikal-Kation **190** von Wasser als Nukleophil abgefangen, wodurch zunächst 1-Naphthol entsteht. 1-Naphthol wird durch Wiederholung der Reaktionssequenz in 1,4-Dihydroxynaphthalin überführt, welches durch weitere Oxidationsschritte zu 1,4-Naphthochinon umgesetzt wird.<sup>[141]</sup> Weiterhin wurde säulenchromatographisch eine Fraktion erhalten, die breite Signale im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums aufwies. Hierbei handelt es sich um Oligomere des Naphthalins (**56**). 1,1'-Binaphthyl (**188**) kann oxidiert werden und von einem weiteren Naphthalin-Molekül **56** angegriffen werden oder 1,1'-Binaphthyl (**188**) kann als Nukleophil mit einem Naphthalin Radikal-Kation **190** reagieren. Durch die Wiederholung solcher Reaktionssequenzen bilden sich höhermolekulare Aggregate.<sup>[114–117]</sup>

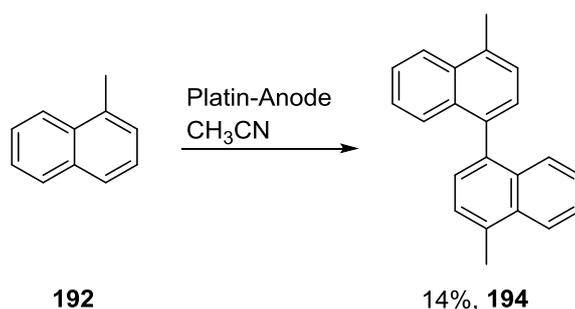
Neben Lithiumperchlorat als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumtetrafluorborat eingesetzt. Als Anodenmaterialien kamen Graphit, Glaskohlenstoff, Platin und BDD bei einer Stromdichte von jeweils  $5 \text{ mA/cm}^2$ , einer Ladungsmenge von 3 F und einer Temperatur von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  zum Einsatz. Auch diese Versuche führten nicht zu dem gewünschten Acetamid **186**. Bei allen Reaktionen konnte die Bildung von 1,1'-Binaphthyl (**188**) beobachtet werden (GC-Kontrolle). Ferner wurde in weiterführenden Versuchen eine geteilte Zelle verwendet. Es wurde eine Platin-Anode bei einer Stromdichte von  $2 \text{ mA/cm}^2$  und einer Ladungsmenge von 3 F eingesetzt. Während des Versuches stieg die Klemmspannung auf  $>70 \text{ V}$  an, sodass dieser nach der Applikation von 1.5 F abgebrochen werden musste. Die Bildung des gewünschten Acetamids **186** wurde jedoch auch hier nicht beobachtet.

Da in der Literatur vielfach über die anodische Einführung der Acetamidgruppe in benzylicher Position berichtet wurde, wurde 1-Methylnaphthalin (**192**) als Modell-Substrat eingesetzt. Jedoch führte die anodische Umsetzung von 1-Methylnaphthalin (**192**) in einer ungeteilten Zelle an Platin als Elektrodenmaterial nicht zum erwarteten Acetamid **193** (Schema 60).



Schema 60: Versuchte anodische Acetamidierung von 1-Methylnaphthalin (**192**); Anode: Platin; Kathode: Graphit;  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $7.5 \text{ mmol}$  1-Methylnaphthalin (**192**); Stromdichte:  $5 \text{ mA/cm}^2$ ; Ladungsmenge: 3 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Anstelle des erwarteten Acetamids wurde die Bildung von 4,4'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (**194**) beobachtet. Der Reaktionsmechanismus zur anodischen Bildung des Dimers **194** verläuft analog zu dem unter Schema 59 dargestellten Mechanismus. Das Dimer **194** konnte in einer Ausbeute von 14% isoliert werden (Schema 61).



Schema 61: Anodische Acetamidierung von 1-Methylnaphthalin (**192**); Anode: Platin; Kathode: Graphit;  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $7.5 \text{ mmol}$  1-Methylnaphthalin (**192**); Stromdichte:  $5 \text{ mA/cm}^2$ ; Ladungsmenge: 3 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Bislang konnte die elektrochemische Einführung einer Acetamidfunktionalität in Naphthalin (**56**) bzw. 1-Methylnaphthalin (**192**) nicht realisiert werden. Stattdessen wurden die Dimere **188** und **194** beobachtet. Diese können durch weitere Oxidationssequenzen zu oligomeren bzw. polymeren Produkten reagieren. Die anodische C,H-Funktionalisierung von Naphthalin (**56**) ist, auch bei Verwendung anderer Nukleophile wie beispielsweise Pyridin, durch die hohe Polymerisationstendenz

dieses Substrates **56** bislang limitiert. Im Folgenden sollte daher *m*-Xylol (**134**) als Substrat für die anodische Acetamidierung der benzylichen Positionen evaluiert werden.

### 3.4.3 Anodische Acetamidierung von *m*-Xylol

In Analogie zu der oben beschriebenen Vorgehensweise wurden zu Beginn der Untersuchungen zur anodischen Acetamidierung von *m*-Xylol (**134**) CV-Messungen durchgeführt. Als Arbeitselektroden wurden Bor-dotierter Diamant, Glaskohlenstoff und Platin eingesetzt. *m*-Xylol (**134**) weist bei allen drei verwendeten Elektrodenmaterialien mit 1.7 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> ein um 400 mV höheres, irreversibles Peakpotential im Vergleich zu Naphthalin (**56**) auf (vgl. Kapitel 3.3.1). Da die Oxidation von *m*-Xylol (**134**) irreversibel ist, sollte die Durchführung der präparativen Elektrolysen in einer ungeteilten Zelle möglich sein. Bei der Verwendung von Platin als Arbeitselektrode wird ein irreversibler Peak bei -1.6 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> bei der Vermessung des reinen Elektrolyten beobachtet (vgl. Kapitel 3.4.2). Dies ist vermutlich auf eine geringe elektroaktive Verunreinigung des Elektrolyten zurückzuführen (Abbildung 35).

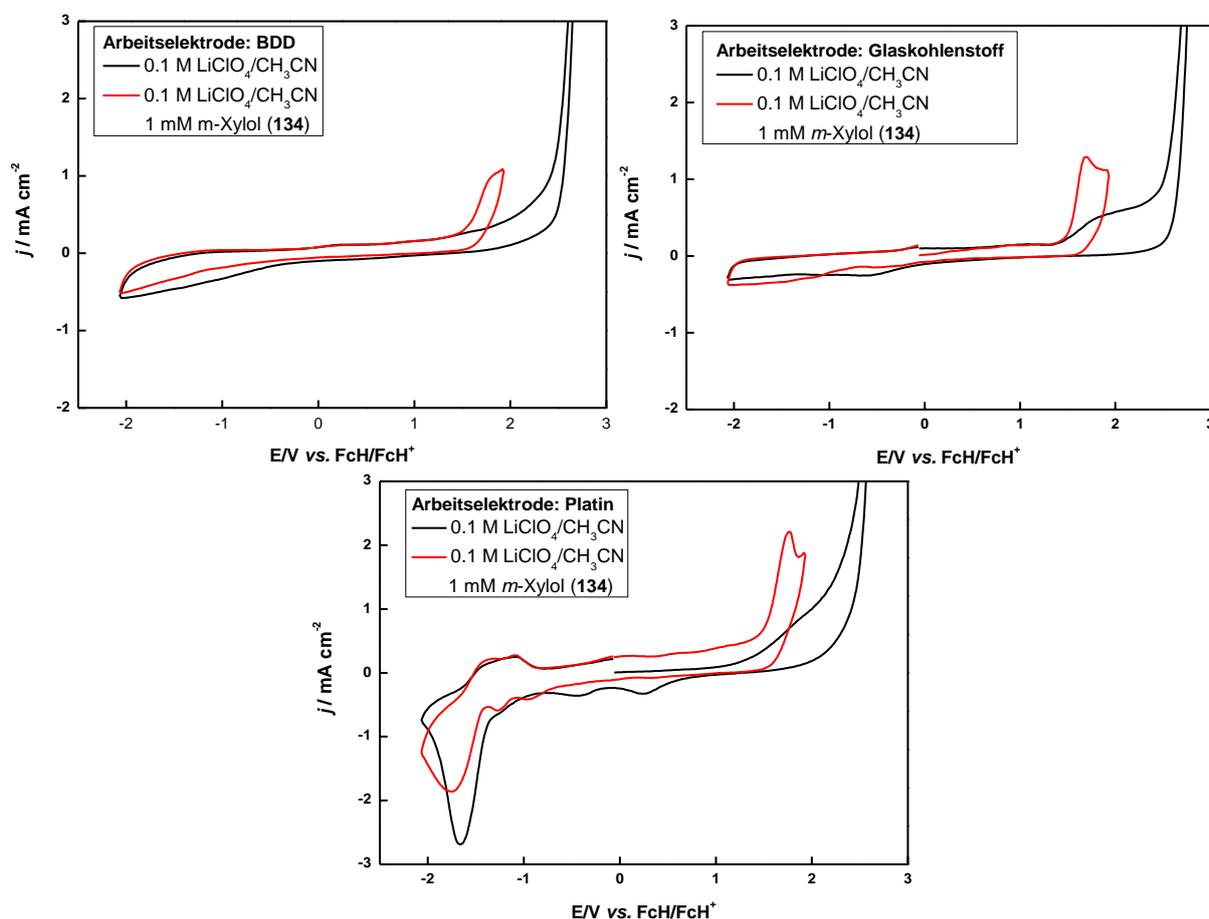


Abbildung 35: rote Linien: Cyclovoltammogramme von  $10^{-3}$  M *m*-Xylol (**134**) in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; schwarze Linien: Cyclovoltammogramme von 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Arbeitselektroden: BDD (oben links), Glaskohlenstoff (oben rechts), Platin (unten); Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 100 mV/s.

Im Anschluss an die CV-Studien wurden die Acetamide **162** und **153** auf klassischem Weg durch eine Umsetzung der entsprechenden Benzylamine mit Essigsäureanhydrid als Referenzsubstanzen für GC- sowie NMR-Analysen synthetisiert (Abbildung 36).

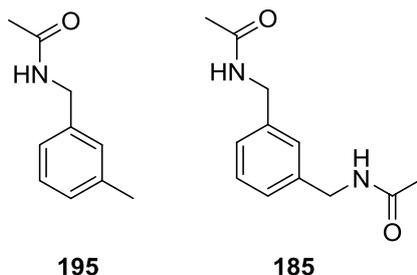
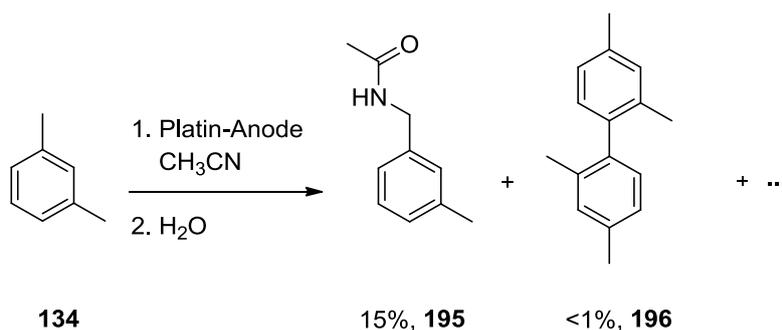


Abbildung 36: *N*-(3-Methylbenzyl)acetamid (**195**) und 1,3-Di(acetamidomethyl)benzol **185**.

Die anodische Synthese von *N*-(3-Methylbenzyl)acetamid (**195**) ausgehend von *m*-Xylol (**134**) als Ausgangssubstanz ist in der Literatur eingehend beschrieben worden (vgl. Kapitel 3.4.1). Hierbei wurde jedoch unter potentiostatischen Bedingungen gearbeitet. In den folgenden Untersuchungen wurde vorerst versucht *N*-(3-Methylbenzyl)acetamid (**195**) unter galvanostatischen Bedingungen in einer ungeteilten Zelle an verschiedenen Anodenmaterialien (Platin, Glaskohlenstoff, Graphit, BDD) zu erhalten. Es wurde jeweils eine Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Ladungsmenge von 2.5 F appliziert. Die Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsmischungen erfolgte analog zu dem unter Kapitel 3.4.2 beschriebenen Protokoll. Die Bildung des Acetamids **195** wurde gemäß gaschromatographischen Analysen unter Verwendung von Graphit, Bor-dotiertem Diamant und Platin als Anodenmaterial beobachtet. An Glaskohlenstoff-Anoden wurde das Acetamid **195** laut GC nicht erhalten. An allen Anodenmaterialien entstand außerdem das Dimer **196** (GC-Kontrolle). Die Bildung des Dimers **196** lässt sich durch den nukleophilen Angriff von *m*-Xylol (**134**) auf ein anodisch erzeugtes *m*-Xylol Radikal-Kation erklären. Die Bildung von dimeren Reaktionsprodukten wurde schon im Fall von Naphthalin (**56**) und 1-Methylnaphthalin (**192**) beobachtet (vgl. Kapitel 3.4.2). Im Fall der Elektrolyse an einer Platin-Anode wurde das gewünschte einfache Acetamid **195** bislang in einer Ausbeute von 15% sowie 2,2',4,4'-Tetramethylbiphenyl (**196**) in einer Ausbeute von <1% isoliert. Die säulenchromatographische Aufreinigung der Reaktionsmischung erwies sich aufgrund des komplexen Produktspektrums als Herausforderung (Schema 62).



Schema 62: Anodische Acetamidierung von *m*-Xylol (**134**); Anode: Platin; Kathode: Graphit; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 9.98 mmol *m*-Xylol (**134**); Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.5 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 30 °C.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Verwendung einer geteilten Elektrolyse-Zelle Einfluss auf die Bildung des Acetamids **195** hat. Gleichzeitig wurde die Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> auf 2 mA/cm<sup>2</sup> reduziert, um die Selektivität zu erhöhen und ungewollte Nebenreaktionen, wie die Bildung des Dimers **196**, zu unterdrücken. Die Elektrolyse wurde an Platin als Anodenmaterial durchgeführt. Die Stromdichte betrug bei diesem Versuch 2 mA/cm<sup>2</sup> und die Ladungsmenge 2.5 F. Es wurde eine isolierte Ausbeute von 17% des Acetamids **195** erhalten. Dies ist vergleichbar mit der Ausbeute, die

in der ungeteilten Zelle erhalten worden war. Aus diesem Grund wurde in allen nachfolgenden Versuchen eine ungeteilte Zelle verwendet.

Mit dem Wissen, dass die einfache C,N-Funktionalisierung der benzylicischen Position von *m*-Xylol (**134**) unter galvanostatischen Bedingungen realisierbar ist, wurde die Ladungsmenge von 2.5 F auf 5 F erhöht, um die zweifache Funktionalisierung zu ermöglichen. Ferner wurde als Anodenmaterial Platin verwendet und eine Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> appliziert. Der, nach Aufarbeitung der Elektrolyse, erhaltene Rückstand der wässrigen Phase wurde mittels ESI-MS analysiert. Hierbei wurde als Hauptsignal eine Masse von  $m/z = 227.16$  detektiert. Dies entspricht der Masse des zweifachen Acetamids **185** plus Li<sup>+</sup> (227.14). Ferner wurden weitere Massensignale erhalten, die dem zweifachen Acetamid **185** zugeordnet werden können (Abbildung 37).

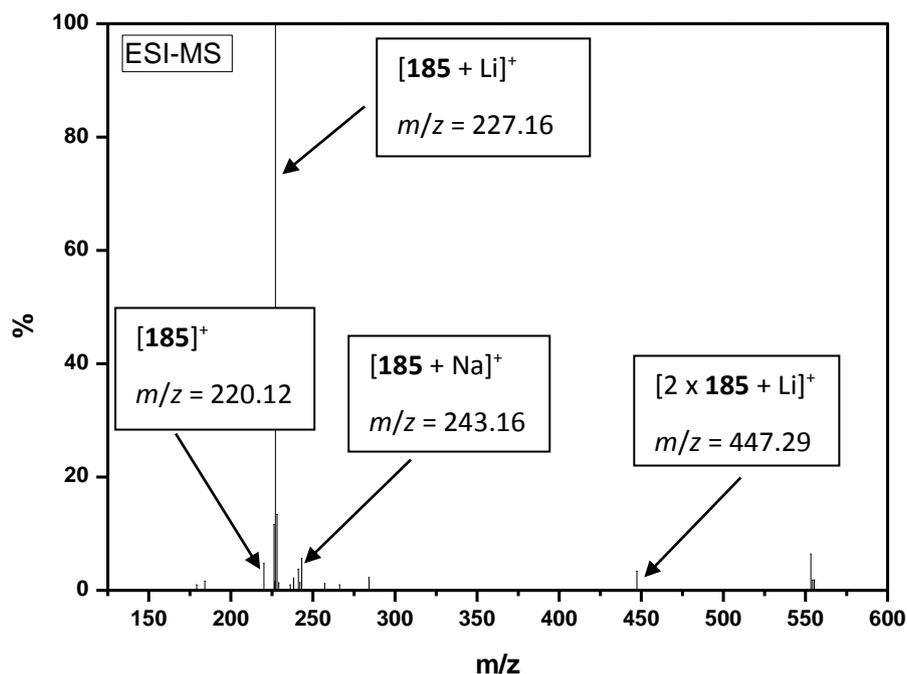


Abbildung 37: ESI-MS Analyse des nach der Elektrolyse erhaltenen Rohproduktes aus der wässrigen Phase; Anode: Platin; Kathode: Graphit; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 10.13 mmol *m*-Xylol (**134**); Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 5 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 30 °C.

Weiterhin wurde ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes der wässrigen Phase in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen. Dieses Spektrum wurde mit dem Spektrum der hergestellten Referenzsubstanz **185** verglichen (Abbildung 38).

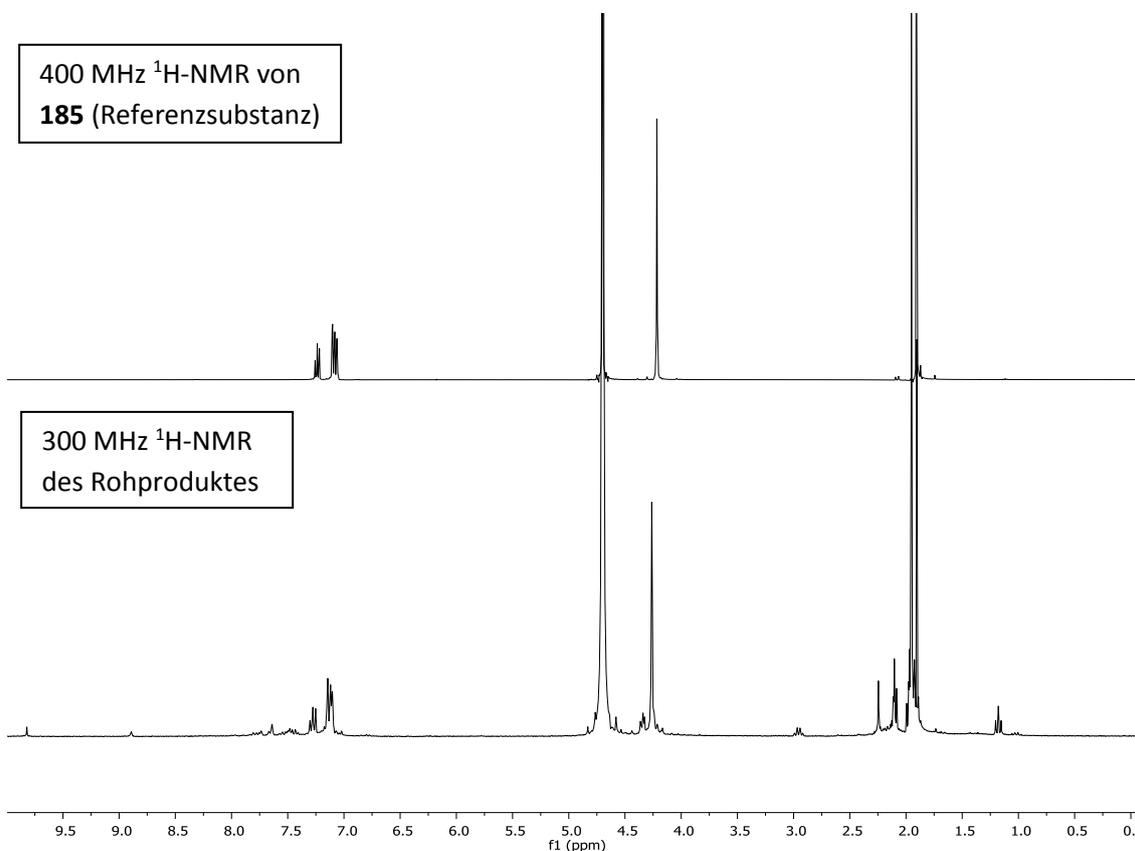
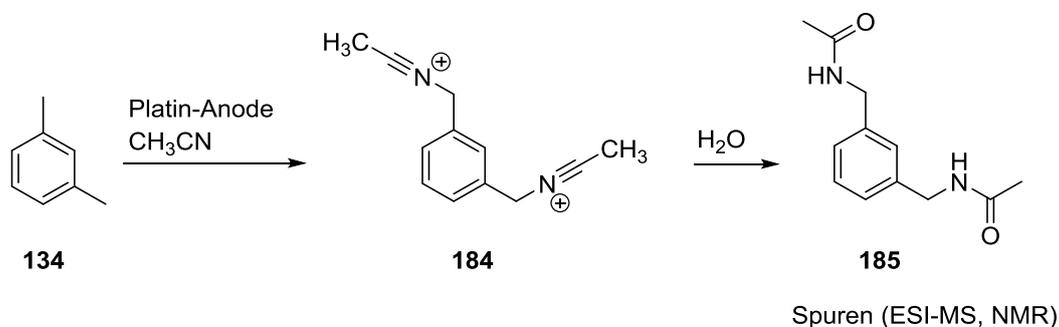


Abbildung 38: Vergleich des 400 MHz Protonen NMR der Referenzsubstanz **185** (oben) und des 300 MHz Protonen NMR des Rückstandes der wässrigen Phase (unten); Lösungsmittel:  $\text{D}_2\text{O}$ .

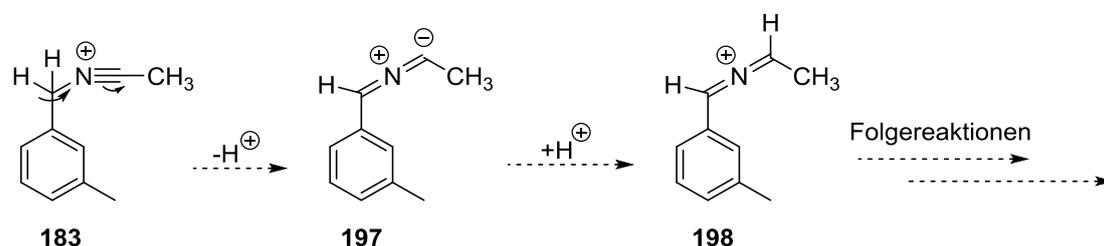
Das Protonen-NMR des Rohproduktes der wässrigen Phase zeigt Signale, die dem Bisacetamid **185** zugeordnet werden können. Es lässt sich die Aussage treffen, dass die gewünschte doppelte Funktionalisierung von *m*-Xylol (**134**) in den benzylicischen Positionen möglicherweise stattgefunden hat. Eine Isolation war bislang jedoch nicht möglich. Vermutlich entsteht das gewünschte Bisacetamid **185** nur in Spuren (Schema 63).



Schema 63: Zweifache Acetamidierung von *m*-Xylol (**134**); Anode: Platin; Kathode: Graphit;  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $10.13 \text{ mmol } m\text{-Xylol (134)}$ ; Stromdichte:  $2 \text{ mA/cm}^2$ ; Ladungsmenge:  $5 \text{ F}$ ; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Eine vorstellbare, die Ausbeute des gewünschten Bisacetamids **185** limitierende, Nebenreaktion könnte die Folgende sein: Es kann zu einer Deprotonierung des Nitriliumsalszes **183** in benzylicher

Position kommen wodurch das Intermediat **197** erhalten wird. Dieses kann durch eine erneute Protonierung in das Kation **198** überführt werden, das multiple Folgereaktionen eingehen kann (Schema 64).

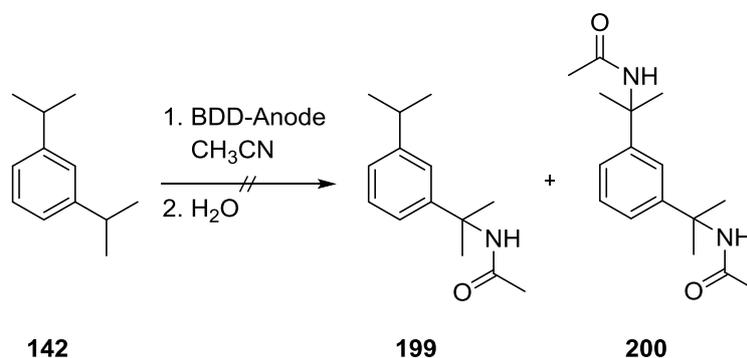


Schema 64: Mögliche Nebenreaktion der anodischen Acetamidierung von *m*-Xylol (**134**).

Um diesen möglichen Reaktionsweg zu unterdrücken wurde 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) als weiteres Substrat für die direkte, doppelte anodische Acetamidierung in benzyllischer Position verwendet. Das Acetamid **200** könnte nach erfolgreicher Bildung basisch oder sauer in das entsprechende Diamin überführt werden, welches ein wichtiges Zwischenprodukt für die Synthese von 1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol (**73**) ist (vgl. Kapitel 1.4).

### 3.4.4 Anodische Acetamidierung von 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol, Mesitylen und Hexamethylbenzol

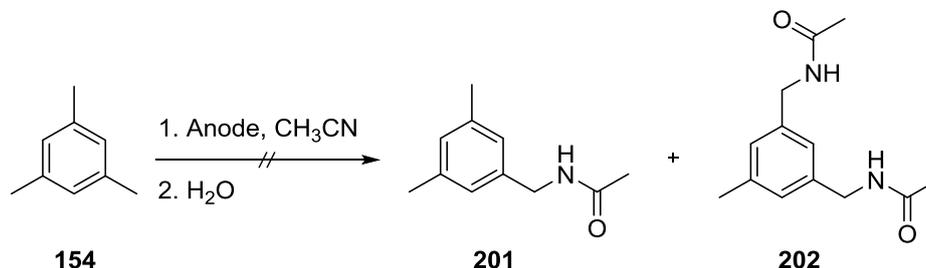
1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) wurde analog zu den Versuchen zur doppelten elektrochemischen Acetamidierung von *m*-Xylol (**134**) anodisch in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei einer Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 5 F bei 30 °C umgesetzt. Als Anodenmaterial kam Bor-dotierter Diamant zum Einsatz. Eine GC/MS-Analyse des Rückstandes der organischen Phase, der nach der Aufarbeitung erhalten wurde, zeigte weder die Bildung des einfachen Acetamids **199** noch die Bildung des Bisacetamids **200**. Laut GC-Analyse und Dünnschichtchromatographie wurde ein sehr komplexes Produktgemisch erhalten. Eine ESI-MS Analyse des Rückstandes der wässrigen Phase lieferte ebenfalls keine Hinweise auf eine Bildung der gewünschten Acetamide **199** und **200** (Schema 65).



Schema 65: Versuchte zweifache anodische Acetamidierung von 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**) in benzyllischer Position; 6.2 mmol 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**142**); Anode: BDD; Kathode: Graphit; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 5 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 30 °C.

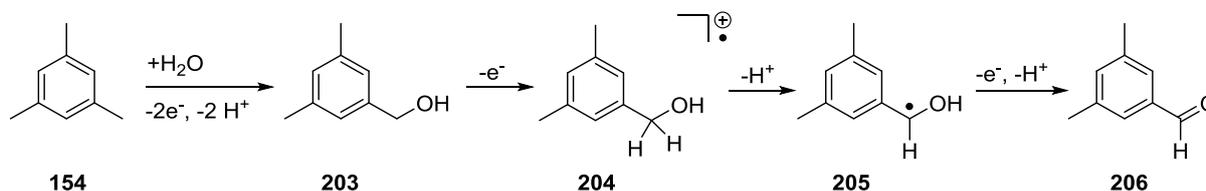
Weiterhin wurde Mesitylen (**154**) als Modellsubstrat untersucht, da hier die Bildung von Dimeren sowie Oligomeren/ Polymeren, wie sie bei der elektrochemischen Acetamidierung von *m*-Xylol (**134**)

zu beobachten war, durch einen größeren sterischen Anspruch unterdrückt werden sollte. Es wurde eine Versuchsreihe bei einer Stromdichte von  $2 \text{ mA/cm}^2$  und einer Ladungsmenge von  $4 \text{ F}$  an Graphit, Glaskohlenstoff, Platin und BDD durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde jedoch weder *N*-3,5-Dimethylbenzylacetamid (**201**) noch das zweifache Acetamid **202** erhalten (Schema 66).



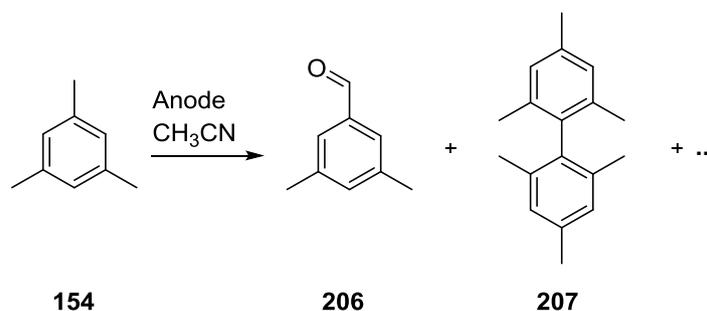
Schema 66: Versuchte doppelte Acetamidierung von Mesitylen (**154**); Anoden: Graphit, Glaskohlenstoff, Platin, BDD; Kathode: Graphit, bei BDD-Anode: Nickelnetz-Kathode;  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $8.5 \text{ mmol}$  Mesitylen (**154**); Stromdichte:  $2 \text{ mA/cm}^2$ ; Ladungsmenge:  $4 \text{ F}$ ; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Anstelle der gewünschten Acetamide **201** und **202** entstand bei allen eingesetzten Elektrodenmaterialien 3,5-Dimethylbenzaldehyd (**206**) und 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl (**207**). Der Aldehyd **206** konnte nach der Elektrolyse unter Verwendung einer Platin-Anode in einer Ausbeute von 9% isoliert werden. Die Bildung von 3,5-Dimethylbenzaldehyd (**206**) lässt sich auf Spuren von Wasser im Elektrolyten zurückführen und verläuft zunächst über die Bildung des entsprechenden Benzylalkohols **203**, welcher bis zum Aldehyd **206** oxidiert wird (Schema 67).<sup>[141]</sup>



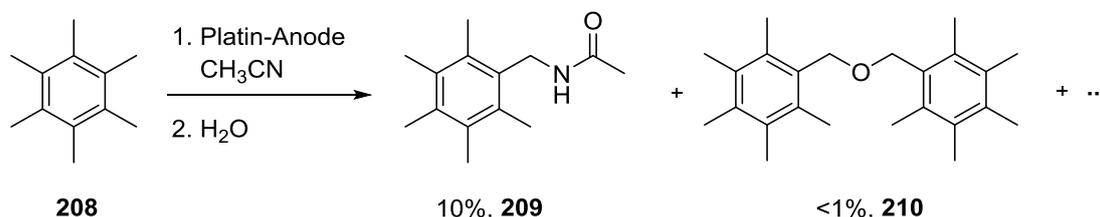
Schema 67: Anodische Bildung des Benzaldehyds **206** in Gegenwart von Wasser.

Das Dimer **207** konnte nach der Elektrolyse unter Verwendung einer BDD-Anode in einer Ausbeute von 5% isoliert werden. Die Bildung des Dimers **207** verläuft über den nukleophilen Angriff von Mesitylen (**154**) auf ein anodisch generiertes Mesitylen Radikal-Kation gefolgt von einer weiteren Ein-Elektronen-Oxidation und Abspaltung von zwei Protonen zur Rearomatisierung (vgl. Schema 59). Weitere Produkte konnten aufgrund der Komplexität der Reaktionsmischung nicht isoliert werden (Schema 68).



Schema 68: Anodische Umsetzung von Mesitylen (**154**); Anoden: Graphit, Glaskohlenstoff, Platin, BDD; Kathoden: Graphit, bei BDD-Anode: Nickelnetz; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 8.5 mmol Mesitylen (**154**); Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 4 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 30 °C.

Ferner wurde Hexamethylbenzol (**208**) als Modells substrat eingesetzt, da bei diesem hochsubstituierten Aren die Bildung von Dimeren, die bislang beobachtet wurde, nicht möglich ist. Die doppelte Acetamidierung von **208** ist außerdem unter potentiostatischen Bedingungen bekannt (vgl. Kapitel 3.4.1). Die elektrochemische Umsetzung von Hexamethylbenzol (**208**) erfolgte unter galvanostatischen Bedingungen in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN bei einer Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 5 F bei 30 °C. Als Anodenmaterial wurde Platin verwendet. Nach erfolgter Aufarbeitung der Reaktion konnten zwei Produkte isoliert und charakterisiert werden. Zum einen wurde das einfache Acetamid **209** in einer Ausbeute von 10% erhalten, zum anderen wurde der Ether **210** in einer Ausbeute von <1% isoliert. Die säulenchromatographische Aufreinigung des komplexen Produktgemisches stellte eine Herausforderung dar (Schema 69).



Schema 69: Anodische Umsetzung von Hexamethylbenzol (**208**) an Platin; Kathode: Graphit; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 6.2 mmol Hexamethylbenzol (**208**); Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 5 F; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 30 °C.

Die Bildung des Ethers **210** lässt sich durch Spuren von Wasser, die im Elektrolyt vorhanden sind erklären. So wird ein anodisch erzeugtes benzylisches Kation von Wasser angegriffen und es entsteht der entsprechende Benzylalkohol. Dieser kann ebenfalls als Nukleophil fungieren und mit einem weiteren benzylicen Kation zum Etherderivat **210** reagieren.

### 3.4.5 Kern- vs. Seitenkettenfunktionalisierung

Die erhaltenen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine Kernfunktionalisierung über die anodische Acetamidierung nicht möglich ist. Bislang wurde nur die Funktionalisierung von benzylicen Positionen beobachtet. Interessanterweise scheint eine anodische Kern- vs. Seitenkettenfunktionalisierung von dem eingesetzten Nukleophil abzuhängen: Acetonitril als Nukleophil liefert ausschließlich Produkte, die in der benzylicen Position funktionalisiert sind wohingegen Pyridin als Nukleophil kernsubstituierte Produkte ergibt. *Kochi* untersuchte die Konkurrenz zwischen Seitenketten- und Kernfunktionalisierung eingehend am Beispiel von Pyridin und 2,6-Lutidin als Nukleophil und *p*-Methoxytoluol als Substrat. Als Oxidationsmittel wurde Fe(phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup> (outer-sphere Elektronentransfer) im Lösungsmittel Acetonitril eingesetzt. 2,6-Lutidin ist

aufgrund des sterischen Anspruchs der beiden Methylgruppen ein wesentlich schlechteres Nukleophil als Pyridin. Die Basenstärke von 2,6-Lutidin ist hingegen größer als die von Pyridin. Somit deprotoniert 2,6-Lutidin das erzeugte *p*-Methoxytoluol Radikal-Kation in der benzyllischen Position und reagiert dann mit dem nach einem zweiten Elektronentransfer entstandenem benzyllischen Carbeniumion ausschließlich zum benzyllsubstituierten Produkt. Pyridin hingegen reagiert als Nukleophil mit dem erzeugten *p*-Methoxytoluol Radikal-Kation bevorzugt zum kernsubstituierten Produkt.<sup>[142]</sup> Auch wenn benzyllische Wasserstoffatome in aromatischen Radikal-Kationen äußerst acide sind, muss die thermodynamische Acidität nicht in der kinetischen Acidität wiedergespiegelt sein.<sup>[143]</sup> Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Kernsubstitution die der konkurrierenden Deprotonierung in benzyllischer Position überschreiten kann. In diesem Fall werden bevorzugt kernfunktionalisierte Produkte gebildet. Werden diese Ergebnisse im hier vorliegenden Fall auf Acetonitril und Pyridin übertragen ist Acetonitril im Vergleich zu Pyridin das wesentlich schwächere Nukleophil und reagiert als Base ( $pK_s -10$  für  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ )<sup>[144]</sup>, wodurch eine Seitenkettensubstitution resultiert. Pyridin hingegen reagiert als sehr gutes Nukleophil zu kernsubstituierten Produkten.

### 3.4.6 Fazit

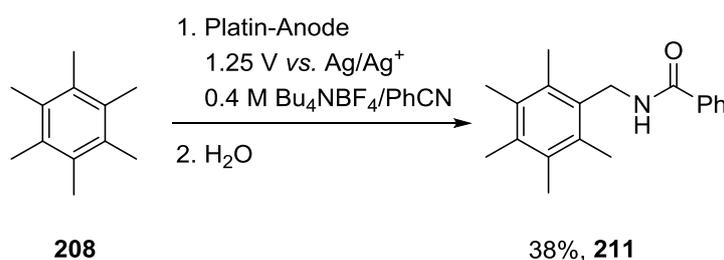
Bislang konnte trotz einer Vielzahl an getesteten Substraten sowie Elektrolyseparametern keine Bisacetamide erhalten werden, gleichwohl bei *m*-Xylol (**134**) als Edukt erste Hinweise (ESI-MS, NMR-Spektroskopie) auf eine erfolgreiche Bildung erhalten wurden. Im Fall von *m*-Xylol (**134**) und Hexamethylbenzol (**208**) als Substrat wurden *N*-(3-Methylbenzyl)acetamid (**195**) und *N*-Pentamethylbenzylacetamid (**209**) in einer Ausbeute von 15% bzw. 10% erhalten. Eine Limitierung der anodischen Acetamidierung unter galvanostatischen Bedingungen stellt die geringe Nukleophilie von Acetonitril und daraus resultierend die Bildung von Dimeren dar, die in den meisten Reaktionen beobachtet wurden.<sup>[117,118,145]</sup> Durch die Überoxidation dieser Dimere kommt es zur Bildung von höhermolekularen Aggregaten. Eine weitere Herausforderung lag in der Aufreinigung der erhaltenen, teils äußerst komplexen, Produktmischungen.

## 3.5 Anodische Benzamidierung zum C,N-Bindungsaufbau

### 3.5.1 Einleitung

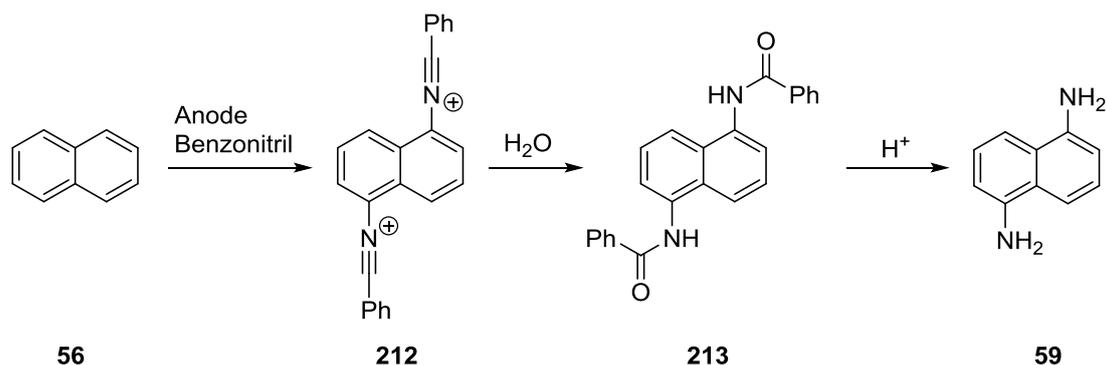
Da die doppelte anodische Acetamidierung des aromatischen Kerns von Naphthalin (**56**) sowie der beiden benzylichen Positionen von *m*-Xylol (**134**) bislang nicht realisiert werden konnte, sollte neben Acetonitril, Benzotrinitril als Stickstoffquelle sowie Nukleophil eingesetzt werden.<sup>[146]</sup> Die klassische Ritter-Reaktion ist ebenfalls mit Benzotrinitril als Nitrilkomponente bekannt.<sup>[125]</sup> Aufgrund der Elektronendonoreigenschaften des Benzolringes sollte Benzotrinitril nukleophiler sein als Acetonitril. Hierdurch sollten anodisch erzeugte, aromatische Radikal-Kationen effektiver durch die Bildung der entsprechenden Nitrilium-Salze abgefangen werden und die Bildung von Dimeren sowie höhermolekularen Aggregaten verhindert werden. Zudem sollte durch eine höhere Nukleophilie von Benzotrinitril die Kernfunktionalisierung favorisiert sein (vgl. Kapitel 0).

*Pekel* berichtete im Jahr 1980 über die elektrochemische Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) unter potentiostatischen Bedingungen im Elektrolytensystem 0.4 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PhCN an einer Platin-Anode. *N*-Pentamethylbenzylbenzamid (**211**) wurde in einer Ausbeute von 38% erhalten. Dies ist nach aktuellem Kenntnisstand die einzige in der Literatur beschriebene anodische Benzamidierung (Schema 70).<sup>[147]</sup>



Schema 70: Anodische Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) nach *Pekel*.<sup>[147]</sup>

Die anodische Synthese von Benzamiden lässt, analog zur anodischen Acetamidierung, eine direkte C,H-Funktionalisierung unter Bildung einer C,N-Bindung zu. Da Benzamide sauer in die entsprechenden freien Amine überführt werden können,<sup>[138,139]</sup> könnte eine anodische Benzamidierung einen neuen Zugang zu Anilinderivaten bzw. Diaminderivaten ermöglichen. Naphthalin (**56**) sollte über eine solche anodische Benzamidierung aufgrund sterischer und elektrostatischer Faktoren selektiv in 1,5-Position funktionalisiert werden (vgl. Kapitel 3.2). Das hierdurch erhaltene Benzamid **213** könnte anschließend in das technisch bedeutsame Diamin **59** überführt werden (Schema 71).



Schema 71: Möglicher Zugang zu 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) über die elektrochemische Synthese des Benzamids **213**.

Eine derartige direkte elektrochemische Syntheseroute unter Verwendung von Benzonitril als Lösungsmittel sowie Reagenz besitzt große wirtschaftliche Vorteile. Die folgenden Elektrolysen wurden wie im Fall der Versuche zur anodischen Acetamidierung unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt.

### 3.5.2 Anodische Benzamidierung von Naphthalin

CV-Messungen zu Beginn der Untersuchungen zur anodischen Benzamidierung von Naphthalin (**56**) zeigten, dass der verwendete Elektrolyt 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$  bei ca. 1.9 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  an Platin, BDD und Glaskohlenstoff oxidativ zersetzt wird. Verglichen mit dem Elektrolytsystem 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , welches für die anodischen Acetamidierungsversuche eingesetzt wurde, ist das Potentialfenster im positiven Bereich um ca. 300 mV geringer (vgl. Kapitel 0). Dies lässt sich auf eine höhere Elektronendichte von Benzonitril im Vergleich zu Acetonitril zurückführen. Bei allen CV-Messungen wurden bei der Vermessung des reinen Elektrolyten  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$  irreversible Reduktionspeaks erhalten, die auf minimale elektroaktive Verunreinigungen des Elektrolyten schließen lassen. Naphthalin (**56**) als Substrat weist bei 1.56 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  an Platin, bei 1.60 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  an Glaskohlenstoff und bei 1.82 V vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  an BDD einen irreversiblen Oxidationspeak auf, sodass sich die Nutzung einer ungeteilten Zelle anbietet. Die Peakpotentiale von Naphthalin liegen im Elektrolyt 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$  bei deutlich positiveren Werten als in den anderen untersuchten Elektrolytsystemen (vgl. Kapitel 3.2.2 und 3.4.2). Dies ist vermutlich auf eine kinetische Hemmung des heterogenen Elektronentransfers im hier verwendeten Elektrolyten zurückzuführen. Die Oxidation von Naphthalin findet bei allen untersuchten Elektrodenmaterialien im Potentialfenster des Elektrolyten 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$  statt (Abbildung 39).

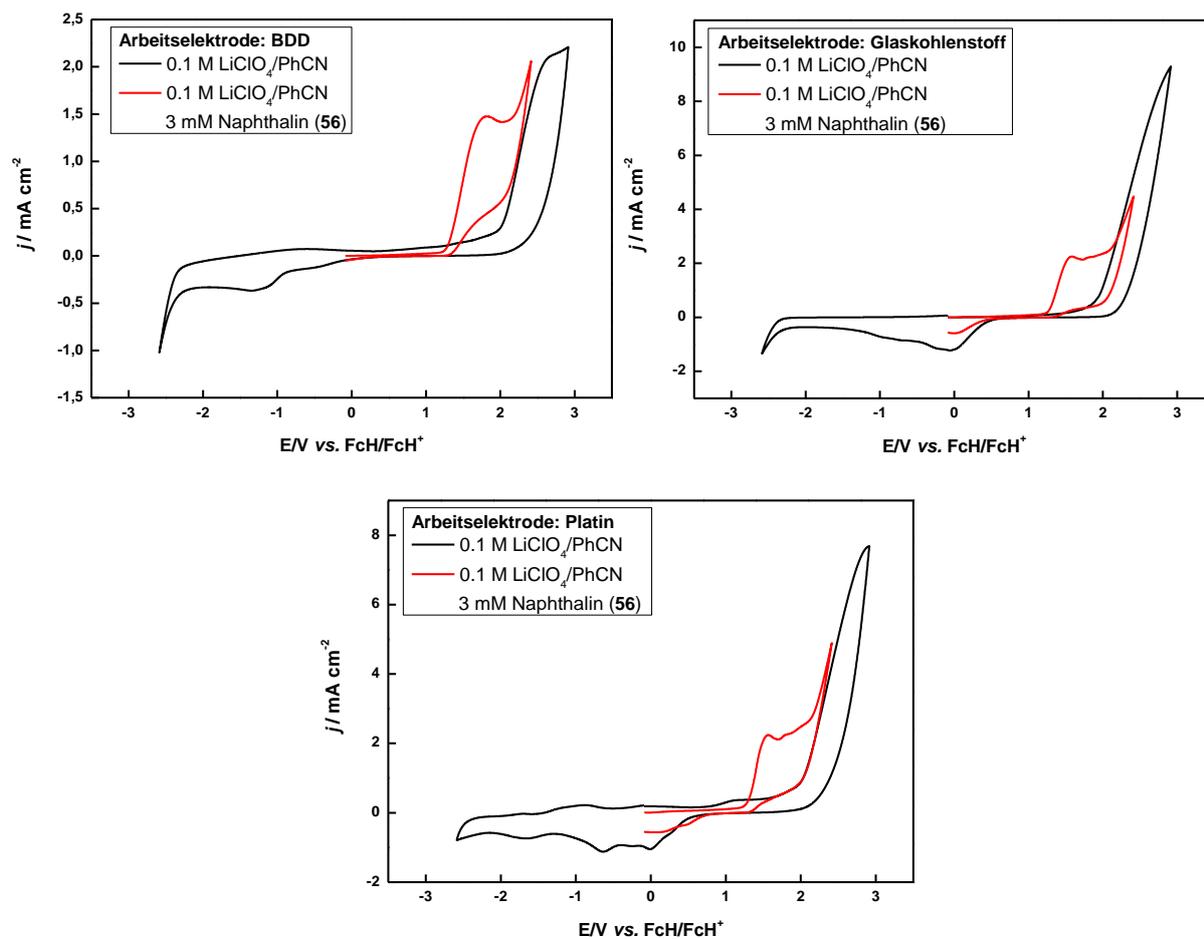


Abbildung 39: rote Linien: Cyclovoltammogramme von 3 mM Naphthalin (**56**) in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN; schwarze Linien: Cyclovoltammogramme von 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN; Arbeitselektroden: BDD (oben links), Glaskohlenstoff (oben rechts), Platin (unten); Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 100 mV/s.

Im Anschluss an die CV-Studien wurden die beiden Benzamide **214** und **213** ausgehend von den entsprechenden Aminen **96** und **59** durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Triethylamin synthetisiert, um eine zuverlässige Identifikation dieser gewünschten Elektrolyseprodukte **214** und **213** mittels GC, GC/MS, DC und NMR-Spektroskopie zu gewährleisten (Abbildung 40).<sup>[148]</sup>

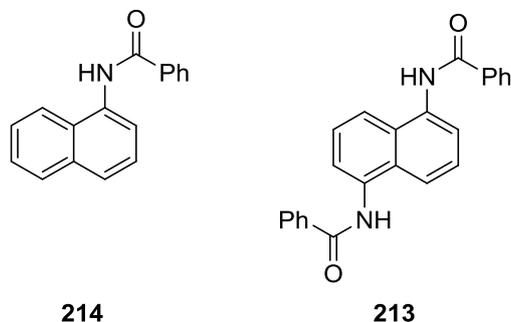
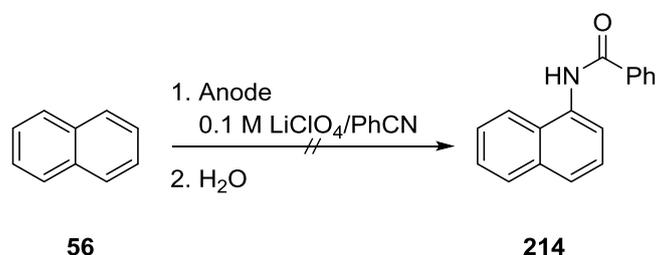


Abbildung 40: 1-Benzamidonaphthalin (**214**) und 1,5-Di(benzamido)naphthalin (**213**).

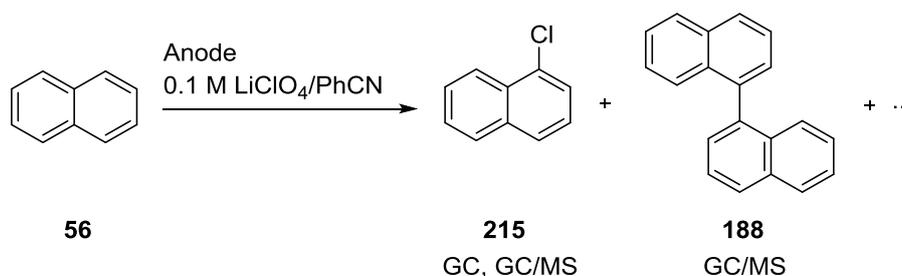
Zunächst wurde die einfache anodische Benzamidierung von Naphthalin (**56**) im Elektrolytssystem 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN evaluiert. Es wurde unter galvanostatischen Bedingungen in einer ungeteilten Becherglaszelle gearbeitet. Es wurde das gleiche Aufarbeitungsprotokoll wie bei den Versuchen zur

anodischen Acetamidierung verwendet. Zur anodischen Benzamidierung von Naphthalin (**56**) wurden Platin, BDD, isostatischer Graphit und Glaskohlenstoff als Anodenmaterialien bei einer Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 2.5 F eingesetzt. Bislang konnte das gewünschte einfache Benzamid **214** unter den verwendeten Elektrolyseparametern jedoch nicht erhalten werden (Schema 72).



Schema 72: Versuchte einfache anodische Benzamidierung von Naphthalin (**56**); 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN; 2.4 mmol Naphthalin (**56**); Anoden: isostatischer Graphit, BDD, Platin, Glaskohlenstoff; Kathode: isostatischer Graphit; Ladungsmenge: 2.5 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 20 °C.

Neben Lithiumperchlorat als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat verwendet. Die Elektrolyse in 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PhCN an einer Platin-Anode unter Applikation von 5 mA/cm<sup>2</sup> und 2.5 F lieferte ebenfalls nicht das einfache Benzamid **214**. Anstelle des einfachen Benzamids **214** wurde bei den Elektrolysen mit Lithiumperchlorat als Leitsalz 1-Chlornaphthalin (**215**) gemäß GC (Vergleich der Retentionszeiten mit einer authentischen Referenzprobe) erhalten. Eine Isolation von 1-Chlornaphthalin (**215**) aus der komplexen Reaktionsmischung war jedoch nicht möglich. Die Bildung von 1-Chlornaphthalin (**215**) lässt sich vermutlich auf eine elektrochemische Zersetzung des Leitsalzes Lithiumperchlorat zurückführen. Teilweise wurde bei den Versuchen 1,1'-Binaphthyl (**188**) beobachtet (GC/MS-Kontrolle). Das Dimer **188** wurde bereits bei den Versuchen zur anodischen Acetamidierung von Naphthalin (**56**) erhalten (vgl. Kapitel 3.4.2, Schema 73).



Schema 73: Produktspektrum der anodischen Umsetzung von Naphthalin (**56**) im Elektrolytssystem 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN.

Als nächstes wurde der Einfluss einer geteilten Zelle auf die gewünschte Umsetzung untersucht. Als Anodenmaterial wurde Platin im Elektrolytssystem 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN eingesetzt. Es wurde eine Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> und eine Ladungsmenge von 2.5 F appliziert. Bedingt durch den großen Abstand der Elektroden, sowie den Separator lag die Klemmspannung zu Beginn der Elektrolyse bereits bei 73 V. Das Arbeiten unter galvanostatischen Bedingungen war somit nicht möglich. Die Elektrolyse musste nach 1.55 F abgebrochen werden und auch hier wurde das einfache Benzamid **214** nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung nicht erhalten.

Bislang konnte die anodische, einfache Benzamidierung von Naphthalin (**56**) unter Variation des Anodenmaterials und des Zelldesigns nicht realisiert werden.

### 3.5.3 Anodische Benzamidierung von *m*-Xylol

Da eine anodische Umsetzung von Naphthalin (**56**) zu dem entsprechenden einfachen Benzamid **214** bislang nicht möglich war, wurde in einem nächsten Schritt *m*-Xylol (**134**) als Substrat für die anodische Benzamidierung untersucht. In diesem Fall wurde die zweifache Benzamidierung in den benzylicischen Positionen angestrebt (vgl. Kapitel 3.4.1). In Analogie zu dem Vorgehen bei Naphthalin (**56**) als Substrat wurden zunächst CV-Messungen durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Oxidation von *m*-Xylol (**134**) im Potentialfenster des verwendeten Elektrolyten 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN stattfindet. Als Arbeitselektroden wurden Platin, BDD und Glaskohlenstoff eingesetzt. Die Oxidation von *m*-Xylol (**134**) tritt bei allen drei verwendeten Elektrodenmaterialien nahe der oxidativen Zersetzung des Elektrolyten auf, sodass diese nur als „Schulter“ beobachtet wird. An BDD und Platin findet die irreversible Oxidation von *m*-Xylol (**134**) bei 1.89 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> und an Glaskohlenstoff bei ca. 1.91 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> statt (Abbildung 41). Die Peakpotentiale von *m*-Xylol liegen bei deutlich positiveren Werten als dies bei CV-Messungen in anderen Elektrolytsystemen der Fall ist (vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.4.3). Dies lässt sich durch eine kinetische Hemmung des heterogenen Elektronentransfers im verwendeten Elektrolytsystem LiClO<sub>4</sub>/PhCN erklären (Abbildung 41).

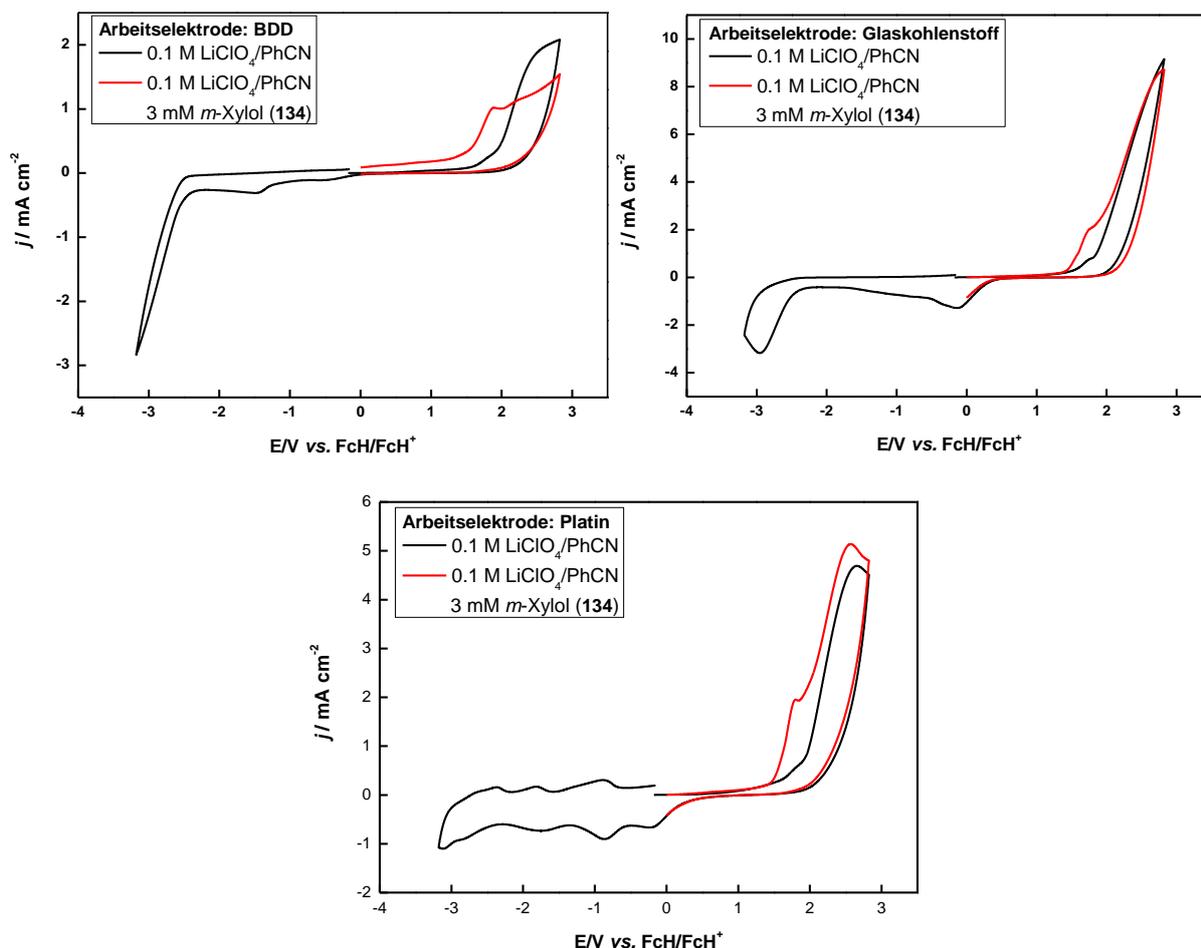


Abbildung 41: rote Linien: Cyclovoltammogramme von 3 mM *m*-Xylol (**134**) in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN; schwarze Linien: Cyclovoltammogramme von 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN; Arbeitselektroden: BDD (oben links), Glaskohlenstoff (oben rechts), Platin (unten); Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 100 mV/s.

Auch hier wurde aufgrund der Irreversibilität der Oxidation von *m*-Xylol (**134**) für die folgenden präparativ durchgeführten Experimente eine ungeteilte Becherglaszelle verwendet. Des Weiteren

wurden die Benzamide **216** und **217** durch Reaktion der jeweiligen Amine mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin bzw. Triethylamin als Referenzverbindungen dargestellt (Abbildung 42).

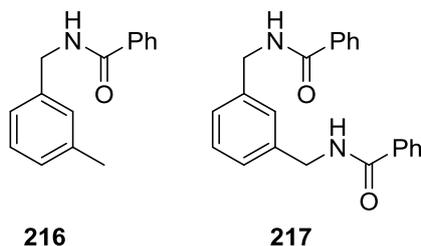
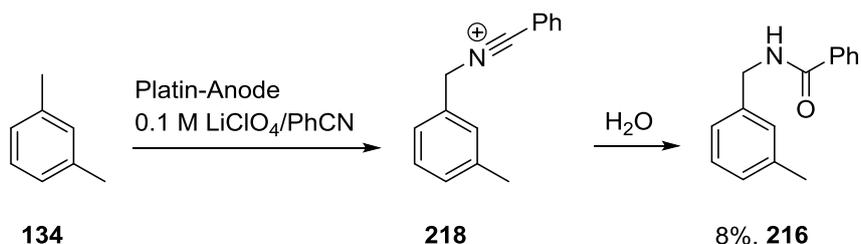


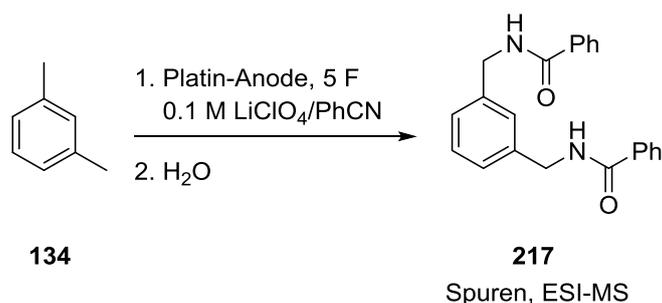
Abbildung 42: N-(3-Methylbenzyl)benzamid (**216**) und 1,3-Di(benzamidomethyl)benzol (**217**).

Wie im Fall von Naphthalin (**56**) als Substrat wurde auch bei *m*-Xylol (**134**) zuerst die einfache anodische Benzamidierung angestrebt. In einem ersten Experiment wurde eine Platin-Anode im Elektrolytssystem 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN verwendet. Es wurde eine Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> und eine Ladungsmenge von 2.5 F appliziert. Tatsächlich konnte unter diesen Elektrolysebedingungen nach erfolgter Aufarbeitung der Reaktionsmischung das gewünschte Benzamid **216** in einer Ausbeute von 8% isoliert werden (Schema 74).



Schema 74: Direkte, einfache, anodische Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) in benzylicher Position; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN; 2.4 mmol *m*-Xylol (**134**); Anode: Platin; Kathode: isostatischer Graphit; Ladungsmenge: 2.5 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 20 °C.

Analog zur anodischen Acetamidierung von *m*-Xylol (**134**, vgl. Kapitel 3.4.3), erfolgte der nukleophile Angriff von Benzonitril in der benzylichen Position. Nachdem die einfache anodische Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) in benzylicher Position erfolgreich gezeigt werden konnte, wurde die zweifache Benzamidierung beabsichtigt. Hierzu wurde die Ladungsmenge von 2.5 F auf 5 F erhöht. Die Elektrolyse wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der erfolgreich gezeigten einfachen anodischen Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) durchgeführt. Nach der Aufarbeitung der Elektrolyse deutete eine ESI-MS Messung auf die Bildung des gewünschten Benzamids **217** hin. Es wurden zwei Signale bei einer Masse von  $m/z = 367.14$  und  $m/z = 383.13$  beobachtet. Dies entspricht der Masse des doppelten Benzamids **217** plus Na<sup>+</sup> (367.14) und K<sup>+</sup> (383.12). Bislang konnte das Benzamid **217** jedoch nicht isoliert werden (Schema 75).



Schema 75: Versuch der zweifachen, direkten, doppelten, anodischen Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) in den benzylichen Positionen; 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN; 2.4 mmol *m*-Xylol (**134**); Anode: Platin; Kathode: isostatischer Graphit; Ladungsmenge: 5 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 20 °C.

Laut GC und GC/MS wurde in dieser Reaktion zudem das einfache Benzamid **216** gebildet. Das während der Elektrolyse gebildete Nitrilium-Derivat **218** wird aufgrund der elektronenziehenden positiven Ladung ein höheres Oxidationspotential als *m*-Xylol (**134**) besitzen, dessen Oxidationspotential mit ca. 1.91 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> bereits im Bereich der anodischen Zersetzung des Elektrolyten LiClO<sub>4</sub>/PhCN liegt. Es ist davon auszugehen, dass eine weitere Oxidation des zunächst gebildeten Nitrilium-Intermediates **218** nicht effektiv innerhalb des Potentialfensters des verwendeten Elektrolyten 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN stattfindet. Hierdurch kann die Ausbeute des doppelten Benzamids **217** vermutlich nicht signifikant gesteigert werden.

Aus diesem Grund wurde die doppelte anodische Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) nicht weiterverfolgt, sondern Hexamethylbenzol (**174**) als Modellsubstrat für weitere Versuche verwendet.

### 3.5.4 Anodische Benzamidierung von Hexamethylbenzol

Das Oxidationspotential von Hexamethylbenzol (**208**) sollte aufgrund der höheren Elektronendichte durch die Methylsubstituenten deutlich geringer sein als das von *m*-Xylol (**134**). Zudem wurde über die einfache anodische Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) an einer Platin-Anode unter potentiostatischen Bedingungen in der Literatur berichtet (vgl. Kapitel 3.5.1). Zunächst durchgeführte CV-Messungen an Platin als Arbeitselektrode im Elektrolytsystem 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/PhCN zeigen, dass Hexamethylbenzol (**208**) zwei irreversible Oxidationspeaks bei 1.33 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> und 1.54 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup> aufweist (Abbildung 43).

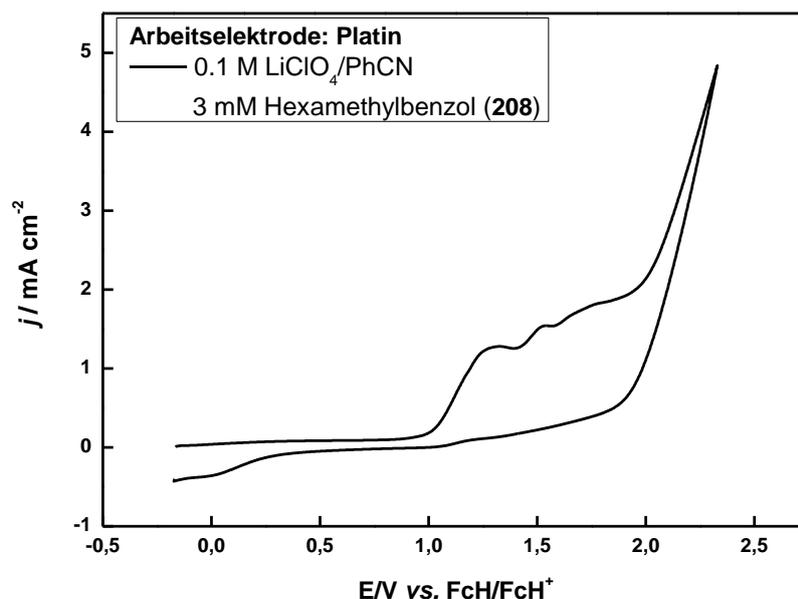
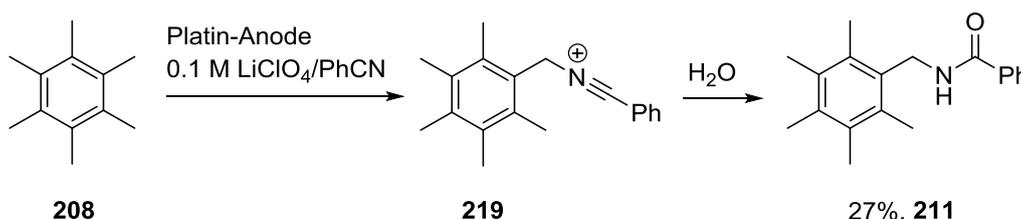


Abbildung 43: Cyclovoltammogramm von 3 mM Hexamethylbenzol (**208**) in 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$ ; Arbeitselektrode: Platin; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ; Scanrate: 100 mV/s.

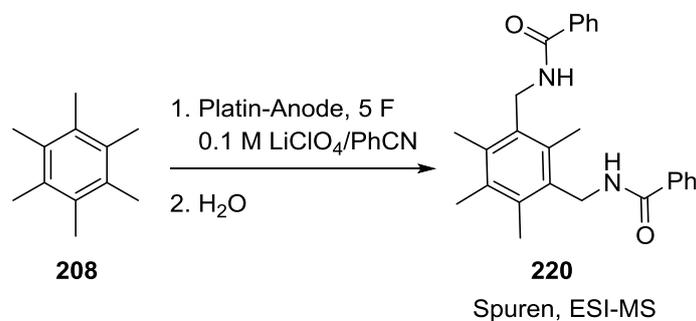
Das Oxidationspotential von Hexamethylbenzol (**208**) ist somit deutlich niedriger (ca. 570 mV) als das Oxidationspotential von *m*-Xylol (**134**). Da die Oxidation von Hexamethylbenzol (**208**) irreversibel ist wurden die präparativen Elektrolysen im Folgenden in ungeteilten Zellen durchgeführt. Vorerst wurde die einfache anodische Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) beabsichtigt. Hierzu wurde unter Verwendung einer Platin-Anode eine Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> und eine Ladungsmenge von 2.5 F appliziert. Als Elektrolytsystem wurde eine 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$ -Lösung eingesetzt. Nach Anwendung dieser Elektrolyseparameter war es möglich *N*-Pentamethylbenzylbenzamid (**211**) in einer Ausbeute von 27% zu isolieren (Schema 76).



Schema 76: Direkte, einfache, anodische Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) in benzylicher Position; 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$ ; 2.4 mmol Hexamethylbenzol (**208**); Anode: Platin; Kathode: isostatischer Graphit; Ladungsmenge: 2.5 F; Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 20 °C.

Unter sonst gleichen Bedingungen wurden im Fall von *m*-Xylol (**134**) als Substrat nur 8% des entsprechenden einfachen Benzamids **216** erhalten. Dies legt nahe, dass die Oxidation von *m*-Xylol (**110**) aufgrund des hohen Oxidationspotentials mit der anodischen Zersetzung des Elektrolyten konkurriert. Nachdem die einfache elektrochemische Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) unter galvanostatischen Bedingungen erfolgreich gezeigt werden konnte, wurde die Ladungsmenge von 2.5 F auf 5 F verdoppelt, um zwei Benzamidogruppen in die benzylichen Positionen von Hexamethylbenzol (**208**) einzuführen. Nach Aufarbeitung der Elektrolyse wurde die Bildung des einfachen Benzamids **211** gemäß GC und GC/MS nachgewiesen. ESI-MS Untersuchungen gaben erste Hinweise auf die Bildung des zweifachen Benzamids **220**. Es wurden zwei Signale mit den

Massen  $m/z = 423.22$  und  $m/z = 439.20$  erhalten. Dies entspricht der Masse des Benzamids **220** plus  $\text{Na}^+$  (423.20) und plus  $\text{K}^+$  (439.18). Trotz mehrfach durchgeführter Versuche und chromatographischen Trennungsgängen war es bislang nicht möglich, das gewünschte zweifache Benzamid **220** zu isolieren. Es wurden jeweils komplexe Produktgemische erhalten (Schema 77).



Schema 77: Versuch der zweifachen, direkten, doppelten, anodischen Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) in den benzyloxy Positionen; 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PhCN}$ ; 2.4 mmol Hexamethylbenzol (**208**); Anode: Platin; Kathode: isostatischer Graphit; Ladungsmenge: 5 F; Stromdichte: 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; ungeteilte Becherglaszelle; Temperatur: 20 °C.

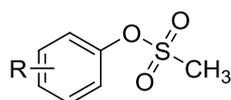
### 3.5.5 Fazit

Wie im Fall der anodischen Acetamidierung findet bei der anodischen Benzamidierung ausschließlich eine Funktionalisierung der benzyloxy Positionen der untersuchten Substrate statt. Die Funktionalisierung des aromatischen Kerns von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position konnte daher auf diesem Weg bisher nicht realisiert werden. Die anodische Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) lief aufgrund der unzureichenden anodischen Stabilität des Elektrolyten nicht effektiv ab und *N*-(3-Methylbenzyl)benzamid (**216**) wurde in einer Ausbeute von nur 8% erhalten. Die einfache anodische Benzamidierung von Hexamethylbenzol (**208**) hingegen lieferte das entsprechende Benzamid **211** in 27% Ausbeute. Diese Reaktionssequenz stellt die erste anodische Benzamidierung unter galvanostatischen Bedingungen dar. Die doppelte Funktionalisierung der benzyloxy Positionen von *m*-Xylol (**134**) bzw. Hexamethylbenzol (**208**) konnte bislang nicht realisiert werden, gleichwohl erste Hinweise auf eine solche gemäß ESI-MS Untersuchungen erhalten wurden.

## 3.6 Anodische Mesylierung von aromatischen Substraten

### 3.6.1 Einleitung

Arylmesylate **221** repräsentieren wichtige Struktur motive in der organischen Chemie, da die Mesylatgruppe als Abgangsfunctionalität in Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen eine wichtige Rolle einnimmt (Abbildung 44).<sup>[149–151]</sup>



**221**

Abbildung 44: Typisches Arylmesylat **221**.

Der Vergleich der pKs-Werte der konjugierten Säuren einiger Sulfonatabgangsgruppen zeigt jedoch, dass die Mesylatgruppe die geringste Tendenz aufweist, als solche zu fungieren. Je kleiner der pKs-Wert ist, desto stabiler ist die konjugierte Base und desto höher ist die jeweilige Abgangsgruppentendenz (Abbildung 45).<sup>[152]</sup>

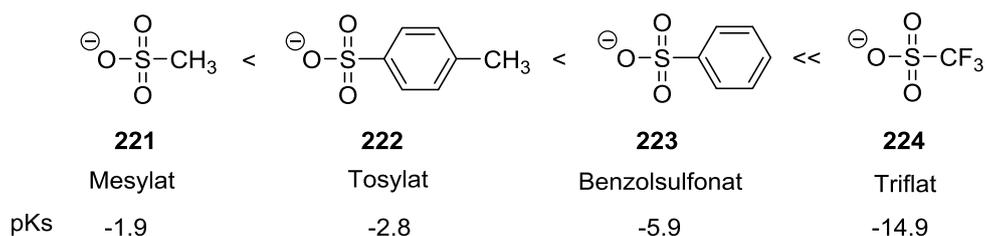


Abbildung 45: Vergleich der Abgangsgruppenaktivität von gewöhnlichen Sulfonatabgangsgruppen basierend auf den pKs-Werten der konjugierten Säuren.

Allerdings sind Arylmesylate **221** attraktivere Kupplungspartner als Aryltosylate **222**, da sie ein wesentlich geringeres Molekulargewicht aufweisen und somit atomökonomischer in der Anwendung sind. Aryltriflate **224** sind von der Atomökonomie mit Arylmesylaten **221** vergleichbar, unter ökonomischen Aspekten betrachtet jedoch signifikant teurer. Weiterhin weisen Triflate **224** eine hohe Hydrolysetendenz auf und müssen daher unter wasserfreien Bedingungen aufbewahrt werden. Fluorierte Verbindungen sind zudem unter ökologischen Aspekten betrachtet ungünstig, da diese häufig persistent sind.

Um die Vorteile der Mesylatfunktion als Abgangsgruppe voll auszuschöpfen, müssen hoch spezifische Katalysatorsysteme zum Einsatz kommen, die es möglich machen, die starke Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zu aktivieren bzw. zu spalten. Im Jahr 1995 berichteten *Percec et al.* in einer wegweisenden Veröffentlichung von der ersten Nickel-katalysierten *Suzuki-Miyaura* Kreuzkupplung unter Verwendung von Arylmesylaten **221**.<sup>[153]</sup> Die Entwicklung hochmoderner, äußerst reaktiver Phosphinliganden wie beispielsweise *Brett-Phos* **227** oder *CM-Phos* **225** lässt heutzutage eine Vielzahl an Palladium-katalysierten Reaktionen mit Arylmesylaten **221** als Elektrophile zu (Abbildung 46).<sup>[152,154–156]</sup>

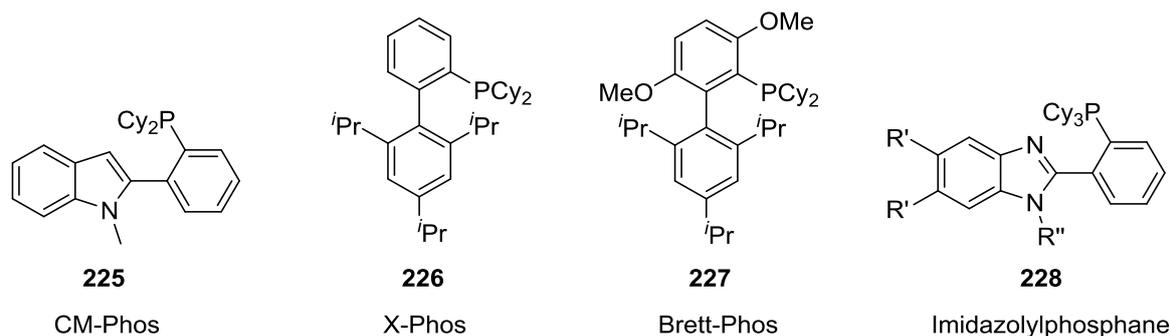
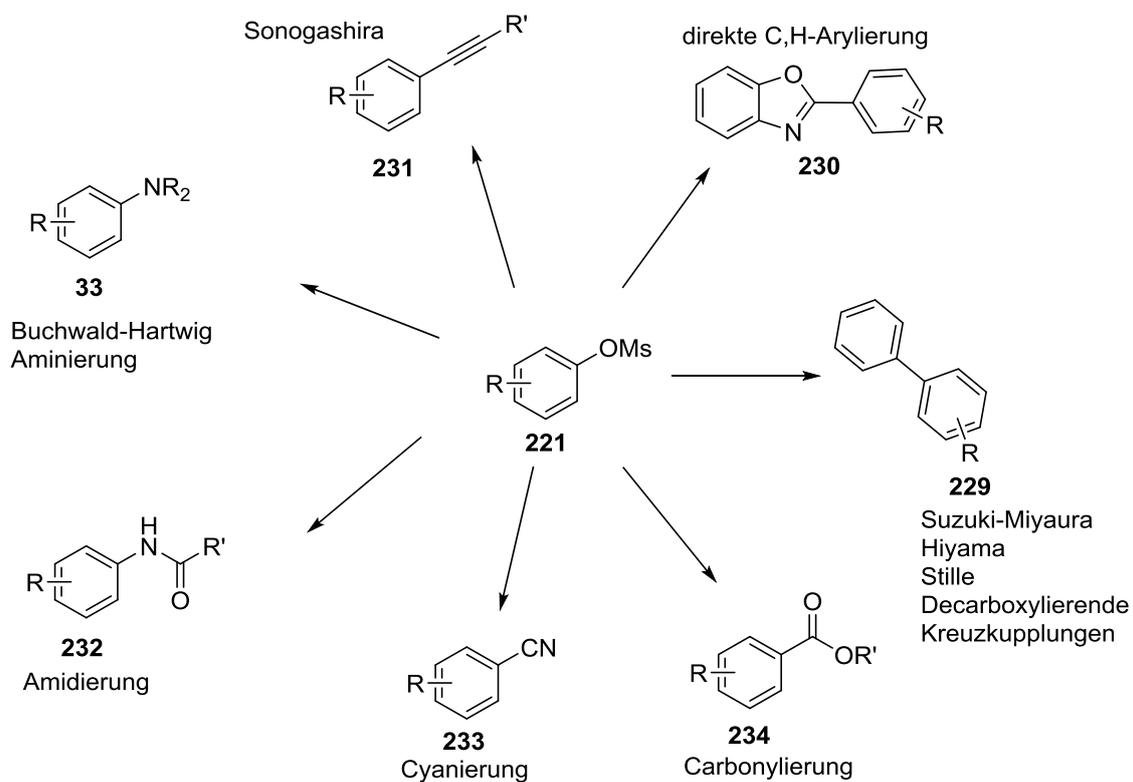


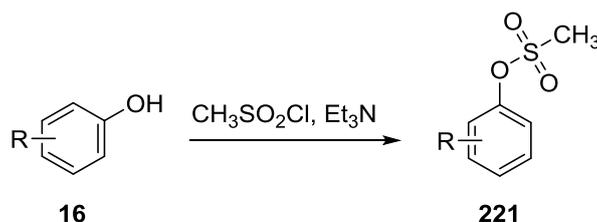
Abbildung 46: Hochentwickelte Phosphinliganden zur Palladium-katalysierten Aktivierung von Mesylaten.

Zu den Palladium-katalysierten Reaktionen unter Verwendung von Arylmesylaten **221** als Kupplungspartner zählen unter anderem *Suzuki-Miyaura*-,<sup>[153,157]</sup> *Hiyama*-,<sup>[158]</sup> *Stille*-,<sup>[159]</sup> *Sonogashira*-<sup>[160]</sup> und decarboxylierende Kreuzkupplungen.<sup>[154]</sup> Ferner sind Arylmesylate **221** in direkten C,H-Aktivierungsreaktionen<sup>[161]</sup> als Elektrophile einsetzbar sowie in *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen,<sup>[152,155]</sup> Amidierungen,<sup>[162]</sup> Cyanierungen<sup>[163]</sup> und Carbonylierungen<sup>[164]</sup> (Schema 78).



Schema 78: Ausschnitt einiger palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen unter Verwendung von Arylmesylaten **221** als Elektrophile.

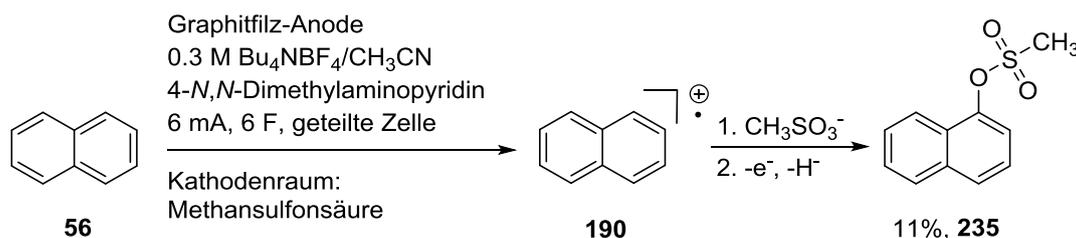
Ein typisches Protokoll zur Synthese von Arylmesylaten **221** ist die Umsetzung von Phenolderivaten **16** mit Methansulfonylchlorid in Gegenwart einer Stickstoffbase wie beispielsweise Triethylamin (Schema 79).<sup>[165]</sup>



Schema 79: Synthese von Arylmesylaten **221** ausgehend von Phenolderivaten **16**.

### 3.6.2 Elektrochemische Synthese von Arylmesylaten

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde bei Versuchen zur elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) zum ersten Mal die Bildung von 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) beobachtet. Bei diesem Versuch wurde an Stelle von Trifluormethansulfonsäure Methansulfonsäure als Protonendonator in den Kathodenraum gegeben. Zum einen ist Methansulfonsäure wesentlich kostengünstiger als Trifluormethansulfonsäure und zum anderen ist Methansulfonsäure als Zwischenprodukt des natürlichen Schwefelzyklus biologisch leicht zu Kohlendioxid und Sulfat abbaubar.<sup>[166]</sup> An der Platin-Kathode entstanden somit Methansulfonat-Anionen, die im elektrischen Feld in den Anodenraum wanderten und dort mit anodisch generierten Naphthalin Radikal-Kationen **190** reagierten. Das Mesylat **235** wurde hier in einer Ausbeute von 11% erhalten (Schema 80).<sup>[107]</sup>



Schema 80: Elektrochemische Synthese von 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**).

Die elektrochemische Mesylierung ist nach aktuellem Kenntnisstand in der Literatur nicht beschrieben. Die neu gefundene Reaktionssequenz sollte im Folgenden an Naphthalin (**56**) als Testsubstrat hinsichtlich des Anodenmaterials, der Stromdichte und der Ladungsmenge optimiert werden. Als Lösungsmittel sollte Acetonitril eingesetzt werden und als Leitsalz Tetrabutylammoniummethansulfonat. Dieses Salz sollte zum einen als Leitsalz fungieren und zum anderen als Reagenz, indem es die für die Reaktion benötigten Methansulfonat-Anionen bereitstellt. Zunächst durchgeführte Löslichkeitstests ergaben eine Löslichkeit von  $\geq 0.5$  M Tetrabutylammoniummethansulfonat in Acetonitril. Dies ist ausreichend, um eine gute Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten sowie Methansulfonat-Anionen in genügender Konzentration für die Reaktion bereitzustellen. Weiterhin wurden Cyclovoltammetriemessungen durchgeführt, um das Potentialfenster des Elektrolyten  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  zu bestimmen (Abbildung 47, links). Der Elektrolyt weist ein Potentialfenster von ca.  $-2.5$  V bis  $+1.7$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  auf. Anschließend wurde ein Cyclovoltammogramm von Naphthalin (**56**) im Elektrolytsystem  $0.1$  M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  aufgenommen (Abbildung 47, rechts). Die Oxidation von Naphthalin (**56**) findet bei  $1.67$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  statt. Naphthalin (**56**) lässt sich somit effektiv innerhalb des Potentialfensters des Elektrolyten  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  oxidieren (Abbildung 47).

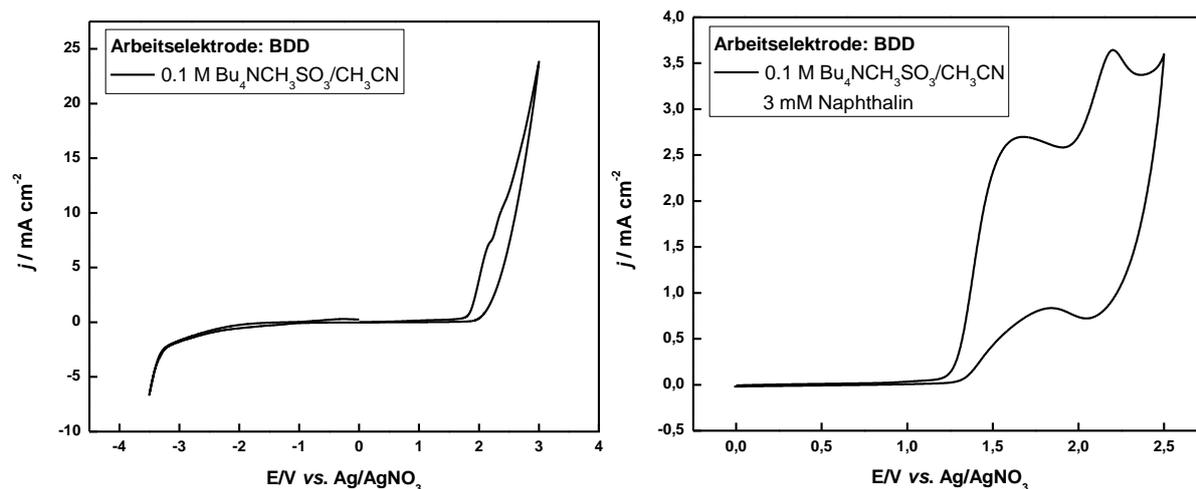


Abbildung 47: links: Cyclovoltammogramm von 0.1 M  $Bu_4NCH_3SO_3/CH_3CN$ ; rechts: Cyclovoltammogramm von 3 mM Naphthalin (**56**) in 0.1 M  $Bu_4NCH_3SO_3/CH_3CN$ ; Arbeitselektrode: BDD; Gegenelektrode: Glaskohlenstoffstab; Referenzelektrode:  $Ag/AgNO_3$ ; Scanrate: 100 mV/s.

Nachfolgend an die CV-Studien wurde die anodische Mesylierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung unterschiedlicher Kohlenstoff-Anoden (isostatischer Graphit, Glaskohlenstoff, BDD, Graphitfilz, Sigrafil®) bei Stromdichten von 1-3 mA/cm<sup>2</sup> und Ladungsmengen von 2.2 bzw. 2.4 F optimiert. Bei den porösen Anodenmaterialien wie Graphitfilz (geometrische Abmessung: 4.0 x 1.0 x 0.5 cm) und Sigrafil® wurde ein Stromstärkenbereich von 4-8 mA untersucht. Als Elektrolyt wurde zunächst eine 0.3 M  $Bu_4NCH_3SO_3/CH_3CN$ -Lösung eingesetzt. Weiterhin wurde eine geteilte Zelle verwendet (Tabelle 11).

Tabelle 11: Optimierungsversuche zur anodischen Mesylierung von Naphthalin (**56**); 0.3 M  $Bu_4NCH_3SO_3/CH_3CN$ ; 0.624 mmol Naphthalin (**56**); Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur; isolierte Ausbeuten; [a] 8% Methansulfonsäure im Kathodenraum.

Eintrag	Anode	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	Ladungsmenge [F]	235
1	isostatischer Graphit	3.0	2.2	40%
2	isostatischer Graphit	2.0	2.4	51%
3	isostatischer Graphit	1.0	2.4	36%
4	Glaskohlenstoff	2.0	2.4	26%
5	BDD	3.0	2.4	45%
6 <sup>[a]</sup>	BDD	2.0	2.4	40%
7	BDD	2.0	2.4	50%
8	BDD	1.0	2.4	49%
9	Graphitfilz	8 mA	2.4	49%
10	Graphitfilz	4 mA	2.4	49%
11	Sigrafil®	8 mA	2.4	40%

Der Einsatz einer Glaskohlenstoff-Anode bei einer Stromdichte von  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  und einer Ladungsmenge von  $2.4 \text{ F}$  lieferte das gewünschte Mesylat **235** in 26% (Tabelle 11, Eintrag 4). Unter Verwendung einer Sigrafil®-Anode wurde das Mesylat **235** in 40% bei  $8 \text{ mA}$  und  $2.4 \text{ F}$  erhalten (Tabelle 11, Eintrag 11). Isostatischer Graphit bzw. BDD als Anodenmaterial lieferte 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) in höheren und nahezu identischen Ausbeuten von 51% bzw. 50% ( $2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $2.4 \text{ F}$ , Tabelle 11, Eintrag 2 und 7). Die Ausbeute an 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) ist unter sonst gleichen Bedingungen an Glaskohlenstoff deutlich geringer. Eine niedrigere Stromdichte von  $1 \text{ mA/cm}^2$  bei  $2.4 \text{ F}$  hatte an isostatischem Graphit eine geringere Ausbeute von 36% an 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) zur Folge (Tabelle 11, Eintrag 3). An Graphitfilz als Anode wurden jeweils 49% des Arylmesylats **235** bei Stromstärken von  $8$  bzw.  $4 \text{ mA}$  und einer Ladungsmenge von jeweils  $2.4 \text{ F}$  erhalten (Tabelle 11, Eintrag 9 und 10). Zudem wurde ein Versuch an BDD-Anoden durchgeführt, bei dem 8% Methansulfonsäure in den Kathodenraum gegeben wurde. Die Kombination aus Methansulfonsäure und einer Platin-Kathode sollte zu einer Wasserstoffentwicklung führen und somit Methansulfonat-Anionen nachliefern, die im elektrischen Feld in den Anodenraum migrieren können. Bei  $2 \text{ mA/cm}^2$  und  $2.4 \text{ F}$  wurden bei diesem Experiment 40% 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) isoliert.

Es sei festzuhalten, dass die bislang besten Ausbeuten von bis zu 51% an 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) unter Verwendung von isostatischem Graphit, Graphitfilz oder Bor-dotiertem Diamant als Anodenmaterial bei Stromdichten bzw. Stromstärken von jeweils  $2 \text{ mA/cm}^2$  bzw.  $8 \text{ mA}$  und einer Ladungsmenge von  $2.4 \text{ F}$  erhalten wurden. Im Folgenden wurden deshalb nur diese drei Elektrodenmaterialien und die genannten Elektrolyseparameter zur weiteren Optimierung der Reaktion verwendet.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der Leitsalzkonzentration und somit der Reagenzkonzentration auf die anodische Mesylatbildung untersucht. Neben der bereits verwendeten 0.3 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung wurde eine 0.6 M sowie eine 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung eingesetzt (Tabelle 12).

Tabelle 12: Evaluierung der Leitsalzkonzentration für die anodische Mesylierung von Naphthalin (**56**); 0.624 mmol Naphthalin (**56**); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 2.4 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur; isolierte Ausbeuten.

Eintrag	$\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3$ [mol/L]	Anode	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>235</b>
1	0.1	BDD	2.0	24%
2	0.3	BDD	2.0	50%
3	0.6	BDD	2.0	38%
4	0.1	isostatischer Graphit	2.0	18%
5	0.3	isostatischer Graphit	2.0	51%
6	0.6	isostatischer Graphit	2.0	36%
7	0.1	Graphitfilz	8 mA	32%
8	0.3	Graphitfilz	8 mA	49%
9	0.6	Graphitfilz	8 mA	38%

An einer BDD-Anode wurde unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen die beste Ausbeute mit bis zu 50% an 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) bei einer Leitsalzkonzentration von 0.3 M erhalten. Die Umsetzung in einer 0.1 M Lösung bzw. 0.6 M Lösung lieferte mit 24% bzw. 38% 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) deutlich weniger Produkt. Auch an isostatischem Graphit wurde die höchste Ausbeute mit bis zu 50% Mesylat **235** unter Einsatz einer 0.3 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung erhalten. In einer 0.1 M Lösung wurden hier nur 18% des gewünschten Mesylates **235** erhalten. Graphitfilz lieferte ebenfalls beste Ausbeuten mit bis zu 50% 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) in einer 0.3 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung. In diesem Fall waren die Ausbeuten an **235** in einer 0.1 M bzw. 0.6 M Lösung ebenso deutlich geringer. Alle drei untersuchten Anodenmaterialien lieferten in einer 0.3 M bzw. 0.6 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung vergleichbare Ergebnisse mit jeweils 51% bzw. 38% des Naphthylmesylats **235**.

Unter Verwendung einer 0.1 M bzw. 0.6 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung wurden an BDD, isostatischem Graphit und Graphitfilz teilweise deutlich geringere Ausbeuten des Mesylates **235** erhalten als unter Verwendung einer 0.3 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung. Somit wurden alle folgenden Experimente zur anodischen Mesylierung im Elektrolytsystem 0.3 M  $\text{Bu}_4\text{NCH}_3\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  durchgeführt.

Zur weiteren Optimierung der Methode wurde der Einfluss einer ungeteilten Zelle untersucht. Als Anodenmaterialien wurden BDD und isostatischer Graphit bei Stromdichten von 2 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 2.4 F verwendet. Die Experimente wurden jeweils einmal ohne Additiv und einmal unter Zusatz 10% Methansulfonsäure durchgeführt. In Kombination mit der eingesetzten

Platin-Kathode sollte durch die Methansulfonsäure Wasserstoff entstehen sowie Methansulfonat-Anionen für die Mesylierung nachgeliefert werden (Tabelle 13).

*Tabelle 13: Untersuchung des Einflusses einer ungeteilten Zelle auf die anodische Mesylierung von Naphthalin (56); 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol Naphthalin (56); Kathode: Platin; Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.4 F; Zimmertemperatur; isolierte Ausbeuten.*

Eintrag	Anode	Additiv	<b>235</b>
1	BDD	-	24%
2	isostatischer Graphit	-	-
3	BDD	10% CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Spuren
4	isostatischer Graphit	10% CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Spuren

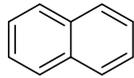
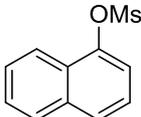
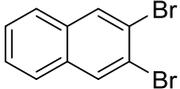
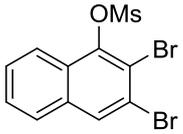
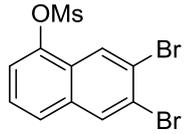
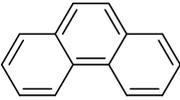
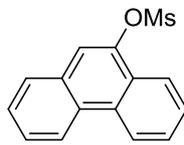
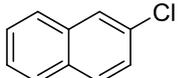
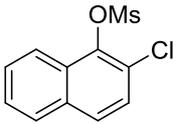
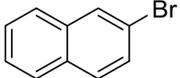
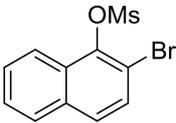
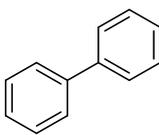
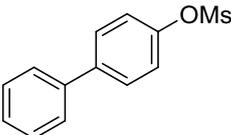
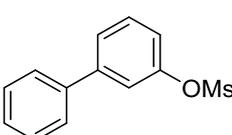
Unter Verwendung einer BDD-Anode wurde das gewünschte Produkt 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) in einer Ausbeute von 24% isoliert (Tabelle 13, Eintrag 1). Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wurde mit isostatischem Graphit als Anodenmaterial keine Produktbildung beobachtet (GC-Kontrolle, Tabelle 13, Eintrag 2). Die Zugabe von Methansulfonsäure zur Elektrolyselösung führte an beiden Elektrodenmaterialien nur zu Spuren (GC-Kontrolle) des gewünschten Produktes **235** (Tabelle 13, Eintrag 3 und 4). Da die Nutzung einer ungeteilten Zelle deutlich schlechtere Ausbeuten an 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) zur Folge hatte, wurden alle weiteren Versuche in geteilten Zellen durchgeführt.

Zusammengefasst wurden die folgenden optimierten Parameter zur anodischen Mesylierung von Naphthalin (**56**) bestimmt: BDD- bzw. isostatische Graphit-Anode, 2 mA/cm<sup>2</sup>, 2.4 F, 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN und eine geteilte Zelle. Graphitfilz wurde aufgrund der aufwendigen Kontaktierung als Anodenmaterial für die folgenden Versuche zumeist nicht weiter berücksichtigt.

### 3.6.3 Substratbreite der anodischen Mesylierung

Unter Verwendung der optimierten Reaktionsparameter wurde eine Reihe an Naphthalinderivaten sowie polycyclische Aromaten der anodischen Mesylierung unterzogen. Wurde nach Applikation einer Ladungsmenge von 2.4 F unvollständiger Umsatz beobachtet (GC-Kontrolle) wurde eine höhere Ladungsmenge von 3.2 F bzw. 3.4 F eingesetzt. Da isostatischer Graphit kostengünstiger als BDD ist, wurde dieses Elektrodenmaterial bevorzugt eingesetzt. Lieferte die Elektrolyse an isostatischem Graphit nicht die entsprechenden Mesylate, wurde BDD als Anodenmaterial verwendet (Tabelle 14).

Tabelle 14: Substratbreite der anodischen Mesylierung; 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol Substrat; Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur; [a] BDD-Anode; [b] isostatische Graphit-Anode; [c] Ladungsmenge: 2.4 F; [d] Ladungsmenge: 3.4 F; [e] Ladungsmenge: 3.2 F; isolierte Ausbeuten.

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute
1 <sup>[b, c]</sup>	 <b>56</b>	 <b>235</b>	51%
2 <sup>[a, d]</sup>	 <b>236</b>	 <b>237a</b> +  <b>237b</b>	5% + 11%
3 <sup>[b, d]</sup>	 <b>238</b>	 <b>239</b>	24%
4 <sup>[b, d]</sup>	 <b>240</b>	 <b>241</b>	9%
5 <sup>[b, d]</sup>	 <b>242</b>	 <b>243</b>	10%
6 <sup>[b, e]</sup>	 <b>244</b>	 <b>245a</b> +  <b>245b</b>	36% + 6%

An einer BDD-Anode wurden für 2,3-Dibromnaphthalin (**236**) als Substrat zwei Regioisomere erhalten: 2,3-Dibrom-1-methylsulfonyloxynaphthalin (5%, **237a**) und 2,3-Dibrom-8-methylsulfonyloxynaphthalin (11%, **237b**, Tabelle 14, Eintrag 2). Das sterisch weniger gehinderte Mesylat **237b** wurde hier in einer etwa doppelt so hohen Ausbeute wie das sterisch anspruchsvollere Mesylat **237a** erhalten. Die Verwendung einer isostatischen Graphit-Anode lieferte bei diesem Substrat **236** kein mesyliertes Produkt. Stattdessen wurde laut GC-Kontrolle nur Ausgangsmaterial **236** erhalten. Zudem wurde eine Filmbildung auf der Anode beobachtet, was auf die Bildung von höhermolekularen Nebenprodukten schließen lässt. Phenanthren (**238**) wurde in einer Ausbeute von 24% an einer isostatischen Graphit-Anode zum entsprechenden Mesylat **239** umgesetzt (Tabelle 14, Eintrag 3). Als Nebenprodukt wurde bei dieser Umsetzung 9,10-Phenanthrenchinon in einer Ausbeute von 4% erhalten. Dieses Oxidationsprodukt lässt sich auf das Vorhandensein von Spuren von Wasser im Elektrolyt zurückführen. 2-Brom- und 2-Chlornaphthalin (**242** bzw. **240**) wurden an einer isostatischen Graphit-Anode in 1-Position funktionalisiert. 2-Chlor-1-methylsulfonyloxynaphthalin (**241**) wurde in einer Ausbeute von 9% isoliert und 2-Brom-1-methylsulfonyloxynaphthalin (**243**) in einer Ausbeute von 10%. Bei beiden Substraten **240** und **242** entstanden zudem zwei weitere Regioisomere (GC/MS), die jedoch nicht isoliert werden konnten (Tabelle 14, Eintrag 4 und 5). Die Umsetzung von Biphenyl (**244**) lieferte zwei Regioisomere: das *para*-substituierte Biphenyl **245a** sowie das *meta*-substituierte Biphenyl **245b** in einer Ausbeute von 36% bzw. 6%. Die Ausbeute des *para*-Produktes **245a** ist wie erwartet deutlich höher als die des *meta*-Produktes **245b** (Tabelle 14, Eintrag 6). Die Bildung eines *ortho*-substituierten Biphenyls konnte vermutlich aus sterischen Gründen nicht beobachtet werden.

Als weitere Substrate wurden Pyren, 9,9'-Spirobifluoren, 2,6-Dimethylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, 2-Methoxynaphthalin und 9-Bromphenanthren eingesetzt. Bei diesen Substraten kam es zum Teil zu keinem Umsatz zu den entsprechenden Mesylaten (GC bzw. GC/MS). Stattdessen wurden komplexe Produktgemische erhalten. Teilweise wurden mesylierte Produkte über GC/MS-Analysen detektiert, welche jedoch aufgrund der Komplexität der Reaktionsmischungen nicht isoliert werden konnten. Im Fall von 2-Methoxynaphthalin als Substrat wurde das Dimer 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl in einer Ausbeute von 15% isoliert. Mesylierte Produkte konnten nicht isoliert werden. Die Bildung des Dimers ist auf einen nukleophilen Angriff von 2-Methoxynaphthalin auf anodisch erzeugte 2-Methoxynaphthalin Radikal-Kationen zurückzuführen (vgl. Schema 59). Durch die Überoxidation des Dimers werden höhermolekulare Produkte erhalten. Die Bildung von 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl lässt darauf schließen, dass 2-Methoxynaphthalin ein besseres Nukleophil ist als Methansulfonat-Anionen und generierte Radikal-Kationen effektiver abfängt, gleichwohl die Konzentration an Methansulfonat-Anionen im Elektrolyt wesentlich höher ist.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass die Bildung von Regioisomeren eine große Herausforderung in der Aufreinigung der Reaktionsmischungen darstellte. Ist die Bildung von Regioisomeren möglich, so wurde diese beobachtet. Neben einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin (**56**) und Phenanthren (**238**) war es möglich chlorierte sowie bromierte Naphthalinderivate zu mesylieren. Neben der Mesylatgruppe als Abgangsgruppe können auch Chlor und Brom als solche fungieren, wobei die unterschiedlichen Reaktivitäten für unterschiedliche Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen ausgenutzt werden können.

### 3.6.4 Zweifache anodische Mesylierung

Nachdem die einfache anodische Mesylierung an Naphthalin (**56**) erfolgreich optimiert wurde und auf weitere Substrate übertragen werden konnte, wurden Untersuchungen zur doppelten Funktionalisierung von Naphthalin (**56**) durchgeführt. So könnten in einem direkten elektrochemischen Schritt, ausgehend von unfunktionalisierten Substraten, difunktionalisierte Naphthalinderivate erhalten werden, die sich für eine Vielzahl an weiteren Transformationen einsetzen lassen (vgl. Kapitel 3.6.1). Um eine doppelte anodische Mesylierung von Naphthalin (**56**) zu erreichen, wurde die Ladungsmenge in diesen Experimenten von 2.4 F auf 6 F erhöht und eine Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> appliziert. Als Anodenmaterialien kamen isotatischer Graphit, Bor-dotierter Diamant und Graphitfilz zum Einsatz. Im Fall der BDD-Anoden konnten keine doppelt funktionalisierten Produkte beobachtet werden (GC bzw. GC/MS). Die Umsetzung an isotatischem Graphit bzw. Graphitfilz lieferte mehrere difunktionalisierte, regioisomere Mesylate **247** (GC/MS), die säulenchromatographisch nicht zu trennen waren (Abbildung 48 und Schema 81).

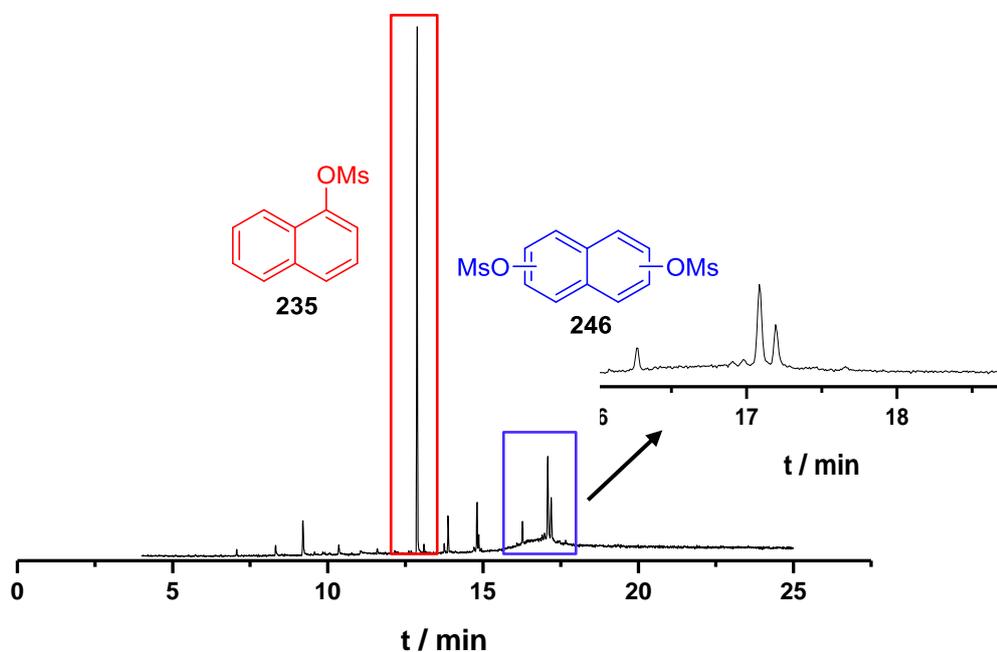
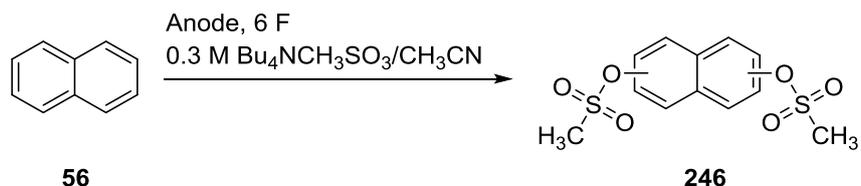
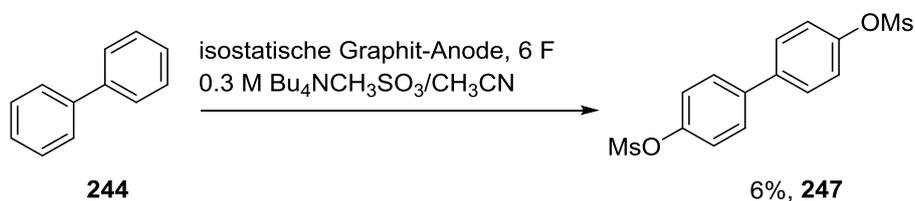


Abbildung 48: GC/MS-Chromatogramm der zweifachen, direkten Funktionalisierung von Naphthalin (**56**); 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol Naphthalin (**56**); Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 6 F; Anode: Graphitfilz; Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur.



Schema 81: Zweifache, direkte Funktionalisierung von Naphthalin (**56**); 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol Naphthalin (**56**); Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 6 F; Anode: Graphitfilz bzw. isostatischer Graphit; Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur.

Neben Naphthalin (**56**) als Substrat für die zweifache, direkte, anodische Mesylierung wurde Biphenyl (**244**) eingesetzt. Unter Verwendung einer isostatischen Graphit-Anode, einer Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 6 F konnte in diesem Fall 4,4'-Di(methylsulfonyloxy)-biphenyl (**247**) in einer Ausbeute von 6% isoliert werden. Weitere Regioisomere wurden bislang nicht erhalten (Schema 82).



Schema 82: Zweifache, direkte Funktionalisierung von Biphenyl (**244**); 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.0624 mmol Biphenyl (**244**); Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 6 F; Anode: isostatischer Graphit; Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur.

### 3.6.5 Untersuchung weiterer Sulfonatnucleophile

Neben Mesylat als Nucleophil sollten Benzolsulfonat und Amidosulfonat in Form ihrer Tetrabutylammoniumsalze **248** und **249** eingesetzt werden. Durch den Phenyl- bzw. den Aminorest sollte aufgrund deren Elektronendonorkapazität eine größere Nucleophilie des Sauerstoffs gegeben sein. Hierdurch sollten anodisch erzeugte aromatische Radikal-Kationen effektiver abgefangen werden als dies mit Mesylat als Nucleophil der Fall ist. Es wird eine signifikante Steigerung der Ausbeute der jeweiligen Produkte erwartet (Abbildung 49).

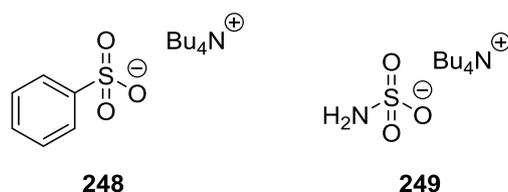
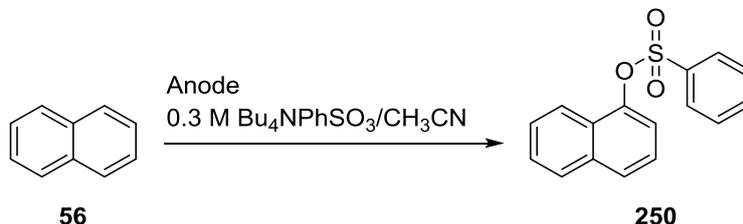


Abbildung 49: Tetrabutylammoniumbenzolsulfonat (**248**) und Tetrabutylammoniumsulfamat (**249**).

Zunächst wurde Benzolsulfonat **248** auf seine Eignung als Nucleophil untersucht. Naphthalin (**56**) wurde als Testsubstrat eingesetzt und als Anodenmaterialien wurden BDD, isostatischer Graphit sowie Graphitfilz verwendet. Es wurde jeweils eine Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> und eine Ladungsmenge von 2.4 F appliziert (optimierte Bedingungen der anodischen Mesylierung von Naphthalin (**56**), vgl. Kapitel 3.6.2). Als Elektrolyt wurde eine 0.3 M Bu<sub>4</sub>NPhSO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Lösung eingesetzt (Schema 83).



Schema 83: Evaluierung verschiedener Kohlenstoffanoden unter Verwendung von Naphthalin (**56**) als Testsubstrat und Benzolsulfonat **248** als Nucleophil zur anodischen Benzolsulfonierung.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Evaluierung von Benzolsulfonat **249** als Nucleophil; 0.3 M Bu<sub>4</sub>NPhSO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol Naphthalin (**56**); Kathode: Platin; Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.4 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur; isolierte Ausbeuten.

Eintrag	Anode	<b>250</b>
1	BDD	43%
2	Graphitfilz	31%
3	isostatischer Graphit	38%

Unter Verwendung einer BDD-Anode wurde 1-Phenylsulfonyloxynaphthalin (**250**) in einer Ausbeute von 43% erhalten (Tabelle 15, Eintrag 1). Unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen wurde an isotatischem Graphit als Anodenmaterial eine isolierte Ausbeute von 38% des Benzolsulfonates **250** erhalten (Tabelle 15, Eintrag 3). Graphitfilz als Anodenmaterial lieferte das gewünschte Benzolsulfonat **250** in einer Ausbeute von 31% (Tabelle 15, Eintrag 2). Für die weiteren Elektrolysen wurden daher nur Bor-dotierter Diamant und isotatischer Graphit bei einer Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> als Anodenmaterialien genutzt. Interessanterweise sind die hier erhaltenen Ausbeuten ca. 10% niedriger als bei der Verwendung von Mesylat als Nukleophil. Es scheint als ob Benzolsulfonat **248**, trotz der erwarteten höheren Nukleophilie des Sauerstoffes, anodisch erzeugte aromatische Radikal-Kationen weniger effektiv abfängt als Mesylat.

In einem nächsten Schritt wurden verschiedene Naphthalinderivate sowie Arene der anodischen Benzolsulfonierung an isotatischem Graphit bzw. BDD unterzogen. Als Stromdichte wurde bei diesen Experimenten 2 mA/cm<sup>2</sup> appliziert. Wurde nach Applikation einer Ladungsmenge von 2.4 F unvollständiger Umsatz beobachtet (GC-Kontrolle), wurde eine höhere Ladungsmenge von 3.2 F bzw. 3.4 F eingesetzt.

2,3-Dibromnaphthalin (**236**) wurde an einer BDD-Anode (2 mA/cm<sup>2</sup>, 3.4 F) umgesetzt, da bei der vorherigen anodischen Mesylierung an isotatischem Graphit keine Mesylatbildung erfolgte (vgl. Kapitel 0). Allerdings wurde unter Verwendung einer BDD-Anode keine entsprechenden Benzolsulfonate (GC/MS) beobachtet. Die Umsetzung von 2-Chlornaphthalin (**240**) an isotatischem Graphit (2 mA/cm<sup>2</sup>, 2.4 F) lieferte regioisomere Benzolsulfonate (GC/MS), die säulenchromatographisch nicht zu trennen waren (Abbildung 50).

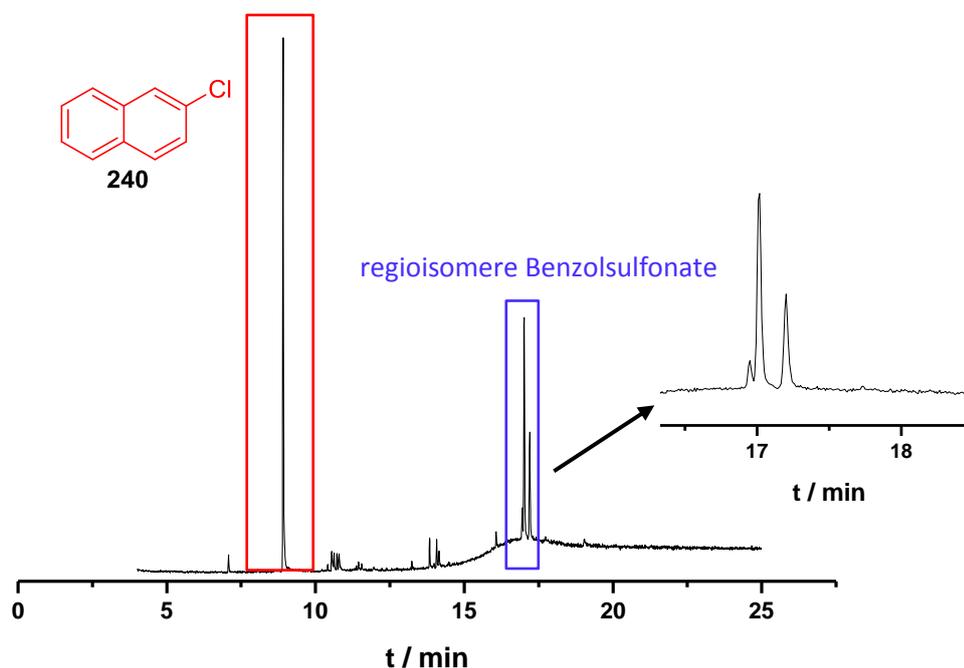
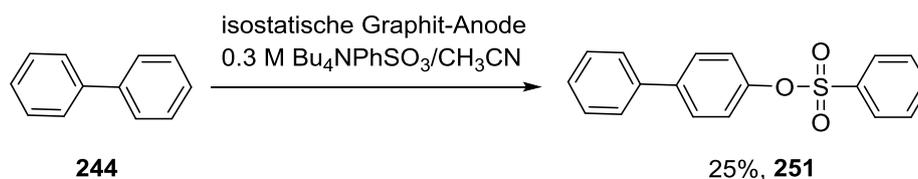


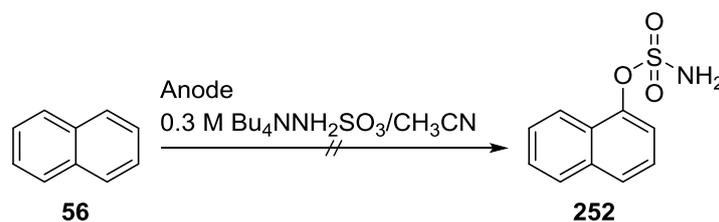
Abbildung 50: GC/MS-Chromatogramm der anodischen Benzolsulfonierung von 2-Chlornaphthalin (**240**); 0.3 M Bu<sub>4</sub>NPhSO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol 2-Chlornaphthalin (**240**); Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 2.4 F; Anode: isotatischer Graphit; Kathode: Platin; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur.

Die Verwendung von Biphenyl (**244**) als Substrat lieferte das entsprechende *para*-substituierte Produkt **251** in einer Ausbeute von 25%. Weitere Regioisomere wurden bislang nicht erhalten (Schema 84).



Schema 84: Anodische Umsetzung von Biphenyl (**244**) zum entsprechenden Benzolsulfonat **251**; 0.3 M Bu<sub>4</sub>NPhSO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol Biphenyl (**244**); Anode: isostatischer Graphit; Kathode: Platin; Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>; Ladungsmenge: 3.2 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass Benzolsulfonat **248** erfolgreich als Nukleophil eingesetzt werden kann, wurde Amidosulfonat **249** auf seine Eignung als Nukleophil evaluiert. Naphthalin (**56**) wurde als Testsubstrat verwendet und als Elektrodenmaterialien wurden vorerst BDD, isostatischer Graphit und Graphitfilz eingesetzt. Im Fall der planaren Elektrodenmaterialien wurden Stromdichten von 2,4 und 8 mA/cm<sup>2</sup> appliziert und bei Graphitfilz eine Stromstärke von 8 mA. Es wurde eine 0.3 M Bu<sub>4</sub>NNH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Lösung als Elektrolyt verwendet. Als Ladungsmenge wurden jeweils 2.4 F appliziert. Bei diesen durchgeführten Versuchen an isostatischem Graphit, Graphitfilz und BDD wurde keine Produktbildung gemäß GC und GC/MS beobachtet, sodass als weitere Anodenmaterialien Glaskohlenstoff und Platin unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen verwendet wurden. Doch auch in diesem Fall wurde das gewünschte Sulfonat **252** nicht erhalten. Stattdessen wurde die Bildung eines schwarzen Belages auf allen untersuchten Anodenmaterialien beobachtet. Vermutlich ist das Amidosulfonatsalz **249** unter den verwendeten Elektrolysebedingungen nicht stabil und zersetzt sich an der Anode (Schema 85).



Schema 85: Versuch der anodischen Einführung einer Amidosulfonatgruppe in Naphthalin (**56**); 0.3 M Bu<sub>4</sub>NNH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.624 mmol Naphthalin (**56**); Anoden: Platin, BDD, isostatischer Graphit, Graphitfilz, Glaskohlenstoff; Kathode: Platin; Stromdichten: 2, 4 und 8 mA/cm<sup>2</sup> bzw. Stromstärke im Fall von Graphitfilz: 8 mA; Ladungsmenge: 2.4 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Zimmertemperatur.

### 3.6.6 Fazit

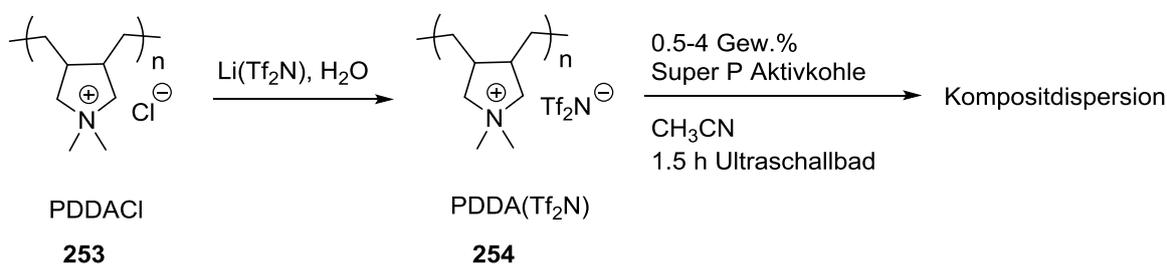
Es ist die Erkenntnis gewonnen worden, dass Methansulfonat sowie Benzolsulfonat **248** anodisch generierte aromatische Radikal-Kationen effektiv abfangen können und somit ein elektrochemischer Zugang zu Arylmesylaten **221** bzw. Arylbenzolsulfonaten möglich ist. Die anodische Mesylierung wurde unter Verwendung von Naphthalin (**56**) als Substrat hinsichtlich einer Vielzahl an Elektrolyseparametern wie Elektrodenmaterial, Stromdichte, Ladungsmenge und Zellgeometrie optimiert. Die besten Ergebnisse mit dem jeweiligen Nukleophil wurden unter Verwendung von Naphthalin (**56**) als Substrat erhalten. 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (**235**) konnte in einer Ausbeute von bis zu 51% isoliert werden, wohingegen 1-Phenylsulfonyloxynaphthalin (**250**) in einer Ausbeute von bis zu 43% erhalten wurde. Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden auf eine Vielzahl funktionalisierter sowie unfunktionalisierter aromatischer Kohlenwasserstoffe übertragen. Wurden Substrate eingesetzt, die die Bildung von Regioisomeren zuließen, so wurden diese beobachtet. Die Aufreinigung solcher regioisomeren Mischungen stellte eine Herausforderung dar. Der Einsatz von

Amidosulfonat **249** als Nukleophil unter Verwendung von Naphthalin (**56**) als Testsubstrat führte nicht zu dem gewünschten Produkt **252**, gleichwohl eine Vielzahl an Elektrolyseparametern untersucht wurde. Hier kam es vermutlich zur elektrochemischen Zersetzung des Leitsalzes **249**.

## 3.7 Polyelektrolyt/Kohlenstoffnanopartikel-Komposit als wiederverwertbares Leitsalz

### 3.7.1 Einleitung

In der Regel ist der Einsatz eines Leitsalzes, zur Sicherstellung einer ausreichenden ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, in elektroorganischen Synthesen unumgänglich (vgl. Kapitel 1.2.1). Eine Herausforderung elektrochemischer Transformationen besteht daher in der Abtrennung des verwendeten Leitsalzes vom gewünschten Produkt. Zudem werden für einige Umsetzungen große Mengen an Leitsalz eingesetzt, welches für gewöhnlich nach erfolgter Elektrolyse als Chemieabfall entsorgt werden muss. Um diese Problematik zu umgehen, wurden verschiedene Konzepte entworfen, wie beispielsweise die Nutzung von Ionenaustauschermembranen als Festkörperelektrolyte, die eine einfache Abtrennung des Leitsalzes erlauben und so zur Minimierung von Abfall beitragen.<sup>[167]</sup> Des Weiteren wurden Durchflusszellen mit sehr geringem Elektrodenabstand entwickelt, die elektroorganische Umsetzungen in Abwesenheit eines Leitsalzes ermöglichen.<sup>[168]</sup> Mit dem Ziel die Wiederverwertbarkeit des eingesetzten Leitsalzes zu ermöglichen, wurde von *Little et al.* ein Leitsalzsystem bestehend aus einem Polyelektrolyten und Super P<sup>®</sup> Aktivkohle Nanopartikeln entwickelt, das einfach wiedergewonnen und wiederverwertet werden kann.<sup>[169]</sup> Der Einsatz von Kohlenstoffnanopartikeln in Kombination mit einem Polyelektrolyten basiert auf einem Bericht von *Wang et al.* Hierin wird beschrieben, dass die Zugabe von bis zu 0.8 Gew.% Cu@C Nanopartikel zu der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten des Kations einhergehend mit einer Reduktion der Viskosität führt. Ferner wird eine erhöhte Leitfähigkeit des Systems gemessen im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit.<sup>[170]</sup> *Little et al.* gehen von einem vergleichbaren Effekt der Kohlenstoffnanopartikel in ihrem Elektrolytssystem aus. Als Polyelektrolyt wird von *Little* und Mitarbeitern Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDDACl, **253**) eingesetzt und zunächst durch einen Anionenaustausch in das entsprechende Bis(trifluormethylsulfonyl)imid **254** überführt. Anschließend wird der Polyelektrolyt in Acetonitril gelöst, gefolgt von der Zugabe von 0.5-4 Gew.% Super P<sup>®</sup> Aktivkohle. Durch eine Ultraschallbehandlung wird eine stabile Dispersion erhalten (Schema 86).<sup>[169]</sup>



Schema 86: Bildung der Kompositdispersion.

Die Kompositdispersion weist ein breites Potentialfenster von  $-2.7$  bis  $+2.8$  V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> auf und es konnte gezeigt werden, dass eine Vielzahl an Oxidationen in diesem Medium in guten Ausbeuten durchführbar ist. Die Aufarbeitung der Elektrolysen und die Wiedergewinnung des Kompositleitsalzes zum erneuten Einsatz gestaltet sich wie folgt: Zunächst wird die Reaktionsmischung zur Ausfällung des Kompositmaterials in Dichlormethan gegeben. Die gewünschten Produkte bleiben hierbei in Dichlormethan gelöst. Durch Abfiltrieren, Nachwaschen mit Dichlormethan und Trocknen des

Kompositeleitsalzes kann dieses anschließend erneut in Acetonitril gelöst bzw. dispergiert werden und für weitere elektroorganische Umsetzungen verwendet werden. Die gewünschten organischen Produkte können nach Entfernung des Dichlormethans weiter aufgereinigt werden (Abbildung 51).<sup>[169]</sup>

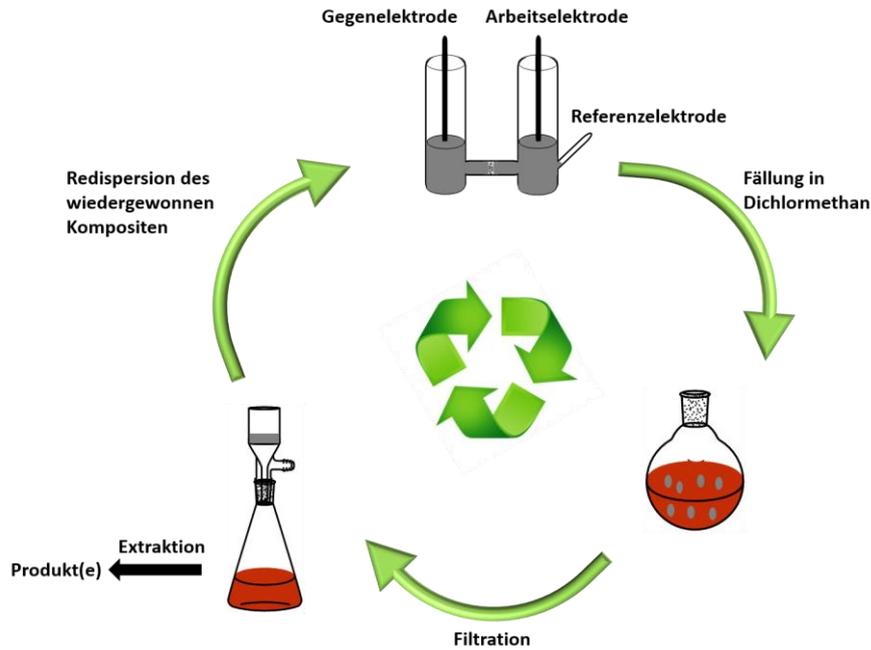
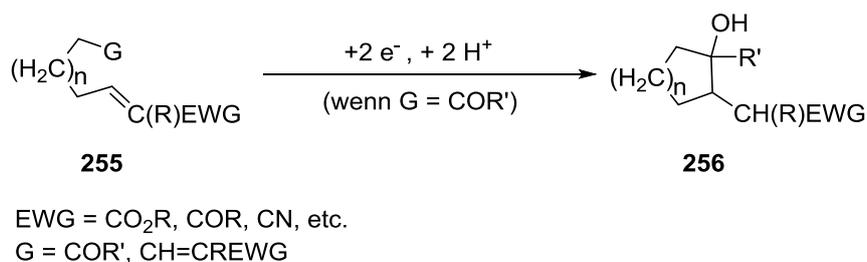


Abbildung 51: Aufarbeitungsprozess.

Nachteile des Elektrolytensystems sind zum einen die hohe Viskosität, welche durch den Einsatz des Polyelektrolyten als Leitsalz resultiert, zum anderen erfordert der Einsatz der Kohlenstoffnanopartikel eine arbeitsintensive Reinigung der verwendeten Glasgeräte.

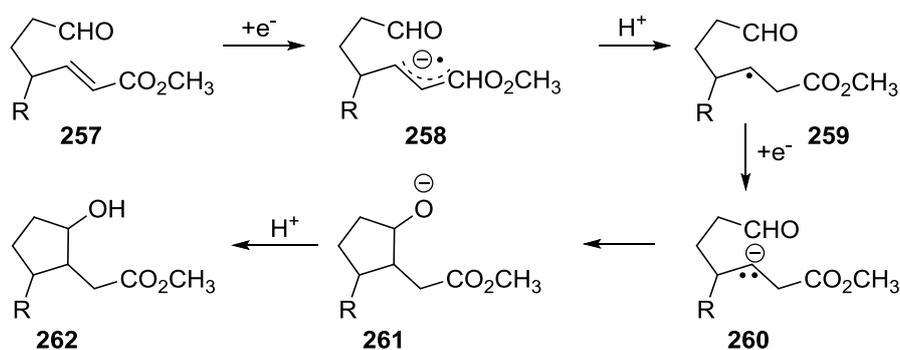
### 3.7.2 Kathodische Cyclisierungen in der Kompositdispersion

Bislang wurden nur anodische Transformationen in dem entwickelten Elektrolytssystem durchgeführt. Im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes in der Arbeitsgruppe *Little* sollte untersucht werden, ob sich das Elektrolytssystem ebenfalls für kathodische Prozesse eignet.<sup>[171]</sup> Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf intramolekulare elektroreduktive Cyclisierungen gelegt. Intramolekulare reduktive Cyclisierungen sind durch die Bildung einer  $\sigma$ -Bindung zwischen zwei formal elektrophilen Kohlenstoffzentren charakterisiert (Schema 87).<sup>[172,173]</sup>



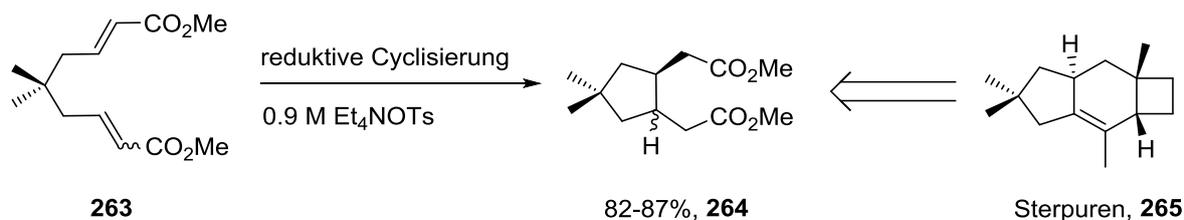
Schema 87: Aufbau einer C,C-Bindung über eine reduktive elektrochemische Cyclisierung.<sup>[172,173]</sup>

Der Mechanismus einer solchen reduktiven elektrochemischen Cyclisierung ist im Folgenden am Beispiel des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **257** skizziert: Zunächst wird das Substrat **257** zum entsprechenden Radikal-Anion **258** reduziert, gefolgt von einer Protonierung. In einem homogenen Elektronentransfer wird das  $\beta$ -zentrierte Radikal **259** zum Anion reduziert, woraufhin die Cyclisierung erfolgt. Durch einen weiteren Protonierungsschritt wird das gewünschte Cyclisierungsprodukt **262** erhalten (Schema 88).<sup>[173]</sup>



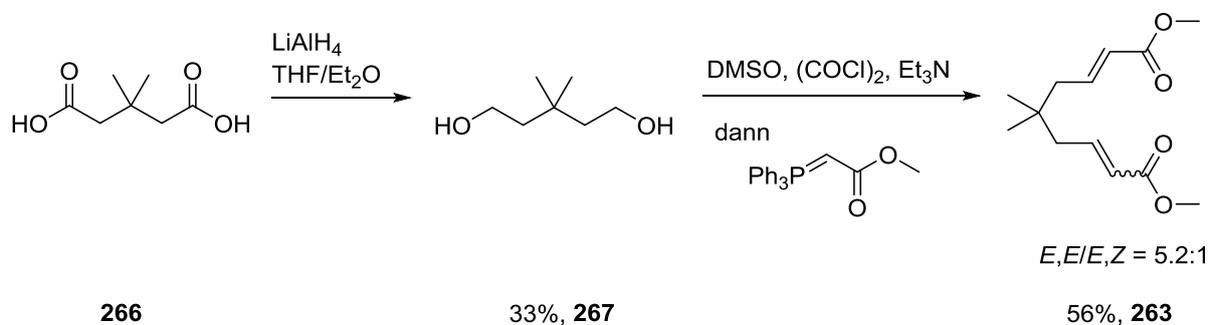
Schema 88: Plausibler Mechanismus der kathodischen Cyclisierung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters **257**.<sup>[173]</sup>

Zunächst sollte die kathodische Cyclisierung des (*E,E* und *E,Z*)-Isomerengemisches von 5,5-Dimethyl-2,7-nonadiensäuremethylester (**263**) zu 4,4-Dimethyl-1,2-di(methoxycarbonylmethyl)cyclopentan (**264**, Isomerengemisch aus *cis* und *trans*) untersucht werden. Das Cyclopentanderivat **264** ist eine wichtige Zwischenstufe zur Synthese des Sesquiterpens Sterpuren **265**. Bislang wurde die reduktive Cyclisierung unter Verwendung einer beachtlichen Menge von 0.9 M Et<sub>4</sub>NOTs als Leitsalz durchgeführt, was einen mühsamen Aufarbeitungsprozess zur Folge hatte. Das Cyclisierungsprodukt **264** wurde unter diesen Bedingungen in guten Ausbeuten von 82-87% erhalten (Schema 89).<sup>[174]</sup>



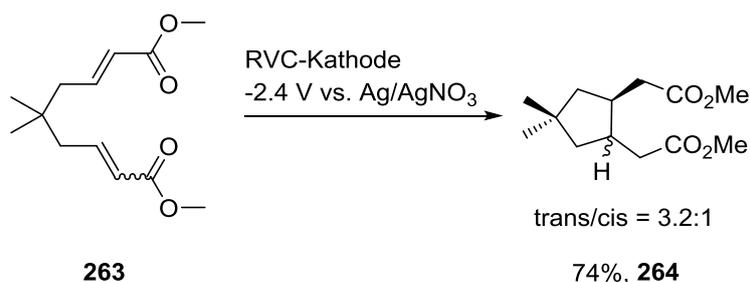
Schema 89: Kathodische Cyclisierung des zweifach ungesättigten Diesters **263** zum Cyclopentanderivat **264**.<sup>[174]</sup>

Die kathodische Cyclisierung von **263** sollte im Folgenden in der Kompositdispersion nachvollzogen werden. Zunächst wurde hierzu der zweifach ungesättigte Diester **263** durch Reduktion des Glutarsäurederivates **266** zum Diol **267**, gefolgt von einer Swern-Oxidation und anschließender Wittig-Olefinierung synthetisiert. Das *E,E*- und das *E,Z*-Isomer konnten säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden und wurden in einem Verhältnis von 5.2:1 gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie erhalten (Schema 90).<sup>[174,175]</sup>



Schema 90: Synthese des zweifach ungesättigten Diesters **263** ausgehend von dem Glutarsäurederivat **266**.

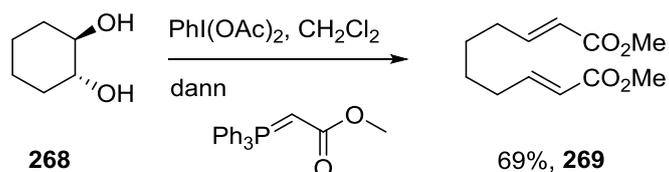
Der Diester **263** wurde zunächst im Kompositmedium 0.5 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN + 1.2 Gew.% Super P® Aktivkohle gelöst. Die Konzentrationsangabe des Polyelektrolyten in Acetonitril basiert auf der Molmasse einer Wiederholungseinheit von 409 g/mol. Anschließend wurde die Elektrolyse in Anlehnung an die Literatur<sup>[174]</sup> unter potentiostatischen Bedingungen bei einem Kathodenpotential von -2.4 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> an RVC (*reticulated vitreous carbon*) durchgeführt. Als Protonendonator wurde Dimethylmalonat verwendet. Sofern nicht anders erwähnt, wurde für die reduktiven elektrochemischen Cyclisierungen eine geteilte H-Zelle mit einer porösen Glasfritte als Separator eingesetzt (siehe Abbildung 60, rechts). Die Aufarbeitung und Rückgewinnung des Kompositleitsalzes wurde nach dem unter Abbildung 51 beschriebenen Protokoll durchgeführt und das Cyclisierungsprodukt **264** konnte in einer Ausbeute von 74% isoliert werden. Es wurden das *trans*- und das *cis*-Isomer in einem Verhältnis von 3.2:1 erhalten (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie). Die Isomere konnten säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden (Schema 91).



Schema 91: Kathodische Cyclisierung des zweifach ungesättigten Diesters **263** zum Cyclopentanderivat **264**; 0.5 M PDPA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; 1.2 Gew.% Super P® Aktivkohle; Anode: Platinnetz; Kathode: RVC; -2.4 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>; 2 Äquiv. Dimethylmalonat; geteilte H-Zelle; Separator: poröse Glasfritte; Zimmertemperatur.

Eine darauffolgende Elektrolyse mit dem wiedergewonnenen Kompositileitsalz lieferte das gewünschte Cyclisierungsprodukt **264** in einer Ausbeute von 65%. Dieser Versuch bestätigt die Wiederverwertbarkeit des Kompositileitsalzes.

Inspiziert durch dieses Resultat sollte die Substratbreite der kathodischen Cyclisierung im Kompositmedium ausgeweitet werden. Es wurde die Bildung eines 6-gliedrigen Ringes angestrebt. Hierzu wurde (*E,E*)-2,8-Decadiendisäuremethylester (**269**) ausgehend von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol (**268**) über eine oxidative Spaltung mit PhI(OAc)<sub>2</sub>, gefolgt von einer Wittig-Olefinierung mit Methyloxycarbonylmethyltriphenylphosphan synthetisiert (Schema 92).<sup>[176]</sup>



Schema 92: Synthese des zweifach ungesättigten Diesters **269** ausgehend von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol (**268**).<sup>[176]</sup>

Anschließend wurden CV-Messungen durchgeführt, um das Reduktionspotential des Diesters **269** für die folgenden präparativ durchgeführten, potentiostatischen Elektrolysen zu bestimmen. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode im Elektrolytsystem 0.1 M PDPA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN eingesetzt. Es ist eine irreversible Reduktion des Diesters **269** bei -2.56 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> zu beobachten (Abbildung 52).

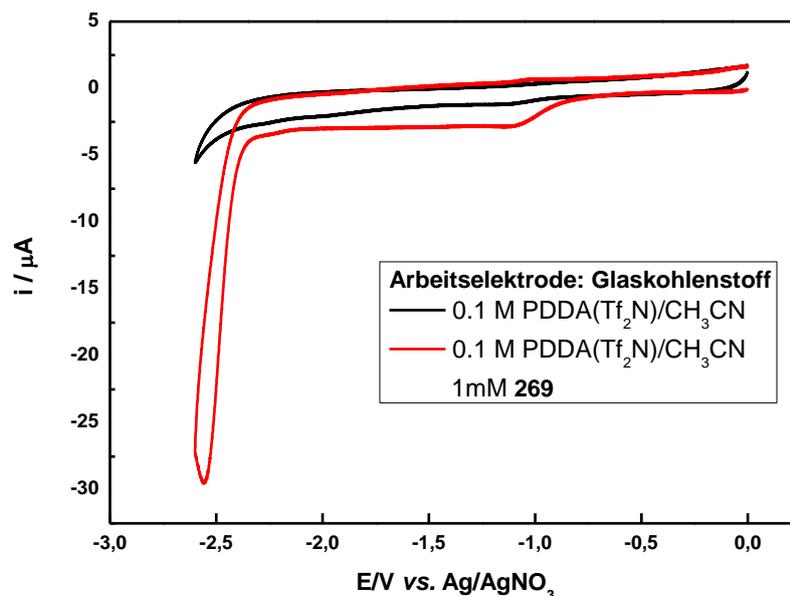
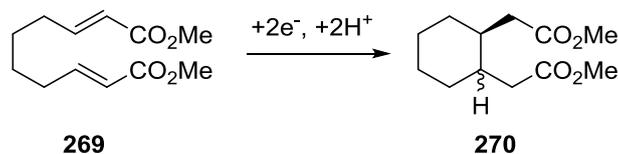


Abbildung 52: schwarze Linie: Cyclovoltammogramm von 0.1 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; rote Linie: Cyclovoltammogramm von 10<sup>-3</sup> M **269** in 0.1 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff; Gegenelektrode: Platindraht; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 100 mV/s.

Die kathodische Cyclisierung von **269** unter potentiostatischen Bedingungen sollte das entsprechende Cyclohexanderivat **270** ergeben (Schema 93).



Schema 93: Kathodische Cyclisierung des zweifach ungesättigten Esters **269** zu trans-1,2-Di(methoxycarbonylmethyl)-cyclohexan (**270**).

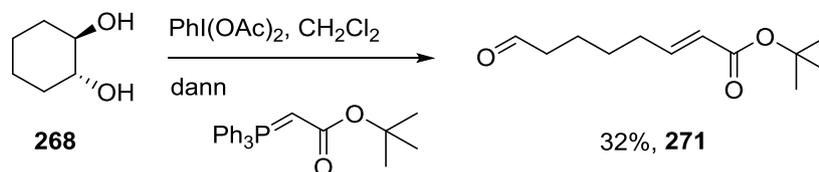
Zunächst wurden zwei Versuche zur reduktiven Cyclisierung des Substrates **269** unter Verwendung einer RVC-Kathode in 0.5 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN + 1.2 Gew.% Super P<sup>®</sup> Aktivkohle bei einem Kathodenpotential von -2.45 V bzw. -2.6 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> durchgeführt. Kurz nach dem Beginn der beiden Elektrolysen war unerwartet ein Abfall des Stromflusses gegen Null zu beobachten. Die Experimente lieferten nicht das gewünschte Cyclisierungsprodukt **270** gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Analytik des Rohproduktes. Es wurde nur der Protonendonator Dimethylmalonat sowie das Edukt **269** detektiert. Die effektive Reduktion des Substrates **269** blieb offensichtlich aus (Tabelle 16, Eintrag 1 und 2). Da in vorangegangenen Studien gezeigt werden konnte, dass die leitfähigen Kohlenstoffnanopartikel zu einer Vergrößerung der Elektrodenoberfläche führen können,<sup>[169]</sup> wurde in einem weiteren Experiment die Menge an Super P<sup>®</sup> Aktivkohle von 1.2 Gew.% auf 8 Gew.% erhöht. Sollte es durch die Kohlenstoffnanopartikel zu einer Vergrößerung der Elektrodenoberfläche kommen, so könnte das zu einer effektiven Reduktion des Substrates **269** führen. Als Kathodenmaterial wurde Glaskohlenstoff verwendet. In diesem Fall kam es nach Applikation von 2 F zu einem Abfall des Stromflusses. Das Cyclohexanderivat **270** wurde allerdings gemäß NMR-Analytik nur in Spuren beobachtet (Tabelle 16, Eintrag 3). Erst die Reduktion der Konzentration des Polyelektrolyten von 0.5 M auf 0.3 M zur Erniedrigung der Viskosität, sowie die simultane Erhöhung der Menge an Kohlenstoffnanopartikeln auf 10 Gew.% lieferten das Cyclisierungsprodukt **270** in einer Ausbeute von 30% (<sup>1</sup>H-NMR Ausbeute, Tabelle 16, Eintrag 4).

Tabelle 16: Kathodische Cyclisierung von (*E,E*)-2,8-Decadiendisäuremethylester (**269**) zum Cyclohexanderivat **270**; 0.5 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; Anode: Platinnetz; geteilte H-Zelle; Separator: poröse Glasfritte; Zimmertemperatur; [a] 0.3 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; [b] <sup>1</sup>H-NMR Ausbeute.

Eintrag	Kathode	Dimethylmalonat [Äquiv.]	Super P® [Gew.%]	E/V vs. Ag/AgNO <sub>3</sub>	<b>270</b>
1	RVC	2	1.2	-2.45	-
2	RVC	2	1.2	-2.6	-
3	Glaskohlenstoff	3	8	-2.45	Spuren <sup>[b]</sup>
4 <sup>[a]</sup>	Glaskohlenstoff	3	10	-2.45	30% <sup>[b]</sup>

Ferner wurde ein Kontrollexperiment an Glaskohlenstoff im klassischen Elektrolytssystem 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBr/CH<sub>3</sub>CN durchgeführt. Das gewünschte Produkt **270** wurde bei diesem Versuch in einer Ausbeute von 44% erhalten. Dies ist deutlich mehr als unter Verwendung des Kompositmaterials als Leitsalz.

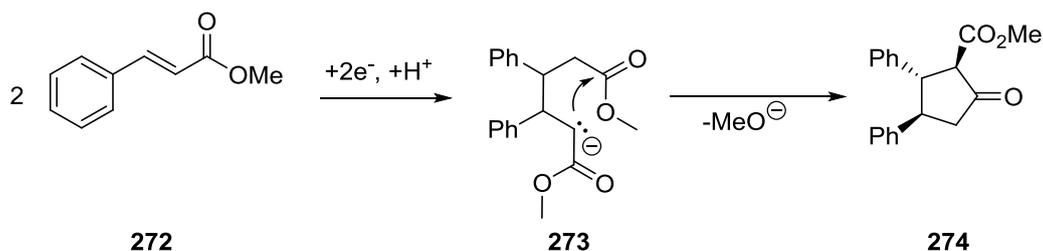
Als weiteres Substrat für die kathodische Cyclisierung zur Bildung eines 6-Ringes unter Verwendung des Kompositmaterials als Leitsalz wurde der Aldehyd **271** synthetisiert. Die Darstellung erfolgte über eine oxidative Spaltung des Diols **268**, gefolgt von einer Wittig-Olefinierung unter Verwendung von einem Äquivalent 1,1-Dimethylethoxycarbonylmethylentriphenylphosphan, das portionsweise über einen Zeitraum von 20 h zugegeben wurde (Schema 94).<sup>[176]</sup>



Schema 94: Darstellung des Aldehyds **271** ausgehend von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol (**268**) über eine oxidative Spaltung gefolgt von einer Wittig-Olefinierung.<sup>[176]</sup>

Dieser Aldehyd **271** konnte jedoch nicht für kathodische Cyclisierungsversuche eingesetzt werden, da er sich nach der Isolation gemäß NMR-Analytik rasch zersetzte.

In einem nächsten Schritt wurde die intermolekulare reduktive Kupplung von Zimtsäuremethylester (**272**) im Kompositmedium untersucht. Dieser Prozess sollte den  $\beta$ -Ketoester **274** über eine reduktive intermolekulare Kupplung gefolgt von einer Dieckmann-Kondensation liefern (Schema 95).<sup>[172]</sup>



Schema 95: Intermolekulare reduktive Kupplung von Zimtsäuremethylester (**272**).<sup>[172]</sup>

Zunächst durchgeführte CV-Messungen an Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode in 0.3 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN lassen eine irreversible Reduktion von Zimtsäuremethylester (**272**) bei  $-2.1$  V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> erkennen (Abbildung 53).

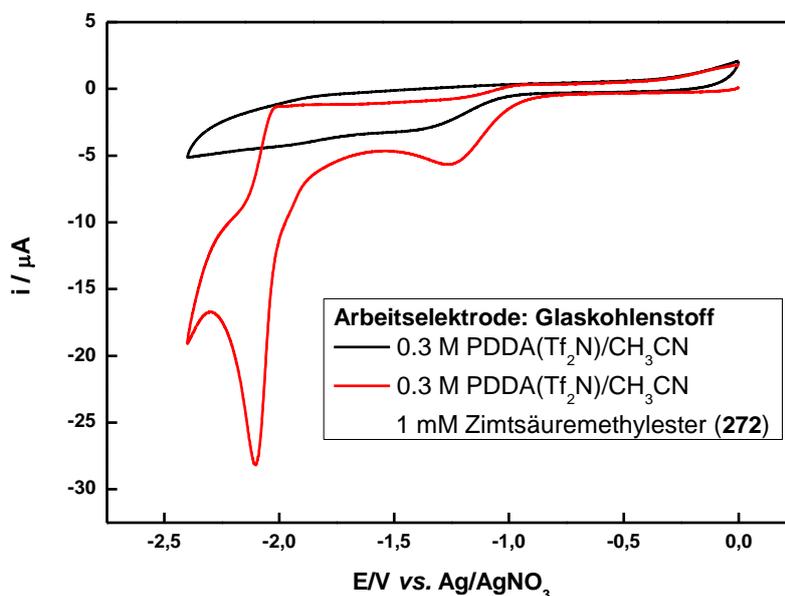


Abbildung 53: schwarze Linie: Cyclovoltammogramm von 0.3 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; rote Linie: Cyclovoltammogramm von 10<sup>-3</sup> M Zimtsäuremethylester (**272**) in 0.3 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff; Gegenelektrode: Platindraht; Referenzelektrode: Ag/AgNO<sub>3</sub>; Scanrate: 100 mV/s.

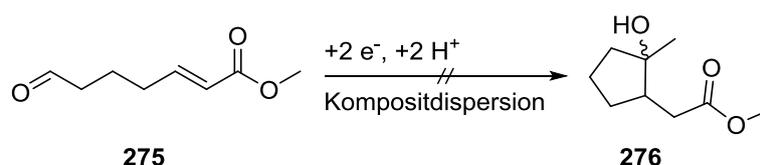
In Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen reduktiven Cyclisierungen von Zimtsäuremethylester (**272**)<sup>[177]</sup> wurde zunächst eine Kupfer-Kathode verwendet und die Reduktionen bei einem Potential von  $-2.08$  V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> in 0.5 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN + 1.2 Gew.% Super P<sup>®</sup> Aktivkohle durchgeführt. Der  $\beta$ -Ketoester **274** wurde bei diesen Versuchen jeweils in einer Ausbeute von 30% erhalten (Tabelle 17, Eintrag 1 und 2). Weiterhin wurde ein Experiment unter galvanostatischen Bedingungen in einer ungeteilten Zelle an einer Graphit-Kathode in 0.5 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN + 1.2 Gew.% Super P<sup>®</sup> Aktivkohle durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte der  $\beta$ -Ketoester **274** in einer Ausbeute von 32% isoliert werden (Tabelle 17, Eintrag 3).

Tabelle 17: Elektrochemische intermolekulare reduktive Kupplung von Zimtsäuremethylester (**272**); 0.5 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; 1.2 Gew.% Super P<sup>®</sup> Aktivkohle; Anode: Platinnetz; [a] geteilte H-Zelle; Separator: poröse Glasfritte; [b] galvanostatische Elektrolyse, ungeteilte Zelle, Stromdichte: 3.7 mA/cm<sup>2</sup>, Ladungsmenge: 1.17 F; isolierte Ausbeuten.

Eintrag	Kathode	Temperatur [°C]	E/V vs. Ag/AgNO <sub>3</sub>	<b>274</b>
1 <sup>[a]</sup>	Kupfer	Zimmertemperatur	-2.08	30%
2 <sup>[a]</sup>	Kupfer	10	-2.08	30%
3 <sup>[b]</sup>	Graphit	Zimmertemperatur	-	32%

Zum Vergleich wurde ein Kontrollexperiment in 0.8 M Et<sub>4</sub>NOTs/CH<sub>3</sub>CN an einer Kupfer-Kathode durchgeführt, welches den β-Ketoester **274** in einer isolierten Ausbeute von 35% lieferte. Unter gleichen Bedingungen wird in der Literatur eine Ausbeute von 76% des β-Ketoesters **274** angegeben.<sup>[177]</sup> Unter Verwendung dieses klassischen Elektrolytsystems wird somit eine vergleichbare Ausbeute des β-Ketoesters **274** erhalten wie unter Verwendung der Kompositdispersion als Elektrolysemedium.

Weiterhin wurde die kathodische Cyclisierung mit (*E*)-7-Oxo-2-heptensäuremethylester (**275**) als Substrat an einer Glaskohlenstoff-Kathode in 0.3 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN + 2 Gew% Super P<sup>®</sup> Aktivkohle bei einem Potential von -2.4 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> durchgeführt. Die reduktive elektrochemische Cyclisierung dieses Substrates **275** sollte das Cyclopentanderivat **276** liefern. Nach dem Abfallen des Stromflusses gegen Null, wurde die Elektrolyse gemäß dem unter Abbildung 51 beschriebenen Protokoll aufgearbeitet. Anschließend wurden die erhaltenen Rohprodukte des Anoden- und Kathodenraumes mittels DC, GC und GC/MS analysiert. Das gewünschte Cyclisierungsprodukt **276** konnte nicht detektiert werden. Auch die weitere säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes der Kathodenseite erbrachte keine weiteren Erkenntnisse über eine mögliche Produktbildung (Schema 96).



Schema 96: Versuchte reduktive elektrochemische Cyclisierung von (*E*)-7-Oxo-2-heptensäuremethylester (**275**) in 0.3 M PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN; 2 Gew.% Super P<sup>®</sup> Aktivkohle; Anode: Platin; Kathode: Glaskohlenstoff; -2.4 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>; geteilte H-Zelle; Separator: poröse Glasfritte; Zimmertemperatur.

Neben diesen reduktiven Cyclisierungsversuchen wurde die im Arbeitskreis *Waldvogel* entwickelte reduktive Dehalogenierung des Prolinderivates **21**<sup>[25,26]</sup> in der Kompositdispersion untersucht. Bei diesem, in einer geteilten H-Zelle, galvanostatisch durchgeführten Versuch wurde schon zu Beginn der Elektrolyse eine sehr hohe Klemmspannung von 44 V beobachtet. Die Klemmspannung stieg innerhalb kürzester Zeit auf >60 V an, sodass die Elektrolyse abgebrochen werden musste. Auf der Kathode wurde ein dicker, schwarzer, gummiartiger Film vorgefunden, der die hohe Klemmspannung erklärt. Bei diesem Belag handelt es sich vermutlich um das Polykation, das sich auf die Bleibronze-Kathode legt und elektrochemisch zersetzt wird. Auf Grund dieser Filmbildung wurde die Reduktion

des Prolinderivates **21** im Elektrolytssystem PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN/Super P<sup>®</sup> Aktivkohle nicht weiter verfolgt.

### 3.7.3 Leitfähigkeitsmessungen

Ferner wurden Leitfähigkeitsmessungen im Elektrolytssystem 0.3 m PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an Super P<sup>®</sup> Aktivkohle Nanopartikeln durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob die Zugabe der leitfähigen Kohlenstoffnanopartikel einen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Elektrolytsystems hat (Abbildung 54).

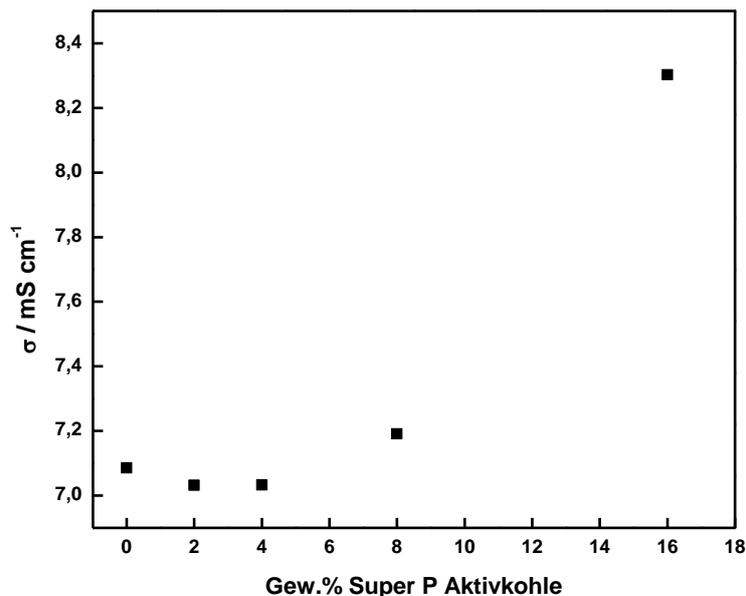


Abbildung 54: Leitfähigkeitsmessungen im Elektrolytssystem 0.3 m PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN mit unterschiedlichen Gewichtsprozent an Super P<sup>®</sup> Aktivkohle Nanopartikeln; T = 20.4 °C.

Die hier erhaltenen Werte für die Leitfähigkeit des Elektrolytsystems sind die Mittelwerte aus jeweils drei Messungen. Die Streuung der Messwerte ist sehr klein. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten 0.3 m PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/CH<sub>3</sub>CN ohne Zusatz von Super P<sup>®</sup> Aktivkohle beträgt 7.08 mS/cm. Durch die Zugabe von 2 bzw. 4 Gew.% der Kohlenstoffnanopartikel nimmt die Leitfähigkeit zunächst ab, wohingegen sie bei 8 bzw. 16 Gew.% wieder ansteigt. Bei 16 Gew.% Aktivkohle beträgt die Leitfähigkeit 8.30 mS/cm. Der Effekt der Kohlenstoffnanopartikel auf die Leitfähigkeit des Elektrolyt-systems ist nur sehr gering. Typischerweise werden im Zusammenhang mit der Zunahme bzw. Abnahme von Leitfähigkeiten Größenordnungen diskutiert. Es lässt sich die Aussage treffen, dass ein Effekt der Kohlenstoffnanopartikel auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten kaum vorhanden ist.

### 3.7.4 Fazit

Die Kompositdispersion konnte erfolgreich als Elektrolyt für die reduktive Cyclisierung von (*E,E*)-5,5-Dimethyl-2,7-nonadiendisäuremethylester (**263**) zum Cyclopentanderivat **264** eingesetzt werden. Das Cyclisierungsprodukt **264** wurde in guten Ausbeuten von bis zu 74% erhalten. Die Bildung eines 6-gliedrigen Ringes erwies sich zunächst als Herausforderung. Nach der Erniedrigung der Konzentration des Polyelektrolyten sowie der Erhöhung der Menge an Kohlenstoffnanopartikeln wurde das gewünschte Cyclohexanderivat **270** dennoch in einer Ausbeute von 30% (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie) erhalten. Ein Kontrollexperiment im klassischen Elektrolytsystem Bu<sub>4</sub>NBr/CH<sub>3</sub>CN lieferte mit 44% an **270** deutlich höhere Ausbeuten. Weiterhin konnte Zimtsäuremethylester (**272**) in einer Ausbeute von bis zu 32% zum Cyclopentanonderivat **274** umgesetzt werden. An dieser Stelle lieferte ein Kontrollexperiment in Et<sub>4</sub>NOTs/CH<sub>3</sub>CN vergleichbare Ausbeuten an **274**. Die reduktive Cyclisierung von (*E*)-7-Oxo-2-heptensäuremethylester (**275**) zum 5-Ring **276** sowie die Dehalogenierung des Prolinderivates **21** konnten nicht realisiert werden.

Das Elektrolytsystem weist aufgrund des hohen Molekulargewichtes des Polyelektrolyten (M<sub>w</sub> = 200 000-350 000 g/mol) eine sehr hohe Viskosität auf, wodurch der Massetransport limitiert ist. Zudem kann das Polykation die Kathode bedecken und diese blockieren, sodass Substraten der Zugang zur dieser verhindert wird. Es wird ein Kondensator erzeugt, der aufgeladen wird und letztendlich in geladenem Zustand zu einem Zusammenbruch des Stromflusses der potentiostatisch durchgeführten Elektrolysen führt. In diesem Fall kann zudem von einem erhöhten Spannungsabfall über die elektrochemische Doppelschicht ausgegangen werden (Abbildung 55).

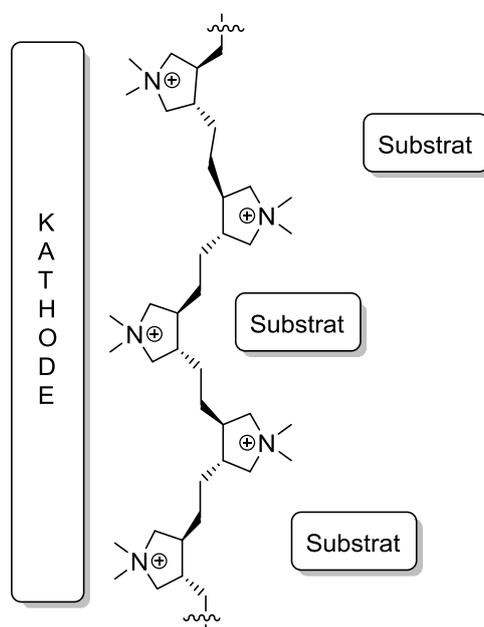


Abbildung 55: Blockierung des Zuganges der Kathode durch das Polykation.

Die Bedeckung einer Kathode mit oligomeren Ammoniumsalzen (bis zu 4 Wiederholungseinheiten) wurde von *Waldvogel* und Mitarbeitern ausgenutzt um die Entstehung von Wasserstoff zu minimieren, die bei einem kathodischen Prozess in einem protischen Medium zu unerwünschten Stromverlusten führt. In diesem Ansatz war eine Blockierung der Kathode erwünscht.<sup>[178]</sup>

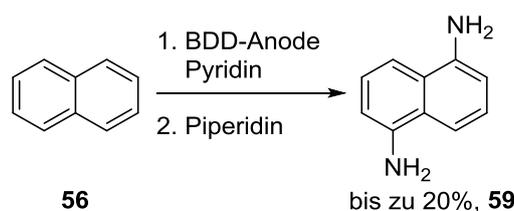
Ein positiver Effekt der Kohlenstoffnanopartikel auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten sowie auf das Gelingen einer elektrochemischen Transformation ist kaum gegeben. Zudem führt der Einsatz der

Nanopartikel zu einer arbeitsintensiven Reinigung der verwendeten Glasgeräte, insbesondere der porösen Glasfritte, die als Separator zwischen Anoden- und Kathodenraum eingesetzt wird, sodass der praktische Nutzen fraglich ist.

## 4 Zusammenfassung

### 4.1 BDD-Anoden als leistungsfähiges Anodenmaterial zur elektrochemischen C,H-Aminierung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein innovativer, direkter, elektrochemischer Zugang zu der technisch wichtigen Basischemikalie 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) ausgehend von Naphthalin (**56**) gezeigt werden.<sup>[112]</sup> Aufgrund elektrostatischer Faktoren verläuft die Umsetzung hoch regioselektiv. Bor-dotierte Diamant-Elektroden erwiesen sich als Schlüssel zum Erfolg dieser elektroorganischen Transformation. Die technische Synthese von 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) kann durch diese elektrochemisch initiierte Reaktionssequenz um mehrere Stufen verkürzt werden, was enorme wirtschaftliche sowie ökologische Vorteile mit sich bringt. Es wurde eine große Anzahl an Reaktionsparametern wie beispielsweise das Elektrolytsystem, die Stromdichte, die Ladungsmenge der Zellaufbau sowie die Reaktionsführung untersucht und optimiert, sodass die Ausbeute des Diamins **59** auf bis zu 20% gesteigert werden konnte (Schema 97).



Schema 97: Direkte, elektrochemische Synthese der Basischemikalie 1,5-Diaminonaphthalin (**59**) ausgehend von Naphthalin (**56**).

Durchgeführte CV-Studien gaben einen Einblick in die Oxidationspotentiale der an der Reaktion beteiligten Intermediate. Es konnte gezeigt werden, dass der Elektrolyt wider Erwarten keinen Einfluss auf die Lage des Oxidationspotentials der 1-Naphthylpyridinium-Zwischenstufe **83** hat. Die Steigerung der Ausbeute auf >20% war bislang nicht möglich. Limitierende Faktoren können zum einen die hohe Polymerisationstendenz anodisch erzeugter Naphthalin Radikal-Kationen sein,<sup>[114–117]</sup> zum anderen kann die, zur Umsetzung nötige, hohe Stromdichte in Kombination mit BDD-Anoden zur einer teilweisen Mineralisierung des organischen Substrates über komplexe Reaktionswege führen.<sup>[50,51]</sup>

Die Reaktionssequenz konnte auf weitere Substrate wie Diphenylmethan übertragen werden, sodass die folgenden, ebenfalls technisch hoch interessanten, Methylendiphenyldianiline direkt auf elektrochemischen Weg erhalten werden konnten. Aufgrund der niedrigen Ausbeute sowie der zeitintensiven Trennung der regioisomeren Diamine wurde die Optimierung der Reaktion nicht weiter verfolgt (Abbildung 56).

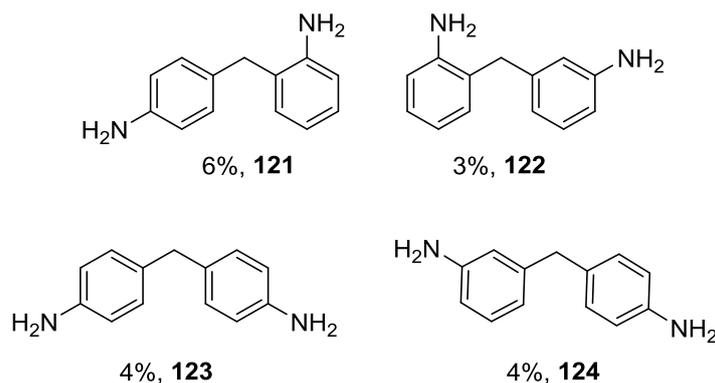
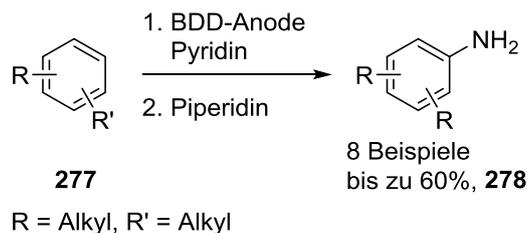


Abbildung 56: Elektrochemisch zugängliche Methylen-diphenyldianiline unter Verwendung von Diphenylmethan als Substrat und Bor-dotierten Diamant-Anoden.

Weitergehend konnte gezeigt werden, dass Bor-dotierter Diamant ebenfalls leistungsfähig hinsichtlich der einfachen elektrochemischen Aminierung gering aktivierter Substrate, wie einfacher Alkylbenzole **277**, ist. Die von *Yoshida* entwickelte Aminierung elektronenreicher, zumeist methoxylierter, Aromaten konnte somit erfolgreich auf elektronenärmere aromatische Systeme ausgeweitet werden.<sup>[123]</sup> Andere Kohlenstoff-basierte Anodenmaterialien zeigen bei der Umsetzung elektronenärmerer Alkylaromaten **277** keine oder eine deutlich schlechtere Leistung (Schema 98).



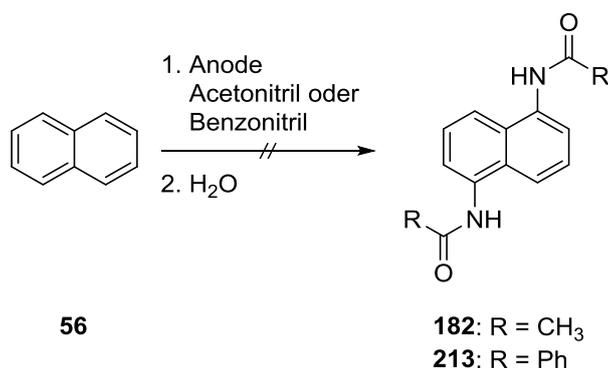
Schema 98: Anodische C,H-Aminierung von gering aktivierten Alkylaromaten **277** unter Verwendung einer BDD-Anode.

Entgegen der Erwartung fand keine Funktionalisierung der benzylicchen Positionen der Alkylaromaten statt. Die doppelte Kernaminierung von einfachen Alkyl-substituierten Arenen scheiterte an den hohen Oxidationspotentialen der intermediär gebildeten, einfachen Pyridinium-Derivate. So findet die weitere Oxidation laut Cyclovoltammetrie-Messungen im Bereich der anodischen Zersetzung des Elektrolyten  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  statt und konkurriert mit dieser. Nitroaromaten wie Nitrotoluol (**161**) und Nitrobenzol (**159**) sind bereits zu elektronenarm und lassen sich für eine einfache Aminierung vermutlich nicht innerhalb des Potentialfensters des verwendeten Elektrolyten  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/1,2\text{-Propylencarbonat}$  oxidieren.

## 4.2 Acetonitril und Benzonitril als Stickstoffquellen

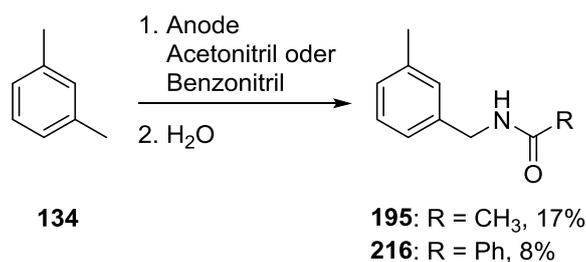
Neben Pyridin wurden Acetonitril und Benzonitril auf ihre Eignung als Stickstoffquellen in der doppelten elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position evaluiert. Die Funktionalisierung sollte über intermediär gebildete Nitriliumsalze laufen und aufgrund elektrostatischer sowie sterischer Faktoren selektiv in 1,5-Position erfolgen. Dieses Konzept wurde bereits erfolgreich bei der selektiven 1,5-Funktionalisierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung von Pyridin als Stickstoffnukleophil aufgezeigt.

Die doppelte anodische Acetamidierung bzw. Benzamidierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position konnte nicht realisiert werden (Schema 99).



Schema 99: Versuchte anodische Acetamidierung bzw. Benzamidierung von Naphthalin (**56**) in 1,5-Position.

Daneben wurde die doppelte anodische Acetamidierung bzw. Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) angestrebt, um so einen neuartigen Zugang zu dem technisch wichtigen 1,3-Di(aminomethyl)benzol (**140**) aufzuzeigen. Im Rahmen dieser Versuche konnte die einfache anodische Acetamidierung bzw. Benzamidierung der benzylichen Position von *m*-Xylol (**134**) unter galvanostatischen Bedingungen realisiert werden (Schema 100).



Schema 100: Erfolgreiche einfache anodische Acetamidierung bzw. Benzamidierung von *m*-Xylol (**134**) unter galvanostatischen Bedingungen.

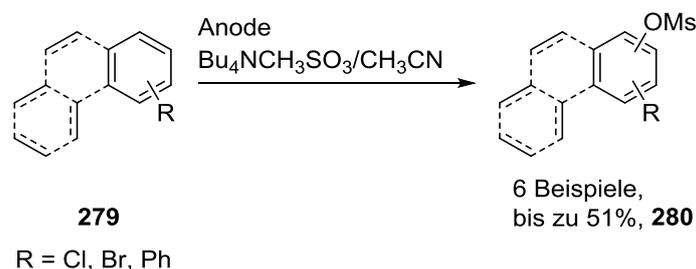
Die zweifache anodische Acetamidierung sowie Benzamidierung der benzylichen Positionen von *m*-Xylol (**134**) fand laut ESI-MS vermutlich statt, allerdings konnten die zweifach funktionalisierten Produkte nicht isoliert werden. Möglicherweise entstanden diese nur in Spuren. So bleibt ein direkter elektrochemischer Syntheseweg zur Darstellung von 1,3-Di(aminomethyl)benzol (**140**) vorerst verschlossen.

Die anodische Acetamidierung bzw. Benzamidierung von aromatischen Substraten ist aufgrund der geringen Nucleophilie von Acetonitril und Benzonitril eindeutig limitiert. So wurde bei den

durchgeführten Elektrolysen zumeist die Bildung von Dimeren der jeweiligen aromatischen Substrate als konkurrierende Nebenreaktion beobachtet.<sup>[117,118,145]</sup> Über weitere Oxidationssequenzen können die zunächst gebildeten Dimere letztendlich zu höhermolekularen Verbindungen umgesetzt werden.

### 4.3 Anodische Mesylierung und Benzolsulfonierung

Ferner wurde erfolgreich die erste anodische Mesylierung von aromatischen Substraten unter Verwendung von Methylsulfonat als Nukleophil gezeigt. Die so zugänglichen Arylmesylate **280** sind wichtige Elektrophile in einer Vielzahl palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen.<sup>[149,151]</sup> Die gefundene Reaktionssequenz wurde am Beispiel von Naphthalin (**56**) optimiert und anschließend auf weitere aromatische Substrate übertragen (Schema 101).



Schema 101: Anodische Mesylierung aromatischer Substrate **279**.

Neben Methylsulfonat wurde Benzolsulfonat **248** erfolgreich als Nukleophil eingesetzt. 1-Phenylsulfonyloxynaphthalin (**250**) und 4-Phenylsulfonyloxybiphenyl (**251**) wurden in einer Ausbeute von 43% bzw. 25% erhalten (Abbildung 57).

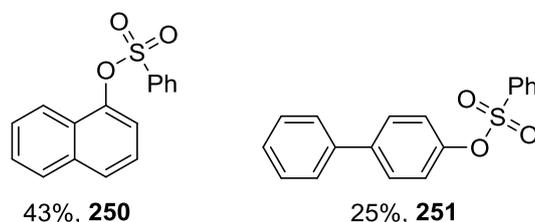


Abbildung 57: 1-Phenylsulfonyloxynaphthalin (**250**) und 4-Phenylsulfonyloxybiphenyl (**251**).

### 4.4 Polyelektrolyt-basiertes Medium für die organische Elektrosynthese

Mit dem Ziel den Anwendungsbereich des von *Little et al.* entwickelten Elektrolytsystems PDDA(Tf<sub>2</sub>N)/Super P<sup>®</sup> Aktivkohle/CH<sub>3</sub>CN<sup>[169]</sup> zu erweitern, wurden reduktive Cyclisierungen in diesem Medium durchgeführt.<sup>[171]</sup> Die erhaltenen Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass das Elektrolytsystem nur bedingt für die elektroorganische Synthese einsetzbar ist. Durch das genutzte Polykation kommt es zur Erzeugung eines Kondensators an der Kathode. Sobald dieser aufgeladen ist, bricht der Stromfluss der potentiostatisch durchgeführten Elektrolysen zusammen. Zudem limitiert die hohe Viskosität des Systems einen effektiven Massetransport. Der Einsatz von Kohlenstoffnanopartikel in dem Elektrolytsystem hat des Weiteren eine arbeitsintensive Reinigung der verwendeten Glasgeräte zur Folge, sodass der praktische Nutzen fraglich ist.

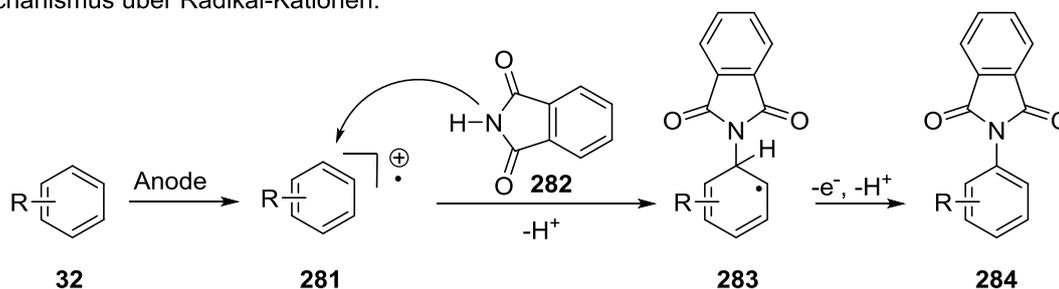
## 5 Ausblick

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit zur Erschließung zukünftiger Projekte, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen:

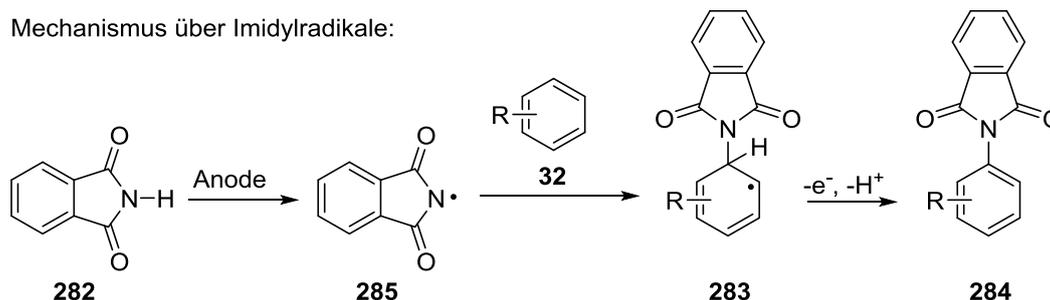
### 5.1 Einsatz alternativer Stickstoffnukleophile zur anodischen C,N-Bindungsbildung

Als weitere kostengünstige Stickstoffquelle könnten maskierte Ammoniakäquivalente wie Phthalimid **282** oder Succinimid für eine anodische C,N-Bindungsbildung eingesetzt werden. Die oxidative Imidierung von aromatischen Substraten unter Verwendung von hypervalenten Iodverbindungen wie  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  und Phthalimid **282** bzw. Succinimid wurde bereits von *DeBoef*<sup>[79]</sup> und *Chang*<sup>[78]</sup> beschrieben. Anstelle der hypervalenten Iodverbindung als Reagenz-basiertes Oxidationsmittel könnte die Oxidationssequenz elektrochemisch initiiert werden. Hierbei könnten die beiden folgenden Reaktionspfade auftreten: Zum einen ist ein Mechanismus über anodisch generierte aromatische Radikal-Kationen denkbar, die von Phthalimid **282** als Nukleophil abgefangen werden,<sup>[79,179]</sup> zum anderen könnte ein anodisch erzeugtes Imidylradikal **285** die Imidierungssequenz einleiten.<sup>[81,82]</sup> Da die anodische Bildung von Amidylradikalen bekannt ist,<sup>[180]</sup> sollte die elektrochemische Bildung von Imidylradikalen wie **285** analog realisierbar sein (Schema 102).

Mechanismus über Radikal-Kationen:

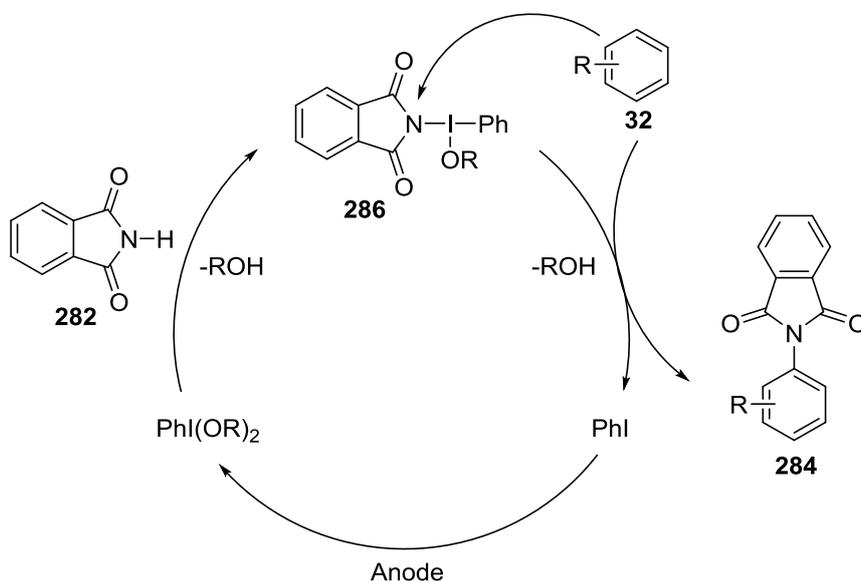


Mechanismus über Imidylradikale:



Schema 102: Mögliche anodisch initiierte Reaktionspfade zur Imidierung von aromatischen Substraten.

Neben der direkten elektrochemischen Imidierung aromatischer Substrate könnte eine indirekte Variante unter Verwendung einer hypervalenten Iodverbindungen als Redoxmediator in Betracht gezogen werden.<sup>[181]</sup> Mechanistisch gesehen könnte in diesem Fall das stark elektrophile Intermediat **286** entstehen, welches vom Aromaten **32**, der in diesem Fall als Nukleophil fungiert, unter C,N-Bindungsbildung angegriffen wird (Schema 103).<sup>[78,79]</sup>

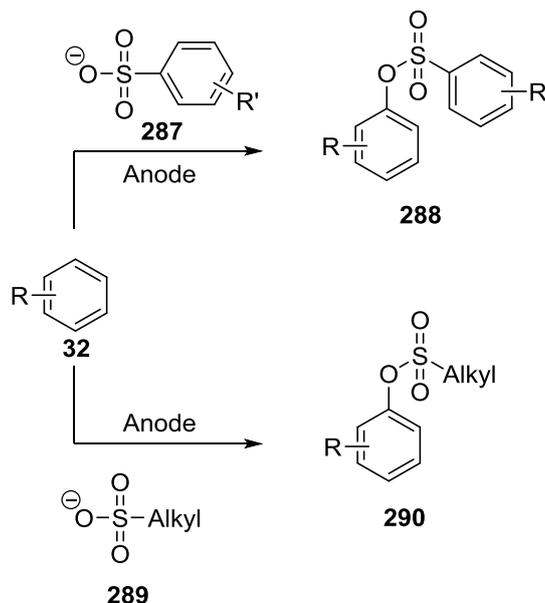


Schema 103: Elektrochemische Imidierung von aromatischen Substraten unter Verwendung einer hypervalenten Iodverbindung als Redoxmediator.

Im Fall von Naphthalin (**56**) als Substrat sollten bei erfolgreicher einfacher anodischer Imidierung in 1-Position nach den hier vorgestellten Konzepten Elektrolysebedingungen zur zweifachen Imidierung aufgefunden werden. Aufgrund sterischer sowie elektrostatischer Faktoren kann eine regioselektive Imidierung in 1,5-Position erwartet werden. Neben der Kernfunktionalisierung könnte durch die Verwendung geeigneter Imide wie beispielsweise  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$  selektiv eine Funktionalisierung benzylicher Positionen erfolgen<sup>[78]</sup> und somit ein Zugang zu 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol (**140**) geschaffen werden.

## 5.2 Anodische Einführung weiterer Sulfonatgruppen in aromatische Substrate

Die erfolgreich aufgezeigte anodische Mesylierung sowie Benzolsulfonierung aromatischer Substrate eröffnet die Möglichkeit weitere Alkylsulfonate **289** bzw. Arylsulfonate **287** als Nucleophile in dieser Reaktion einzusetzen (Schema 104).



Schema 104: Anodische Einführung verschiedener Sulfonatgruppen in aromatische Substrate.

Wird beispielsweise *p*-Toluolsulfonat (**222**) als Nucleophil eingesetzt, könnten Aryltosylate erhalten werden. Aryltosylate werden als Elektrophile in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt und sind daher wichtige Synthesebausteine in der organischen Chemie.<sup>[150,151]</sup> Ferner sollte die bereits erfolgreich aufgezeigte zweifache anodische Mesylierung von Biphenyl (**244**) optimiert werden und auf weitere aromatische Substrate übertragen werden. So könnten durch eine direkte elektrochemische Reaktionssequenz difunktionalisierte aromatische Verbindungen aus einfachen nicht-funktionalisierten Arenen erhalten werden.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Methoden

Alle Reagenzien und Lösungsmittel für die präparative Synthese wurden analysenrein eingesetzt. Falls nötig, wurden Lösungsmittel unter Verwendung der in der Literatur beschriebenen Methoden getrocknet und weiter gereinigt.<sup>[182]</sup> Weiterhin wurden trockene Lösungsmittel aus einem MB SPS 800 Lösungsmittelsystem (*M. Braun Inertgas-Systeme*, Garching, Deutschland) bezogen. Getrocknete Lösungsmittel wurden unter Argon gelagert und mittels Spritzen transferiert.

Für die Dünnschichtchromatographie wurde Silikagel 60 auf Glas oder Aluminium ( $F_{254}$ , *Merck*, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Verbindungen wurden mittels UV-Licht oder Anfärbereagenzien visualisiert. Als Anfärbereagenzien kamen Cer-Molybdatophosphorsäure (25 g Molybdatophosphorsäure, 10 g Cer(IV)-sulfat Tetrahydrat und 60 g konzentrierte Schwefelsäure in 900 mL Wasser), *para*-Anisaldehyd-Reagenz (0.5 mL *p*-Anisaldehyd, 1.0 mL konzentrierte Schwefelsäure in 50 mL Eisessig) und Vanillin/Schwefelsäure-Reagenz (0.5 g Vanillin in 80 mL konzentrierter Schwefelsäure und 20 mL Ethanol) zum Einsatz. Die Anfärbung erfolgte durch kurzes Eintauchen und anschließendem Erhitzen mit einem Heißluftfön.

Gaschromatographische Analysen erfolgten unter Verwendung eines GC-2010 und eines GC-2025 Gaschromatographs (*Shimadzu*, Japan). Es kam jeweils eine Zebron ZB-5MSi Kapillarsäule (*Phenomenex*, USA; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase: 0.25  $\mu$ m; Trägergas: Wasserstoff) zum Einsatz. Weiterhin wurde eine HP-5 Kapillarsäule (*Agilent Technologies*, USA; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase: 0.25  $\mu$ m; Trägergas: Wasserstoff) verwendet. Charakterisierungen mittels GC/MS wurden mit einem QP2010 Chromatograph/Massenspektrometer (*Shimadzu*, Japan) durchgeführt. Hierbei wurde eine Zebron ZB-5MSi Kapillarsäule (*Phenomenex*, USA; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase: 0.25  $\mu$ m; Trägergas: Helium) sowie eine HP 1 Kapillarsäule (*Agilent Technologies*, USA; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase: 0.25  $\mu$ m; Trägergas: Helium) verwendet.

Silikagel 60 M (*Machery & Nagel*, Düren, Deutschland; Partikelgröße: 0.04-0.063 mm) sowie SilicaFlash F60 Silikagel (*SiliCycle*, Quebec, Kanada; Partikelgröße: 0.04-0.063 mm) wurde für die präparativen flüssigchromatographischen Trennungen verwendet. Es wurde hierbei mit einem Maximaldruck von 0.6 bar gearbeitet. Weiterhin kam ein Chromatographiesystem Sepacore® Flash (*Büchi*, Flawil, Schweiz) zum Einsatz. Unter Verwendung dieses Chromatographiesystems wurden Flussgeschwindigkeiten von maximal 100 mL/min bei einem Maximaldruck von 10 bar eingesetzt. Lösungsmittel (Cyclohexan, Ethylacetat, Hexan) wurden vor Gebrauch destillativ gereinigt. Die  $R_f$ -Werte sind in Abhängigkeit des jeweiligen Laufmittelgemisches angegeben.

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP 3 (*Stuart Scientific*, Staffordshire, Großbritannien) gemessen und sind nicht korrigiert. Die Aufheizrate betrug jeweils 1 °C/min.

Elementaranalysen wurden mit einem Vario Micro Cube (*Elementar Analysensysteme*, Hanau, Deutschland) durchgeführt.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an Multikernresonanzspektrometern des Typs Avance III HD 300, Avance II 400, Avance III HD 400 und Avance III 600 (*Bruker*, Karlsruhe, Deutschland) angefertigt. Weiterhin wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen an Spektrometern des Typs Varian Unity Inova 500 MHz und Varian Unity Inova AS600 600 MHz (*Agilent Technologies*, Santa Clara, USA) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden relativ zu dem Restgehalt an nicht deuteriertem Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{DMSO-d}_5$ ) angegeben. Die  $^{19}\text{F}$ -Spektren wurden relativ zu  $\text{CCl}_3\text{F}$  als externer Standard angegeben.

Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale erfolgte teilweise mit Hilfe von H,H-COSY, H,C-HSQC und H,C-HMBC-Spektren. Die chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte in ppm angegeben. Für die Multiplizitäten der NMR-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), p (Pentett) und m (Multipllett). Alle Kopplungskonstanten ( $J$ ) wurden mit der Anzahl der eingeschlossenen Bindungen in Hertz (Hz) angegeben. Die bei der Signalzuordnung angegebene Nummerierung entspricht der in den Formelschemata angegebenen Bezifferung.

Massenspektren, die mittels Elektrosprayionisation-Messungen (ESI) erhalten wurden, wurden an einem QTOF Ultima 3 (*Waters*, Milford, USA) angefertigt.

HPLC-Untersuchungen wurden an einem modularen System LC-20A Prominence (*Shimadzu*, Japan) unter Verwendung eines UV-Detektors SPD-20A/AV durchgeführt. Für die semipräparativen Trennungen diente eine Chromolith® SemiPrep RP-18 als Trennsäule mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 100 mm (*Merck*, Darmstadt, Deutschland). Für die analytischen HPLC-Untersuchungen wurde eine Eurospher II C18-Trennsäule (*KNAUER Wissenschaftliche Geräte*, Berlin, Deutschland) mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 4 mm (Porengröße: 100 Å; Partikelgröße: 5  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Weiterhin kam eine Chromolith® Performance RP-18 Trennsäule mit einem Durchmesser von 4.6 mm und einer Länge von 100 mm (*Merck*, Darmstadt, Deutschland) zum Einsatz.

Die präparativen HPLC-Trennungen wurden an einem modularen System Azura (*KNAUER Wissenschaftliche Geräte*, Berlin, Deutschland) unter Verwendung einer Eurospher II C18-Trennsäule (*KNAUER Wissenschaftliche Geräte*, Berlin, Deutschland) mit einer Länge von 250 mm und einem Durchmesser von 30 mm durchgeführt (Porengröße: 100 Å; Partikelgröße: 5  $\mu\text{m}$ ).

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem STOE IPDS-2T (*STOE & Cie*, Darmstadt, Deutschland) unter Verwendung einer  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ - bzw.  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Quelle angefertigt.

Cyclische Voltammetrie wurde unter Argon in einer ungeteilten Zelle mit 3-Elektrodenanordnung durchgeführt. Als Potentiostat wurde ein  $\mu$ -Autolab Type III Potentiostat (*Metrohm*, Herisau, Schweiz) sowie ein Potentiostat/Galvanostat 263A (*Princeton Applied Research*, Oak Ridge, USA) verwendet. Weiterhin wurde ein 600C Potentiostat (*CH Instruments*, Austin, USA) für die cyclovoltammetrischen Messungen eingesetzt. Als Arbeitselektroden kamen Glaskohlenstoff ( $d = 2 \text{ mm}$ ), Platin ( $d = 2 \text{ mm}$ ) und BDD ( $d = 5 \text{ mm}$ ) zum Einsatz. Als Gegenelektrode wurde ein Glaskohlenstoffstab oder ein Platindraht verwendet. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgNO<sub>3</sub>-Elektrode (Silberdraht in 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.01 M AgNO<sub>3</sub>).<sup>[183]</sup> Die Trennung vom Elektrolyt erfolgte über eine VYCOR-Fritte. Die potentiostatisch durchgeführten Elektrolysen wurden unter Verwendung eines 600C Potentiostaten (*CH Instruments*, Austin, USA) oder eines Autolab PGSTAT204 (*Metrohm*, Herisau, Schweiz) ausgeführt. Leitsalze für die elektroanalytischen Untersuchungen wurden 24 h unter Hochvakuum ( $10^{-3}$  bar) getrocknet und es wurden trockene Lösungsmittel eingesetzt.

Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem 856 Conductivity Module (*Metrohm*, Herisau, Schweiz) unter Verwendung einer 5-Ring-Leitfähigkeitsmesszelle (Zellkonstante:  $0.58 \text{ cm}^{-1}$ ; *Metrohm*, Herisau, Schweiz). Das System wurde vor jeder Messung mit einer wässrigen 0.1 M KCl-Lösung kalibriert.

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurden mit Gaussian09/DFT<sup>[184]</sup> unter Verwendung des B3LYP-Funktional und dem Basissatz 6-311g durchgeführt. Solvatationseffekte von Acetonitril als Lösungsmittel wurden unter Einbezug des PCM-Modells berücksichtigt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Textverarbeitungsprogramm Word 2016 (*Microsoft*, USA) angefertigt. Graphische Auswertungen erfolgten mit Origin 7.5 (*OriginLab Corporation*, USA). Die Formelschemata wurden mit ChemDraw Std 14.0 (*Cambridge Soft*, USA) erstellt. Literaturverwaltung und Archivierung erfolgte mit dem Programm Citavi 5 (*Swiss Academic Software*, Wädenswil, Schweiz). Für die Darstellung der Molekülstrukturen wurde die Software Mercury CSD 3.9 (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*, Cambridge, Großbritannien) verwendet.

## 6.2 Experimenteller Aufbau

Für die durchgeführten Screening-Experimente wurden geteilte Teflonzellen, die im Arbeitskreis *Waldvogel* entwickelt wurden, verwendet.<sup>[43]</sup> Als Separatoren zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum kamen die folgenden zum Einsatz: Glasfritte der Porosität P4 (*ROBU® Glasfilter-Geräte GmbH*, Hattert, Deutschland), Anionenaustauschermembran THOMAPOR® RCT®-High-Mechanical-Strength-AMX (*Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.*, Heidelberg, Deutschland), Kationenaustauschermembran Nafion 324®, Polypropylenmembran Celgard® 3401 mit einer Dicke von 25 µm und einer Porengröße von 0.043 µm (*Celgard*, USA). Als Dichtungsmaterial wurde ein O-Ring aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) verwendet. Der Abstand der Elektroden beträgt bei diesem Aufbau ca. 2 cm. Pro Halbraum können bis zu 6 mL Elektrolyt sowie Stoffmengen von bis zu 1.5 mmol eingesetzt werden. Die Zellen eignen sich somit hervorragend zum Screening einer Vielzahl an Elektrolyseparametern, da nur geringe Stoffmengen eingesetzt werden und Ergebnisse somit schnell erhalten werden können. Die geteilten Teflonzellen können in einen Edelstahlblock eingesetzt werden, sodass bis zu 6 Elektrolysen parallel durchgeführt werden können. Die individuelle Ansteuerung der einzelnen Zellen wird über einen Mehrkanalgalvanostaten (Spannungen bis zu 50 V und Ströme bis zu 50 mA für jeden Kanal) realisiert. Der Edelstahlblock kann zudem temperiert werden. Um eine ausreichende Konvektion des Elektrolyten zu gewährleisten, wird dieser mittels Magnetrührstab und Magnetrührer gerührt. (Abbildung 58).<sup>[43]</sup>

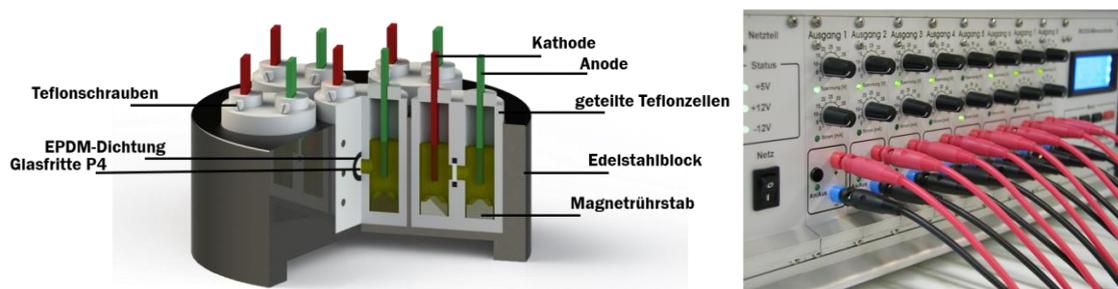


Abbildung 58: Screening-Block (links) und Mehrkanalgalvanostat (rechts).

Neben diesen geteilten Teflonzellen wurde eine ungeteilte Becherglaszelle verwendet. Diese Zelle besitzt einen Glasmantel, um eine Temperaturkontrolle des Elektrolyten während der Elektrolyse zu gewährleisten. Es können Elektrolytvolumina von bis zu 80 mL eingesetzt werden. Der Abstand der Elektroden beträgt hier ca. 2 cm. Für die Elektrolysen in größerem Maßstab in einer ungeteilten Zelle, bei denen als Anodenmaterial BDD verwendet wurde, kam eine Flanschzelle zum Einsatz. Hierbei wurde die BDD-Elektrode (nur einseitig beschichtet) über einen Glasflansch angepresst. Die Dichtung zwischen Glasflansch und BDD-Anode (12.6 cm<sup>2</sup>) wurde über einen Dichtungsring aus EPDM realisiert. Als Kathodenmaterial diente ein Nickel-Netz. Auch diese Zellgeometrie besitzt einen Glasmantel, wodurch der Elektrolyt temperiert werden kann (Abbildung 59).

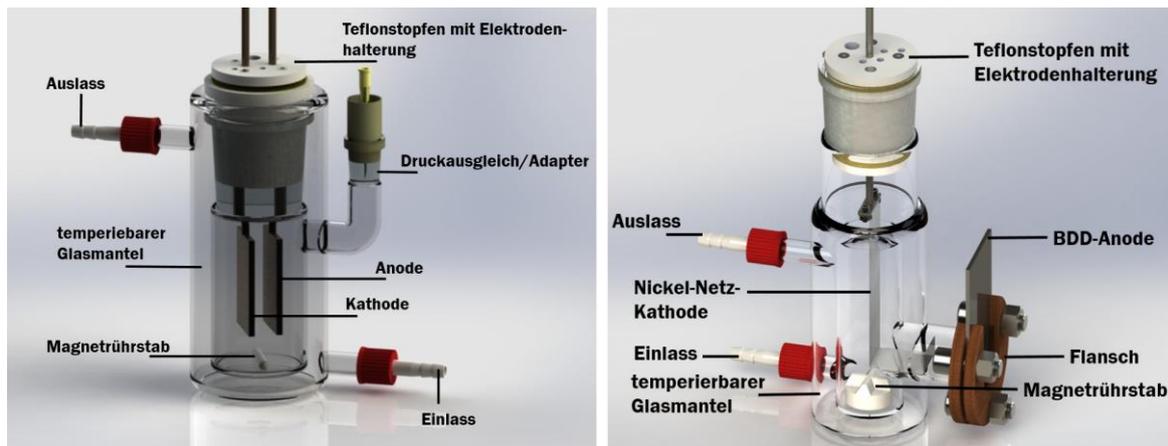


Abbildung 59: Ungeteilte Becherglaszelle mit Glasmantel zur Temperaturkontrolle, Elektroden und Magnetührstab (links) und ungeteilte Flanschzelle mit Glasmantel zur Temperaturkontrolle, BDD-Anode, Nickel-Netz-Kathode und Magnetührstab (rechts).

Weiterhin wurden geteilte H-Zellen, sowohl zum galvanostatischen Arbeiten (Abbildung 60, links), als auch zum potentiostatischen Arbeiten (Abbildung 60, rechts) verwendet. Die Trennung von Kathoden- und Anodenraum erfolgte hier durch einen porösen Separator aus gesintertem Glas oder Polymermembranen, sowie einem Dichtungsring aus EPDM. Pro Halbraum können bei der geteilten Zelle zum galvanostatischen Arbeiten Lösungsmittelvolumina von bis zu 70 mL eingesetzt werden. Der Abstand der Elektroden beträgt in diesem Fall ca. 12 cm. Zur Temperaturkontrolle der Elektrolysen ist auch hier ein Glasmantel vorhanden. Im Fall der H-Zelle zur Durchführung von potentiostatischen Elektrolysen kann ein Volumen von bis zu 15 mL pro Halbraum eingesetzt werden. Der Abstand der Elektroden beträgt hier ca. 7 cm (Abbildung 60).

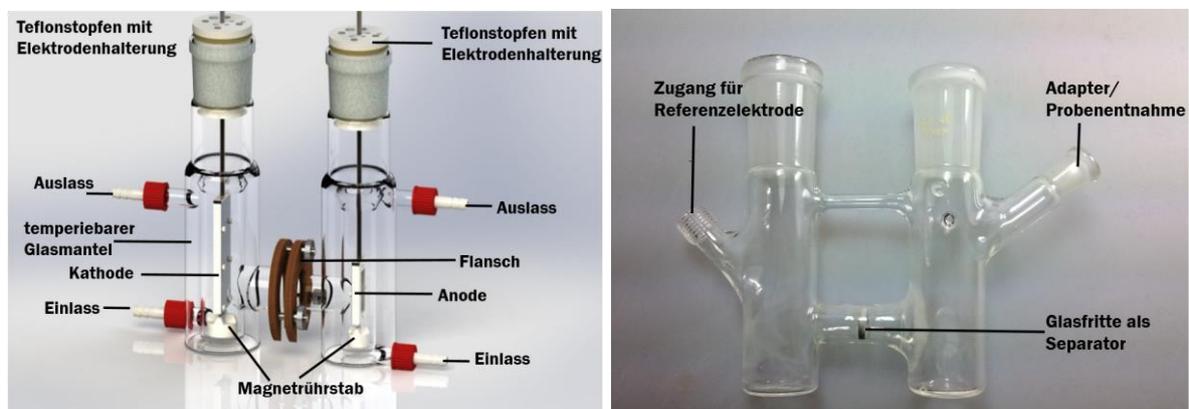


Abbildung 60: Geteilte H-Zelle für galvanostatische (links) und potentiostatische Elektrolysen (rechts).

Sofern nicht anders erwähnt, wurden alle Elektrolysen unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt. Als Elektrodenmaterialien für die elektrochemischen Versuche wurden Bor-dotierter Diamant (15  $\mu\text{m}$  auf Silizium, *CONDIA*S, Itzehoe, Deutschland), Sigrafil<sup>®</sup>, Graphitfilz, isostatischer Graphit (jeweils *SGL Carbon*, Wiesbaden, Deutschland), Glaskohlenstoff (*HTW Hochtemperatur-Werkstoffe*, Thierhaupten, Deutschland), Platin und Reticulated Vitreous Carbon (RVC, Porendichte: 30 PPI, *pores per inch*) eingesetzt. Die geometrische Elektrodenoberfläche wurde vor jeder Elektrolyse bestimmt und ist die Fläche, die der jeweiligen Gegenelektrode zugewandt ist.

## 6.3 Synthese und Charakterisierung

### 6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur elektrochemischen Aminierung von Aromaten nach *Yoshida* (AAV 1)

Die elektrochemische Reaktion wird in geteilten Teflonzellen durchgeführt. Als Anodenmaterial wird Bor-dotierter Diamant verwendet (Elektrodenfläche: 1.5-2.5 cm<sup>2</sup>). Als Kathodenmaterial kommt Platin zum Einsatz. In den Anodenraum wird eine Lösung bestehend aus der jeweiligen aromatischen Verbindung (0.5 mmol), 1 mL (0.98 g, 12.41 mmol) Pyridin und 5 mL 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN (trocken) gegeben. In den Kathodenraum wird eine Lösung aus 0.4 mL (0.68 g, 4.56 mmol) Trifluormethansulfonsäure und 6 mL 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN (trocken) gegeben. Die Elektrolysen werden galvanostatisch durchgeführt. Nachdem die jeweilige Ladungsmenge erreicht ist, wird die Reaktionslösung (Anoden- und Kathodenraum) in ein Druckrohr überführt, mit Acetonitril nachgespült und 1 mL (0.86 g, 10.0 mmol) Piperidin hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 12 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

### 6.3.2 1-Amino-5-nitronaphthalin (77) und 1-Amino-8-nitronaphthalin (78)

Es wird gemäß AAV 1 verfahren. Einwaage 1-Nitronaphthalin: 0.09 g (0.52 mmol).

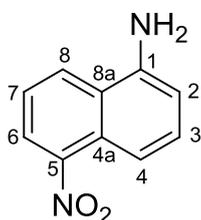
Ladungsmenge: 144 C (3 F).

Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: Zimmertemperatur.

Das nach AAV 1 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 95:5 bis 3:1 unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems aufgereinigt.

Es werden 0.02 g (0.11 mmol, 21%) eines rötlichen Feststoffes erhalten ( $R_F = 0.16$ , 3:1 Cyclohexan/Ethylacetat):



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 6.18 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.83 (dd, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1 H, H-2), 7.35-7.56 (m, 3 H, H-3, H-4, H-7), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H-8), 8.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1 H, H-6).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 108.4 (C-4), 108.8 (C-2), 121.8 (C-3 oder C-7), 123.4 (C-8, C-8a), 125.4 (C-4a), 128.2 (C-6), 130.6 (C-3 oder C-7), 146.0 (C-1), 146.6 (C-5).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, [M+H]<sup>+</sup>: 189.0659; gefunden: 189.0662.

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer authentischen Referenzprobe überein:

Synthese der Referenzprobe:

Gemäß *Párkányi et al.*<sup>[185]</sup> wird zu einer warmen Suspension aus 5.0 g (22.9 mmol, 1 Äquiv.) 1,5-Dinitronaphthalin in 130 mL Wasser langsam eine Lösung aus 3.6 g (47.0 mmol, 2 Äquiv.) Natriumsulfid in 40 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend für 2.5 h bei 80 °C gerührt. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 50 mL kaltem Wasser gewaschen und zweimal mit heißer, 2 N HCl extrahiert. Die sauren Extrakte werden anschließend durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung basisch gemacht und filtriert. Es werden 0.68 g (3.61 mmol, 16 %) eines roten Feststoffes erhalten.

Die analytischen Daten stimmen mit den oben aufgeführten Daten überein.

Die Struktur wurde zudem durch die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls bestätigt. Der Einkristall wurde durch Kristallisation von 20 mg 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**) aus *n*-Heptan/Methanol erhalten (Abbildung 61).

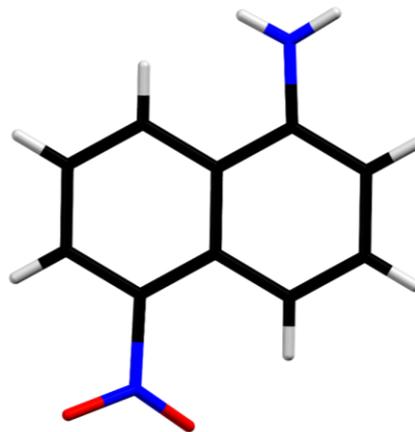


Abbildung 61: Molekülstruktur von 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**); Aufsicht auf das Naphthalingerüst..

Im Kristall stapelt sich 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**) unter Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen entlang der c-Achse in Ketten. Zwischen den Ketten liegen Wasserstoffbrückenbindungen vor (Abbildung 62).

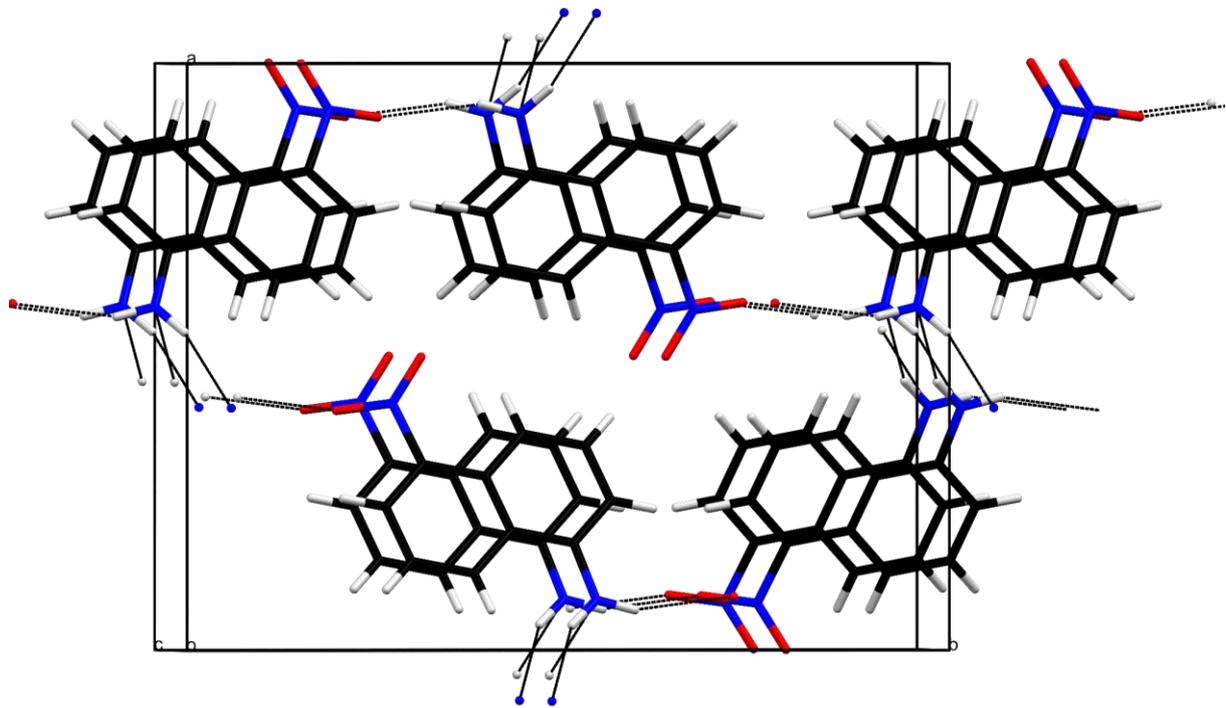
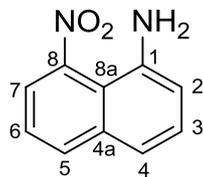


Abbildung 62: Packung von 1-Amino-5-nitronaphthalin (**77**); Wasserstoffbrückenbindungen schwarz gestrichelt.

Weiterhin werden 0.014 g (0.07 mmol, 14%) eines rötlichen Feststoffes erhalten:



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.11 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.97 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, H-2), 7.39-7.49 (m, 3 H, H-3, H-4, H-6), 7.67 (dd,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, H-5), 7.99 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 115.5 (C-8a), 116.8 (C-2), 120.7 (C-4), 122.5 (C-5), 124.2 (C-6), 128.2 (C-3), 133.5 (C-7), 136.1 (C-4a), 140.8 (C-1), 147.9 (C-8).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 189.0659; gefunden: 189.0669.

Die Struktur wurde zudem durch die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls bestätigt. Der Einkristall wurde durch mehrtägige Lösungsmitteldiffusion von *n*-Heptan in eine Lösung aus 20 mg 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**) in Dichlormethan bei Zimmertemperatur erhalten (Abbildung 63).

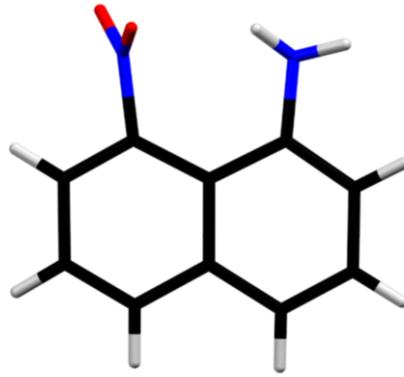


Abbildung 63: Molekülstruktur von 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**); Aufsicht auf das Naphthalingerüst.

Im Kristall ordnet sich 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**) über Wasserstoffbrückenbindungen in Strängen an. Zwischen den Strängen sind keine Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden jedoch kommt es zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (Abbildung 64).

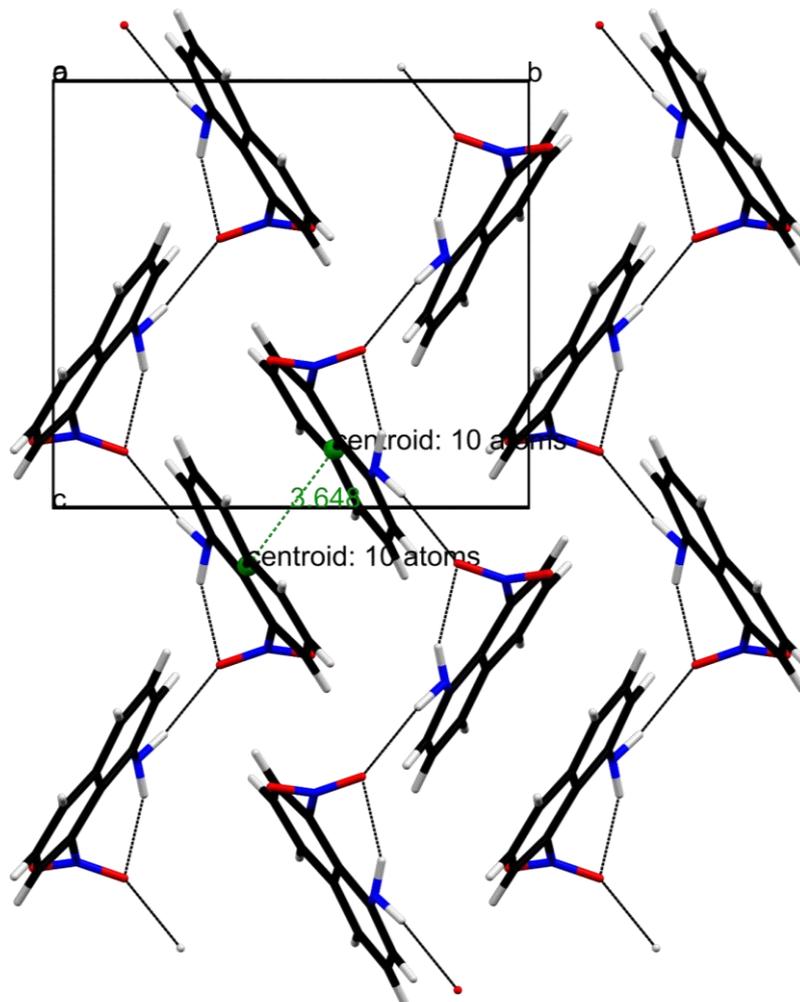
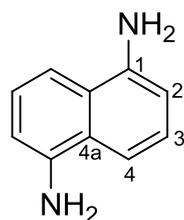


Abbildung 64: Packung von 1-Amino-8-nitronaphthalin (**78**); Blick entlang der *a*-Achse; Wasserstoffbrückenbindungen schwarz gestrichelt.

### 6.3.3 1,5-Diaminonaphthalin (59)



Es wird gemäß AAV 1 verfahren. Einwaage Naphthalin: 0.064 g (0.5 mmol).

Ladungsmenge: 288 C (6 F).

Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 60 °C.

Das nach AAV 1 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 ( $R_f = 0.39$ ) aufgereinigt. Es werden 0.01 g (0.06 mmol, 10%) eines braunen Feststoffes erhalten.

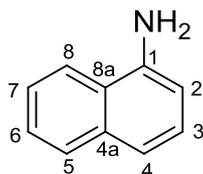
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.59 (bs, 4 H, NH<sub>2</sub>), 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, H-2), 7.03-7.09 (m, 2 H, H-3), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, H-4).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 107.4 (C-2), 110.0 (C-4), 123.7 (C-4a), 124.3 (C-3), 144.5 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, [M+H]<sup>+</sup>: 159.0917; gefunden: 159.0920.

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer kommerziell erhältlichen Probe von *Sigma Aldrich* überein.

### 6.3.4 1-Naphthylamin (96)



Es wird gemäß AAV 1 verfahren. Einwaage Naphthalin: 0.122 g (0.95 mmol).

Ladungsmenge: 247 C (3 F).

Anode: Graphitfilz (geometrische Abmessungen: 2.0 x 1.0 x 0.4 cm).

Stromstärke: 3 mA.

Temperatur: Zimmertemperatur.

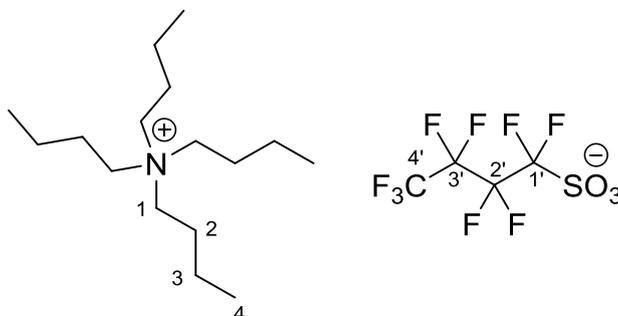
Das nach AAV 1 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 aufgereinigt. Es werden 0.102 g (0.713 mmol, 75%) eines braunen Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.14 (bs, NH<sub>2</sub>), 6.80 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H-2), 7.31-7.38 (m, 2 H, H-3, H-4), 7.43-7.46 (m, 2 H, H-6, H-7), 7.81-7.87 (m, 2 H, H-5, H-8).

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 109.8 (C-2), 119.0 (C-4), 120.9 (C-8), 123.7 (C-8a), 124.9 (C-7), 125.9 (C-6), 126.4 (C-3), 128.6 (C-5), 134.5 (C-4a), 142.2 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer kommerziell erhältlichen Probe von Merck überein.

### 6.3.5 Tetrabutylammoniumnonafluorbutansulfonat (98)



Gemäß einer Vorschrift von Marks *et al.*<sup>[186]</sup> werden 15 g (45.0 mmol, 1 Äquiv.) Kaliumperfluorbutansulfonat in 275 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Zu dieser Lösung werden 29.18 g (45.0 mmol, 1 Äquiv.) 40%ige Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Wasser gegeben. Nach einiger Zeit scheidet sich ein farbloses Öl am Boden des Reaktionskolbens ab. Das Wasser wird abdekantiert wobei das farblose Öl nach einiger Zeit kristallisiert. Das Rohprodukt wird mit destilliertem Wasser gewaschen und im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Es werden 21.2 g (39.0 mmol, 87%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 54.7-56.7 °C ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.97 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 12 H, H-4), 1.40 (m, 8 H, H-3), 1.59 (m, 8 H, H-2), 3.19 (m, 8 H, H-1).

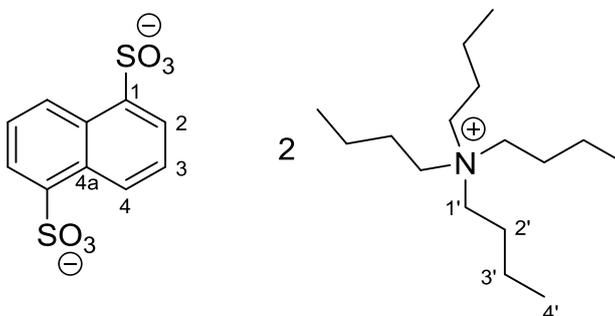
$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.6 (C-4), 19.7 (C-3), 24.0 (C-2), 58.7 (C-1).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -127.21 (m), -122.78 (m), -115.85 (m), -82.15 (m).

Elementaranalyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_9\text{NO}_3\text{S}_2$ : ber: C: 44.36, H: 6.70, N: 2.59, S: 5.92

gef: C: 44.71, H: 6.57, N: 2.57, S: 6.10.

### 6.3.6 Tetrabutylammonium-1,5-naphthalindisulfonat (99)



1 g (2.77 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,5-Naphthalindisulfonsäure werden in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und zu 3.6 g (5.55 mmol, 2.0 Äquiv.) 40%iger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wird das Wasser unter

vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Ethylacetat umkristallisiert. Das Produkt wird am Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) für 12 h getrocknet. Es werden 1.95 g (2.53 mmol, 92%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 193.6-194.6 °C (Dichlormethan/Ethylacetat).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.92 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 24 H, H-4'), 1.19-1.36 (m, 16 H, H-3'), 1.54 (m, 16 H, H-2'), 3.14 (m, 16 H, H-1'), 7.40 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz, 8.6 Hz, 2 H, H-3), 7.93 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 2 H, H-4), 8.82-8.92 (m, 2 H, H-2).

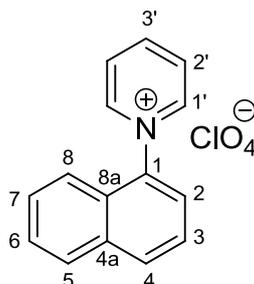
$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.5 (C-4'), 19.2 (C-3'), 23.1 (C-2'), 57.5 (C-1'), 123.8 (C-3), 123.9 (C-2), 129.1 (C-4), 129.6 (C-4a), 144.0 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$ , [Tetrabutylammonium]: 242.2842; gefunden: 242.2840.

Elementaranalyse für  $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ : ber: C: 65.41, H: 10.19, N: 3.63, S: 8.32

gef: C: 65.69, H: 9.04, N: 3.65, S: 8.45.

### 6.3.7 1-Naphthylpyridiniumperchlorat (100)



Es werden 1 g (7.8 mmol) Naphthalin und 1 mL (0.98 g, 12.41 mmol) Pyridin in 40 mL einer 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gelöst und in den Anodenraum einer geteilten H-Zelle gegeben. In den Kathodenraum wird eine Lösung aus 1 mL (0.98 g, 12.41 mmol) Pyridin und 40 mL einer 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gegeben. Die Trennung von Anoden- und Kathodenraum erfolgt über eine Nafion 324<sup>®</sup>-Membran, welche vor dem Start der Elektrolyse für 1 h im Elektrolytssystem 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  belassen wird. Anschließend wird die Elektrolyse gestartet.

Anode: Graphit; Elektrodenfläche: 8 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Platin.

Ladungsmenge: 1505 C (2 F).

Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: Zimmertemperatur.

Nach Ablauf der Elektrolysezeit wird die Reaktionslösung des Anodenraums in einen Rundkolben überführt, mit Acetonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 30 mL siedendem destilliertem Wasser extrahiert. Die wässrige Lösung wird anschließend für 24 h bei 4 °C belassen. Der hierdurch erhaltene leicht gelbliche, kristalline Feststoff wird abfiltriert und ein weiteres Mal aus destilliertem Wasser bei 100 °C umkristallisiert. Es werden 0.4 g (1.3 mmol, 16 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

Smp.: 125-126 °C ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.36 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, H-8), 7.65-7.74 (m, 1-H, H-7), 7.71-7.81 (m, 1-H, H-6), 7.82 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz, 7.4 Hz, 1 H, H-3), 8.02 (dd,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, H-2), 8.24 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H-5), 8.36 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, H-4), 8.39-8.44 (m, 2 H, H-2'), 8.90-8.95 (m, 1 H, H-3'), 9.39 (dd,  $^3J = 6.6$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, H-1').

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 120.8 (C-8), 124.7 (C-2), 125.5 (C-3), 126.9 (C-8a), 127.8 (C-6), 128.4 (C-2'), 128.6 (C-5), 129.0 (C-7), 131.7 (C-4), 133.5 (C-4a), 138.9 (C-1), 146.7 (C-1'), 147.5 (C-3').

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}^+$ ,  $[\text{M-CIO}_4]^+$ : 206.0964; gefunden: 206.0968.

Elementaranalyse für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ :

ber: C: 58.93, H: 3.96, N: 4.58

gef: C: 59.17, H: 4.21, N: 4.59.

### 6.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aminierung von Diphenylmethan (AAV 2)

Es werden 0.429 g (2.55 mmol) Diphenylmethan und 5 mL (4.9 g, 61.95 mmol) Pyridin in 25 mL einer 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gelöst. Anschließend werden jeweils 6 mL dieser Lösung in die Anodenräume von fünf geteilten Teflonzellen gegeben. In die Kathodenräume wird jeweils eine Lösung aus 6 mL einer 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung und 0.4 mL (0.68 g, 4.56 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben.

Anode: BDD; Elektrodenfläche: 2.5 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Platin; Elektrodenfläche: 2.5 cm<sup>2</sup>.

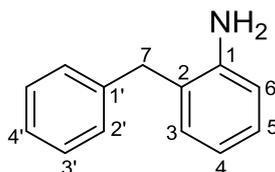
Ladungsmenge: jeweils 6 F.

Stromdichte: 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 60 °C.

Nach vollendeter Elektrolyse wird der Anoden- und Kathodenraum in jeweils ein Druckrohr überführt, mit Acetonitril nachgespült, 1 mL (0.86 g, 10.0 mmol) Piperidin zugegeben und für 12 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend werden die fünf Reaktionsmischungen in einem Rundkolben vereint, mit Acetonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat gelöst und über eine Filtrationssäule (Kieselgel; Laufmittel: Ethylacetat) gegeben. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 bis 1:1 weiter aufgereinigt. Falls nötig, werden Mischfraktionen einer weiteren Aufreinigung mittels semipräparativer HPLC unterzogen. Als mobile Phase wird hierzu Acetonitril + 0.1% Triethylamin/Wasser im Verhältnis von 15:85 verwendet. Die so erhaltenen Fraktionen werden fünfmal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die hierdurch erhaltenen Feststoffe werden im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei 40 °C getrocknet.

### 6.3.9 2-Benzylanilin (119)



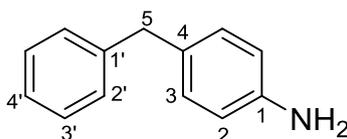
Es wird gemäß AAV 2 verfahren.  $R_F = 0.48$  (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1). Es werden 0.043 g (0.235 mmol, 10%) eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.79 (s, 2 H, H-7), 4.83 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.46-6.52 (m, 1 H, H-4), 6.64 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, H-6), 6.85 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, H-3), 6.88-6.96 (m, 1 H, H-5), 7.14-7.31 (m, 5 H, H-2', H-3', H-4').

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 36.5 (C-7), 114.7 (C-6), 116.2 (C-4), 124.3 (C-2), 125.8 (C-4'), 126.9 (C-5), 128.3 (C-3'), 128.8 (C-2'), 129.9 (C-3), 140.4 (C-1'), 146.1 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 184.1121; gefunden: 184.1134.

### 6.3.10 4-Benzylanilin (120)



Es wird gemäß AAV 2 verfahren.  $R_F = 0.48$  (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1). Es werden 0.052 g (0.282 mmol, 11%) eines gelben Feststoffes erhalten.

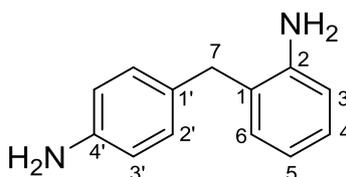
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.75 (s, 2 H, H-5), 4.87 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.50 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H-2), 6.87 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H-3), 7.10-7.30 (m, 5 H, H-2', H-3', H-4').

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 40.5 (C-5), 114.0 (C-2), 125.6 (C-4'), 128.2 (C-4), 128.2 (C-2' oder C-3'), 128.5 (C-2' oder C-3'), 129.1 (C-3), 142.4 (C-1'), 146.7 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 184.1121; gefunden: 184.1114.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[187]</sup>

### 6.3.11 2,4'-Diaminodiphenylmethan (121)



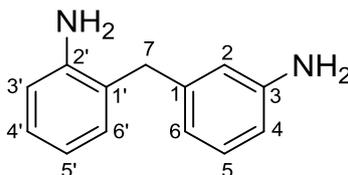
Es wird gemäß AAV 2 verfahren. Es werden 0.030 g (0.151 mmol, 6%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.63 (s, 2 H, H-7), 5.75 (bs, 4 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.45-6.50 (m, 1 H, H-3), 6.63-6.68 (m, 3 H, H-3', H-5), 6.79 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, H-6), 6.87 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, H-4), 6.92 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H-2').

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 35.8 (C-7), 114.9 (C-5), 115.6 (C-3'), 116.4 (C-3), 125.4 (C-1), 126.5 (C-4), 129.1 (C-1'), 129.3 (C-2'), 129.5 (C-6), 143.7 (C-4'), 145.5 (C-2).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 199.1230; gefunden: 199.1242.

### 6.3.12 3,2'-Diaminodiphenylmethan (122)



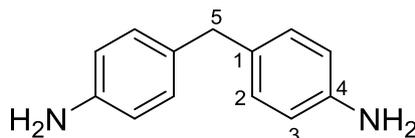
Es wird gemäß AAV 2 verfahren. Es werden 0.018 g (0.091 mmol, 3%) eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.65 (s, 2 H, H-7), 5.62 (bs, 4 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.46-6.54 (m, 4 H, H-4, H-2, H-5', H-6), 6.66 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, H-3'), 6.83 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1 H, H-6'), 6.88-6.94 (m, 1 H, H-5'), 6.93-7.02 (m, 1 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 36.7 (C-7), 113.0 (C-4), 115.0 (C-3'), 115.5 (C-2), 116.7 (C-5'), 118.2 (C-6), 124.9 (C-1'), 126.7 (C-4'), 128.8 (C-5), 129.8 (C-6'), 140.8 (C-1), 145.4 (C-2'), 146.3 (C-3).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 199.1230; gefunden: 199.1237.

### 6.3.13 4,4'-Diaminodiphenylmethan (123)



Es wird gemäß AAV 2 verfahren. Es werden 0.020 g (0.101 mmol, 4%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

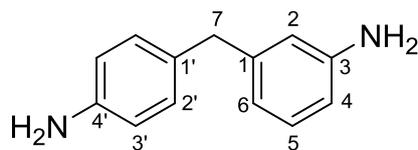
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.56 (s, 2 H, H-5), 4.80 (bs, 4 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.47 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4 H, H-3), 6.81 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4 H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 39.8 (C-5), 114.0 (C-3), 128.9 (C-2), 129.4 (C-1), 146.4 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 199.1230; gefunden: 199.1245.

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer kommerziell erhältlichen Probe von *Sigma Aldrich* überein.

### 6.3.14 3,4'-Diaminodiphenylmethan (124)



Es wird gemäß AAV 2 verfahren. Es werden 0.021 g (0.106 mmol, 4%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.57 (s, 2 H, H-7), 4.83 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.91 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.28-6.29 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6), 6.43-6.51 (m, 2 H, H-3'), 6.79-6.93 (m, 3 H, H-2', H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 40.7 (C-7), 111.5 (C-4), 113.9 (C-3'), 114.1 (C-2), 116.2 (C-6), 128.5 (C-1'), 128.7 (C-5), 129.1 (C-2'), 142.8 (C-1), 146.5 (C-4'), 148.5 (C-3).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 199.1230; gefunden: 199.1238.

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer kommerziell erhältlichen Probe von *Sigma Aldrich* überein.

### 6.3.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aminierung von Triphenylmethan (AAV 3)

Es werden 0.587 g (2.4 mmol) Triphenylmethan und 5 mL (4.9 g, 61.95 mmol) Pyridin in 25 mL einer 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gelöst. Anschließend werden jeweils 6 mL dieser Lösung in die Anodenräume von fünf geteilten Teflonzellen gegeben. In die Kathodenräume wird jeweils eine Lösung aus 6 mL einer 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung und 0.4 mL (0.68 g, 4.56 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben.

Anode: BDD; Elektrodenfläche: 2.5  $\text{cm}^2$ .

Kathode: Platin; Elektrodenfläche: 2.5  $\text{cm}^2$ .

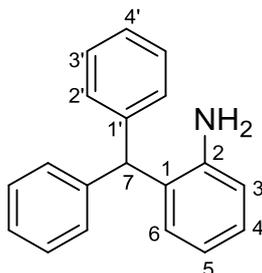
Ladungsmenge: jeweils 6 F.

Stromdichte: 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Temperatur: 60 °C.

Nach Ablauf der Elektrolyse wird der Anoden- und Kathodenraum der Zellen in jeweils ein Druckrohr überführt, mit Acetonitril nachgespült, 1 mL (0.86 g, 10.0 mmol) Piperidin zugegeben und für 12 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend werden die fünf Reaktionsmischungen in einem Rundkolben vereint, mit Acetonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat gelöst und über eine Filtrationssäule (Kieselgel; Laufmittel: Ethylacetat) gegeben. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 bis 1:1 weiter aufgereinigt. Dem Laufmittelgemisch wird weiterhin 0.1% Triethylamin zugesetzt.

### 6.3.16 2-Aminotriphenylmethan (127)



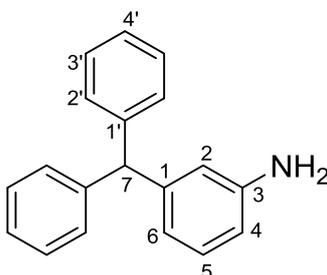
Es wird gemäß AAV 3 verfahren.  $R_F = 0.54$  (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1). Es werden 0.040 g (0.154 mmol, 6%) eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.45 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 5.52 (s, 1 H, H-7), 6.66-6.70 (m, 1 H, H-4), 6.70-6.77 (m, 2 H, H-3, H-5), 7.09 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, H-6), 7.12-7.17 (m, 4 H, H-2'), 7.22-7.35 (m, 6 H, H-3', H-4').

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 52.3 (C-7), 116.6 (C-3), 119.1 (C-5), 126.8 (C-4'), 127.6 (C-6), 128.7 (C-3'), 129.5 (C-1), 129.6 (C-2'), 130.1 (C-4), 142.5 (C-1'), 143.9 (C-2).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 260.1434; gefunden: 260.1444.

### 6.3.17 3-Aminotriphenylmethan (128)



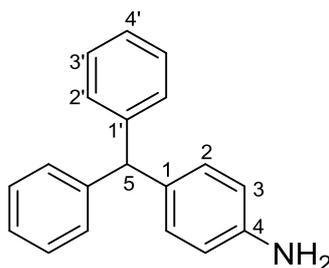
Es wird gemäß AAV 3 verfahren.  $R_F = 0.42$  (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1). Es werden 0.017 g (0.065 mmol, 3%) eines braunen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.67 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 5.47 (s, 1 H, H-7), 6.49 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, H-2), 6.53-6.64 (m, 2 H, H-4, H-6), 7.06-7.17 (m, 5 H, H-2', H-5), 7.17-7.32 (m, 6 H, H-3', H-4').

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 56.9 (C-7), 113.3 (C-4), 116.5 (C-2), 120.2 (C-6), 126.4 (C-4'), 128.4 (C-3'), 129.3 (C-5), 129.6 (C-2'), 144.0 (C-1'), 145.2 (C-1), 146.4 (C-3).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 260.1434; gefunden: 260.1431.

### 6.3.18 4-Aminotriphenylmethan (129)



Es wird gemäß AAV 3 verfahren.  $R_F = 0.33$  (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1). Es werden 0.051 g (0.197 mmol, 8%) eines braunen Öls erhalten.

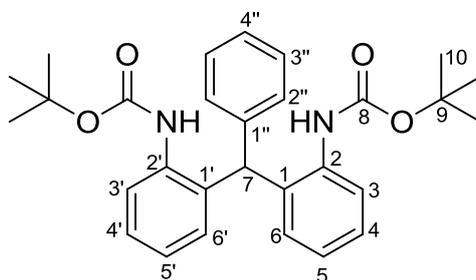
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.61 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 5.47 (s, 1 H, H-5), 6.65 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H-3), 6.92 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H-2), 7.13 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 4 H, H-2'), 7.18-7.24 (m, 2 H, H-4'), 7.25-7.31 (m, 4 H, H-3').

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 56.2 (C-5), 115.4 (C-3), 126.2 (C-4'), 128.3 (C-3'), 129.5 (C-2'), 130.4 (C-2), 134.5 (C-1), 144.2 (C-4), 144.6 (C-1').

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 260.1434; gefunden: 260.1430.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[188]</sup>

### 6.3.19 2,2'-Bis(1,1-dimethylethylloxycarbonylamido)triphenylmethan (132)



Es werden 0.633 g (2.59 mmol) Triphenylmethan und 5 mL (4.9 g, 61.95 mmol) Pyridin in 25 mL einer 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gelöst. Anschließend werden jeweils 6 mL dieser Lösung in die Anodenräume von fünf geteilten Teflonzellen gegeben. In die Kathodenräume wird jeweils eine Lösung aus 6 mL einer 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung und 0.4 mL (0.68 g, 4.56 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben.

Anode: BDD; Elektrodenfläche: 2.5  $\text{cm}^2$ .

Kathode: Platin; Elektrodenfläche: 2.5  $\text{cm}^2$ .

Ladungsmenge: jeweils 6 F.

Stromdichte: 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Temperatur: Zimmertemperatur.

Nach Ablauf der Elektrolyse wird der Anoden- und Kathodenraum der Zellen in jeweils ein Druckrohr überführt, mit Acetonitril nachgespült, 1 mL (0.86 g, 10.0 mmol) Piperidin zugegeben und für 42 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend werden die fünf Reaktionsmischungen in einem Rundkolben vereint, mit

Acetonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Ethylacetat gelöst und über eine Filtrationssäule (Kieselgel; Laufmittel: Ethylacetat) gegeben. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 bis 1:1 weiter aufgereinigt. Dem Laufmittelgemisch wird weiterhin 0.1% Triethylamin zugesetzt.

Es werden zwei Mischfraktionen (154 mg,  $R_f = 0.36$  Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 und 114 mg,  $R_f = 0.22$  Cyclohexan/Ethylacetat 2:1) erhalten, bei denen es sich gemäß GC/MS um Diamine handelt. Um eine weitere säulenchromatographische Trennung zu ermöglichen, werden die Mischfraktionen mit Di-*tert*-butyldicarbonat umgesetzt:

Es werden 154 mg (0.56 mmol, 1 Äquiv.) der Mischfraktion, 0.735 g (3.37 mmol, 6 Äquiv.) Di-*tert*-butyldicarbonat und 0.09 g (1.12 mmol, 2 Äquiv.) Pyridin in 20 mL Ethanol gelöst und für 52 h bei Zimmertemperatur gerührt. DC-Kontrolle der Reaktionslösung zeigt nach dieser Zeit einen vollständigen Umsatz. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_f = 0.25$ ) weiter aufgereinigt. Es werden 0.003 g (0.006 mmol, <1% bezogen auf eingesetztes Triphenylmethan) eines violetten Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.44 (s, 18 H, H-10), 5.56 (s, 1 H, H-7), 6.41 (bs, 2 H, NH), 6.74 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, H-5), 7.00-7.06 (m, 4 H, H-6, H-2''), 7.24-7.33 (m, 5 H, H-3, H-3'', H-4''), 7.65 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, H-4).

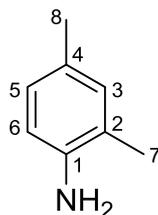
$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.4 (C-10), 47.6 (C-7), 80.3 (C-9), 124.3 (C-4), 124.8 (C-6), 127.1 (C-2'' oder C-3'' oder C-4''), 127.8 (C-3), 128.9 (C-2'' oder C-3'' oder C-4''), 129.6 (C-2'' oder C-3'' oder C-4''), 129.7 (C-5), 134.4 (C-2), 136.1 (C-1), 141.3 (C-1''), 153.8 (C-8).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 497.2416; gefunden: 497.2419.

### 6.3.20 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur elektrochemischen Aminierung nicht-aktivierter Alkylaromaten (AAV 4)

Die elektrochemische Aminierung wird in geteilten Teflonzellen durchgeführt. Zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum wird ein poröser Separator aus gesintertem Glas der Porosität 4 verwendet. Die Elektrolysen werden galvanostatisch bei 22 °C durchgeführt. Als Anodenmaterial wird Bor-dotierter Diamant eingesetzt und als Kathodenmaterial Platin. In den Anodenraum wird eine Lösung aus 1 mmol des entsprechenden Substrates, 1 mL (0.98 g, 12.41 mmol) Pyridin und 5 mL 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben. In den Kathodenraum wird eine Lösung aus 0.4 mL (0.68 g, 4.56 mmol) Trifluormethansulfonsäure und 6 mL 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben. Nach Applikation von 2.5 F wird die Elektrolyse gestoppt und die Reaktionsmischung (Anoden- und Kathodenraum) in ein Druckrohr überführt, mit Acetonitril nachgespült, 1 mL (0.86 g, 10.0 mmol) Piperidin hinzugegeben und anschließend bei 80 °C für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

### 6.3.21 2,4-Dimethylanilin (141)



Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_f = 0.16$ ) aufgereinigt. Es werden 0.078 g (0.64 mmol, 60%) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

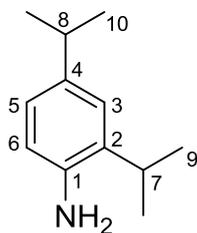
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.19 (s, 3 H), 2.27 (s, 3 H), 3.56 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.64 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, H-6), 6.87-6.93 (m, 2 H, H-3, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 17.4 (C-7), 20.5 (C-8), 115.3 (C-6), 122.6 (C-2), 127.4 (C-5), 128.0 (C-4), 131.2 (C-3), 141.9 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 122.0964; gefunden: 122.0992.

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer kommerziell erhältlichen Probe von *Acros Organics* überein.

### 6.3.22 2,4-Bis(1-methylethyl)anilin (143)



Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_f = 0.26$ ) aufgereinigt. Es werden 0.088 g (0.50 mmol, 50%) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

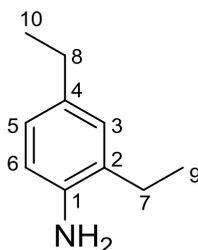
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.26 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 6 H, H-10), 1.31 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 6 H, H-9), 2.79-2.91 (m, 1 H, H-8), 2.91-3.01 (m, 1 H, H-7), 3.66 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.69 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H-6), 6.94 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1 H, H-5), 7.05 (d,  $^4J = 2.1$  Hz, 1 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.6 (C-10), 24.5 (C-9), 27.9 (C-7), 33.7 (C-8), 116.5 (C-6), 123.8 (C-3), 124.3 (C-5), 133.5 (C-2), 139.6 (C-1), 140.5 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 178.1596; gefunden: 178.1594.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[189]</sup>

### 6.3.23 2,4-Diethylanilin (145)



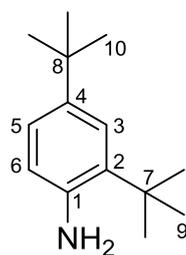
Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_f = 0.18$ ) aufgereinigt. Es werden 0.070 g (0.47 mmol, 50%) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.17-1.33 (m, 6 H, H-9, H-10), 2.49-2.63 (m, 4 H, H-7, H-8), 3.59 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.67 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H-6), 6.91 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 1 H, H-5), 6.94 (s, 1 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.3 (C-9), 16.2 (C-10), 24.3 (C-7), 28.2 (C-8), 115.9 (C-6), 126.1 (C-5), 128.1 (C-3), 128.5 (C-2), 135.1 (C-4), 141.4 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 150.1277; gefunden: 150.1269.

### 6.3.24 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)anilin (147)



Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_f = 0.30$ ) aufgereinigt. Es werden 0.066 g (0.32 mmol, 30%) eines gelblichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.29 (s, 9 H, H-10), 1.45 (s, 9 H, H-9), 6.72 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, H-6), 7.08 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, H-5), 7.30 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1 H, H-3).

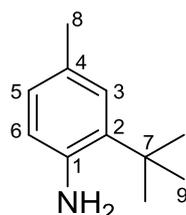
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 30.0 (C-9), 31.7 (C-10), 34.4 (C-8), 34.7 (C-7), 118.5 (C-6), 123.8 (C-3 oder C-5), 123.9 (C-3 oder C-5), 134.3 (C-2), 140.6 (C-1), 142.3 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 206.1903; gefunden: 206.1903.

### 6.3.25 4-Methyl-2-(1,1-dimethylethyl)anilin (149a) und 2-Methyl-4-(1,1-dimethylethyl)anilin (149b)

Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_F = 0.32$ ) aufgereinigt.

Es werden 0.033 g (0.20 mmol, 20%) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten ( $R_F = 0.32$ , 9:1 Cyclohexan/Ethylacetat):

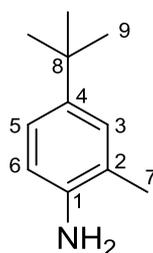


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.43 (s, 9 H, H-9), 2.26 (s, 3 H, H-8), 6.65 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H-6), 6.87 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, H-5), 7.06 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.0 (C-8), 29.9 (C-9), 34.4 (C-7), 118.6 (C-6), 127.4 (C-3 oder C-5), 127.5 (C-3 oder C-5), 128.4 (C-4), 134.5 (C-2), 141.3 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 164.1439; gefunden: 164.1439.

Weiterhin werden 0.056 g (0.34 mmol, 35%) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten ( $R_F = 0.13$ , 9:1 Cyclohexan/Ethylacetat):



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.29 (s, 9 H, H-9), 2.21 (s, 3 H, H-7), 6.70 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 7.8 Hz, 1 H, H-6), 7.06-7.11 (m, 2 H, H-3, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 17.9 (C-7), 31.7 (C-9), 34.0 (C-8), 115.5 (C-6), 122.7 (C-2), 123.8 (C-5), 127.6 (C-3), 141.0 (C-1), 142.4 (C-4).

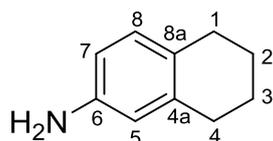
HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 164.1439; gefunden: 164.1421.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[190]</sup>

### 6.3.26 6-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (151a) und 5-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (151b)

Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 aufgereinigt.

Es werden 0.050 g (0.34 mmol, 32%) eines gelblichen Öls erhalten ( $R_F = 0.14$ , 9:1 Cyclohexan/Ethylacetat):



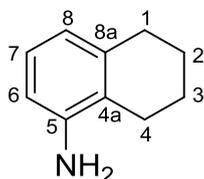
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.70-1.86 (m, 4 H, H-2, H-3), 2.61-2.77 (m, 4 H, H-1, H-4), 3.56 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.45 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 1 H, H-5), 6.51 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz, 1 H, H-7), 6.89 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1 H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.4 (C-2 oder C-3), 23.7 (C-2 oder C-3), 28.7 (C-1), 29.6 (C-4), 113.3 (C-7), 115.6 (C-5), 127.4 (C-8a), 129.9 (C-8), 138.0 (C-4a), 143.9 (C-6).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 148.1121; gefunden: 148.1117.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[191]</sup>

Weiterhin werden 0.012 g (0.08 mmol, 8%) eines gelblichen Öls erhalten ( $R_F = 0.16$ , 9:1 Cyclohexan/Ethylacetat):



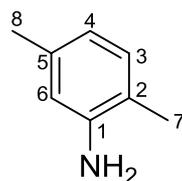
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.69-1.81 (m, 2 H, H-2), 1.84-1.92 (m, 2 H, H-3), 2.50 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H, H-4), 2.75 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2 H, H-1), 6.58 (s, 1 H, H-6), 6.60 (s, 1 H, H-8), 6.93-6.98 (m, 1 H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.9 (C-2), 23.2 (C-3), 24.2 (C-4), 30.1 (C-1), 112.8 (C-6), 120.4 (C-8), 122.5 (C-4a), 126.1 (C-7), 138.3 (C-8a), 143.4 (C-5).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 148.1121; gefunden: 148.1149.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[191]</sup>

### 6.3.27 2,5-Dimethylanilin (153)



Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_F = 0.25$ ) aufgereinigt. Es werden 0.082 g (0.67 mmol, 61%) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

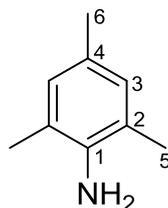
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.15 (s, 3 H, H-7), 2.26 (s, 3 H, H-8), 3.68 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.51-6.61 (m, 2 H, H-4, H-6), 6.95 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 17.1 (C-7), 21.2 (C-8), 116.1 (C-6), 119.7 (C-2), 119.8 (C-4), 130.5 (C-3), 136.8 (C-5), 144.0 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 122.0970; gefunden: 122.0971.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[192]</sup>

### 6.3.28 2,4,6-Trimethylanilin (155)



Das nach Aufarbeitung gemäß AAV 4 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_F = 0.21$ ) aufgereinigt. Es werden 0.034 g (0.25 mmol, 24%) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

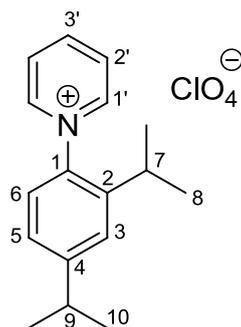
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.19 (s, 6 H, H-5), 2.23 (s, 3 H, H-6), 6.79 (d,  $^4J = 0.7$  Hz, 2 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 17.8 (C-5), 20.5 (C-6), 122.4 (C-2), 127.7 (C-4), 129.0 (C-3), 139.7 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 136.1121; gefunden: 136.1121.

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer kommerziell erhältlichen Probe von *Sigma Aldrich* überein.

### 6.3.29 *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (158)



Es werden 1.13 g (6.98 mmol) 1,3-Bis(1-methylethyl)benzol und 1 mL Pyridin (0.98 g, 12.41 mmol) in 80 mL einer 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Lösung gelöst und in den Anodenraum einer geteilten H-Zelle gegeben. In den Kathodenraum wird eine Lösung aus 1 mL Pyridin (0.98 g, 12.41 mmol) und 80 mL einer 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Lösung gegeben. Die Trennung von Anoden- und Kathodenraum erfolgte über einen porösen Separator aus gesintertem Glas der Porosität 4.

Anode: BDD; Elektrodenfläche: 8 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Platin.

Ladungsmenge: 1346 C (2 F).

Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: Zimmertemperatur.

Nach Ablauf der Elektrolysezeit wird die Reaktionslösung des Anodenraums in einen Rundkolben überführt, mit Acetonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 20 mL siedendem destilliertem Wasser extrahiert. Anschließend wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus 20 mL destilliertem Wasser bei 100 °C umkristallisiert. Die erhaltenen bräunlichen Kristalle werden anschließend noch zweimal aus je 20 mL destilliertem Wasser bei 100 °C umkristallisiert, abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) für 12 h getrocknet. Es werden 0.095 g (0.28 mmol, 4%) leicht bräunliche Kristalle erhalten.

Smp.: 165-166 °C (H<sub>2</sub>O).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.19 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6 H, H-10), 1.30 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6 H, H-8), 2.37 (hept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1 H, H-9), 3.01 (hept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1 H, H-7), 7.28 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, H-5), 7.35 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, H-3), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H-6), 8.35-8.40 (m, 2 H, H-2'), 8.68-8.74 (m, 2 H, H-1'), 8.75-8.82 (m, 1 H, H-3').

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.9 (C-8), 24.2 (C-10), 28.2 (C-9), 34.4 (C-7), 125.8 (C-3 oder C-5 oder C-6), 125.9 (C-3 oder C-5 oder C-6), 126.1 (C-3 oder C-5 oder C-6), 129.3 (C-2'), 138.6 (C-2), 142.5 (C-4), 145.7 (C-1'), 147.4 (C-3'), 153.8 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sup>+</sup>, [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 240.1747; gefunden: 240.1757.

Elementaranalyse für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>4</sub>:

ber: C: 60.09%, H: 6.53%, N: 4.12%.

gef: C: 58.39%, H: 6.14%, N: 3.91%.

Die Struktur wurde durch die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls bestätigt. Der Einkristall wurde durch Kristallisation von *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**) aus H<sub>2</sub>O bei 100 °C erhalten (Abbildung 65 und Abbildung 66).

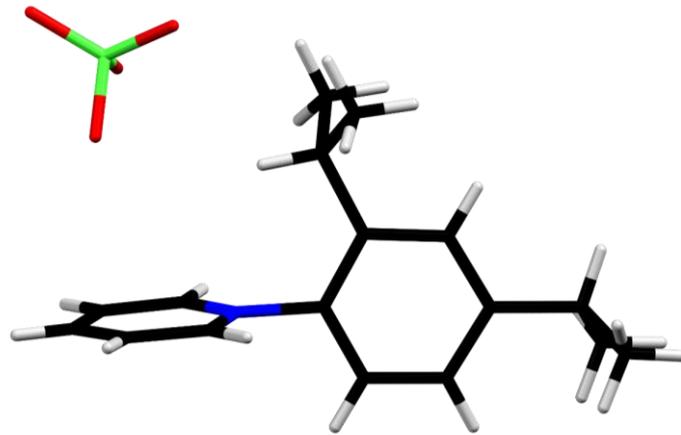


Abbildung 65: Molekülstruktur von *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**); Aufsicht auf den Benzolring.

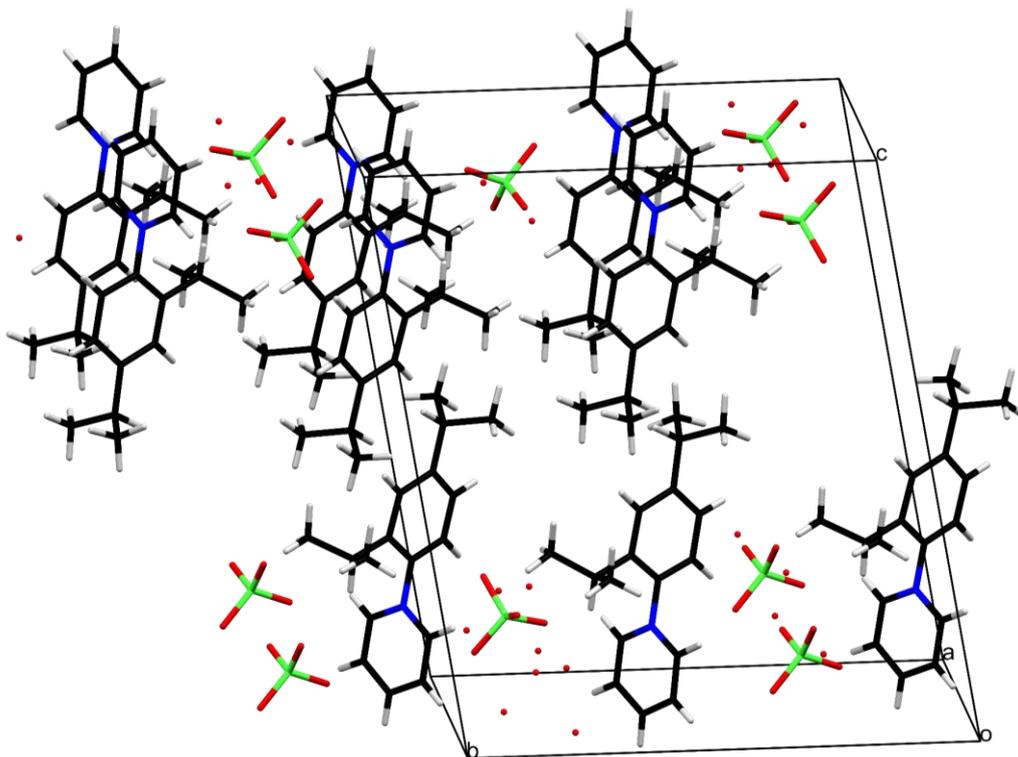
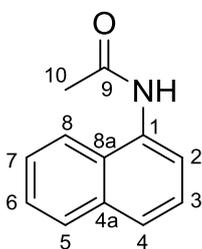


Abbildung 66: Packung von *N*-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (**158**).

### 6.3.30 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anodischen Acetamidierung (AAV 5)

In einer Elektrolysezelle (ungeteilte Becherglaszelle bzw. ungeteilte Flanschzelle im Fall von BDD als Anodenmaterial) werden 1.0 g des jeweiligen Edukts in 80 mL einer 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und bei 30 °C unter konstanter Stromstärke (galvanostatisch) elektrolysiert (Reaktionsbedingungen siehe jeweilige charakterisierte Verbindung). Nach beendeter Elektrolyse wird die Reaktionsmischung in einen Rundkolben überführt, mit Acetonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wird der Rückstand in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und mit jeweils 20 mL Ethylacetat dreimal extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mittels GC, GC/MS, DC und  $^1\text{H-NMR}$  auf Produktbildung analysiert und gegebenenfalls säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

### 6.3.31 1-Acetamidonaphthalin (186)



Gemäß einer Vorschrift von Mackay *et al.*<sup>[140]</sup> werden 2.00 g (0.014 mol, 0.36 Äquiv.) 1-Naphthylamin in 4.00 g (0.039 mol, 1 Äquiv.) Essigsäureanhydrid für 10 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 5 mL Wasser zur Reaktionsmischung gegeben und für weiter 5 min unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene farblose Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  werden 2.44 g (0.013 mol, 94%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 161.0-161.5 °C ( $\text{H}_2\text{O}$ ); (Lit.: 159-160 °C).<sup>[140]</sup>

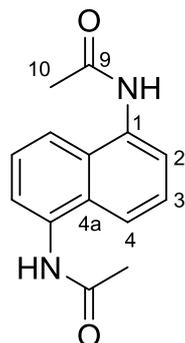
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.20 (s, 3 H, H-10), 7.45-7.59 (m, 3 H, H-3, H-6, H-7), 7.68-7.78 (m, 2 H, H-2, H-4), 7.91-7.94 (m, 1 H, H-5), 8.05-8.12 (m, 1 H, H-8), 9.93 (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.5 (C-10), 121.5 (C-2), 122.7 (C-8), 125.0 (C-4), 125.6 (C-3), 125.7 (C-7), 126.0 (C-6), 127.7 (C-8a), 128.1 (C-5), 133.7 (C-1, C-4a), 168.9 (C-9).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 186.0913; gefunden: 186.0924.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[193]</sup>

### 6.3.32 1,5-Di(acetamido)naphthalin (182)



2.00 g (0.013 mol, 1 Äquiv.) 1,5-Diaminonaphthalin werden in 10 mL Essigsäure gelöst. Anschließend werden 10 mL Essigsäureanhydrid hinzugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Es werden 2.88 g (0.012 mol, 91%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

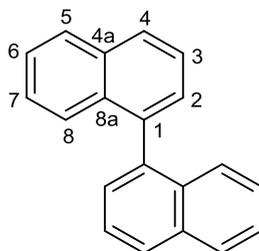
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.18 (s, 6 H, H-10), 7.51 (dd,  $^3J = 8.5$ ,  $^3J = 7.4$  Hz, 2 H, H-3), 7.67 (d,  $^3J = 7.4$ , 2 H, H-2), 7.91 (d,  $^3J = 8.5$ , 2 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.5 (C-10), 120.0 (C-2), 122.0 (C-4), 125.3 (C-3), 128.6 (C-4a), 133.9 (C-1), 169.0 (C-9).

Elementaranalyse für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ : ber: C: 69.41%, H: 5.82%, N: 11.56%.

gef: C: 68.79%, H: 6.51%, N: 11.29%.

### 6.3.33 1,1'-Binaphthyl (188)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage Naphthalin: 1.01 g (7.88 mmol).

Anode/Kathode: Graphit; Elektrodenfläche:  $15 \text{ cm}^2$ .

Ladungsmenge: 2287 C (3 F).

Stromdichte:  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

Temperatur:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

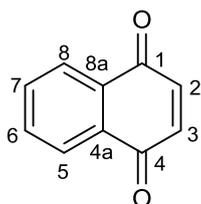
Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird zunächst über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Ethylacetat). Das hierdurch erhaltene Rohprodukt wird weiter säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 bis 1:1 aufgereinigt. Die erhaltene Fraktion mit  $R_f = 0.73$  (0.172 g) wird anschließend ein weiteres Mal säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung von Pentan als Laufmittel aufgetrennt. Es werden 0.038 g (0.15 mmol, 2%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.25-7.33 (m, 2 H, H-7), 7.37-7.42 (m, 2 H, H-8), 7.44-7.52 (m, 4 H, H-2, H-6), 7.60 (dd,  $^3J = 8.2$ , 7.0 Hz, 2 H, H-3), 7.93-7.98 (m, 4 H, H-4, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 125.5 (C-3), 125.9 (C-7), 126.1 (C-6), 126.7 (C-5), 128.0 (C-4), 128.0 (C-2), 128.3 (C-8), 133.0 (C-8a), 133.7 (C-4a), 138.6 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[194]</sup>

### 6.3.34 1,4-Naphthochinon (189)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage Naphthalin: 1.01 g (7.88 mmol).

Anode/Kathode: Graphit; Elektrodenfläche: 15  $\text{cm}^2$ .

Ladungsmenge: 2287 C (3 F).

Stromdichte: 5  $\text{mA/cm}^2$ .

Temperatur: 30 °C.

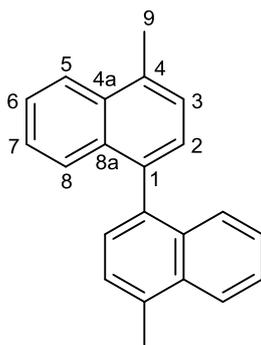
Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird zunächst über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Ethylacetat). Das hierdurch erhaltene Rohprodukt wird weiter säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_f = 0.31$ ) bis 1:1 aufgereinigt. Es werden 0.02 g (0.13 mmol, 2%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.99 (s, 2 H, H-2, H-3), 7.77 (dd,  $^3J = 5.8$  Hz,  $^4J = 3.3$  Hz, 2 H, H-7, H-6), 8.09 (dd,  $^3J = 5.8$  Hz,  $^4J = 3.3$  Hz, 2 H, H-5, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 126.6 (C-5, C-8), 132.1 (C-4a, C-8a), 134.1 (C-6, C-7), 138.8 (C-2, C-3), 185.2 (C-1, C-4).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[195]</sup>

### 6.3.35 4,4'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl (194)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage 1-Methylnaphthalin: 1.07 g (7.52 mmol).

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 13.5 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Graphit.

Ladungsmenge: 2171 C (3 F).

Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 30 °C.

Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittel Cyclohexan ( $R_f = 0.49$ ) aufgereinigt. Es werden 0.274 g (0.97 mmol, 14%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

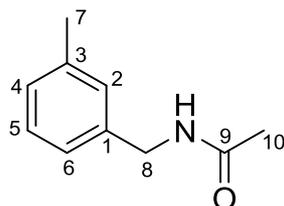
Smp.: 141.2-144.1 °C; (Lit.: 143.0-144.5).<sup>[196]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.83 (d,  $J = 0.9$  Hz, 6 H, H-9), 7.30 (ddd,  $^3J = 8.3$ ,  $^3J = 6.7$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, H-7), 7.40 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 2 H, H-2), 7.44-7.46 (m, 4 H, H-3, H-8), 7.53 (ddd,  $^3J = 8.4$ ,  $^3J = 6.7$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 2 H, H-6), 8.12 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 19.8 (C-9), 124.4 (C-5), 125.7 (C-6, C-7), 126.3 (C-3), 127.4 (C-8), 127.8 (C-2), 132.7 (C-4a), 133.2 (C-8a), 134.1 (C-4), 137.2 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[197]</sup>

### 6.3.36 *N*-(3-methylbenzyl)acetamid (195)



2.00 g (0.017 mol, 1 Äquiv.) 3-Methylbenzylamin werden mit 1.73 g (0.017 mol, 1 Äquiv.) Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben zusammengegeben und bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend werden 10 mL Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und die wässrige Phase mit 20 mL MTBE extrahiert. Die organische Phase wird dann mit 10 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch 1:1 Cyclohexan/Ethylacetat aufgereinigt. Es werden 1.48 g (0.009 mol, 55%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.98 (s, 3 H, H-10), 2.32 (s, 3 H, H-7), 4.34 (d,  $^3J = 5.7$  Hz, 2 H, H-8), 6.26 (bs, 1 H, NH), 7.03-7.09 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6), 7.20 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H, H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.4 (C-7), 23.2 (C-10), 43.8 (C-8), 124.9 (C-2), 128.3 (C-4), 128.7 (C-5, C-6), 138.2 (C-1), 138.4 (C-3), 170.2 (C-9).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO<sup>+</sup>, [M+H]<sup>+</sup>: 164.1070; gefunden: 164.1064.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[198]</sup>

#### Elektrochemische Synthese:

Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage *m*-Xylol: 1.06 g (9.98 mmol).

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 15 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Graphit.

Ladungsmenge: 2408 C (2.5 F).

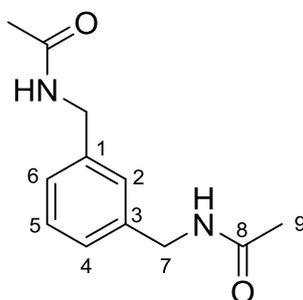
Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 30 °C.

Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 bis 0:1 aufgereinigt. Nach weiterer Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation (110 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) werden 0.238 g (1.46 mmol, 15%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Die analytischen Daten stimmen mit den zuvor beschriebenen Daten überein.

### 6.3.37 1,3-Di(acetamidomethyl)benzol (185)



Es werden 1.00 g (0.97 mL, 7.3 mmol, 1 Äquiv.) 1,3-Di(aminomethyl)benzol und 1.22 g (1.25 mL, 15.4 mmol, 2.1 Äquiv.) Pyridin in 15 ml Dichlormethan gelöst. Unter Rühren werden bei Zimmertemperatur langsam 1.57 g (1.45 mL, 15.4 mmol, 2.1 Äquiv.) Essigsäureanhydrid zu der Lösung getropft. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktionslösung bei -25 °C belassen. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und mit wenig kaltem DCM gewaschen. Es werden 0.74 g (3.36 mmol, 46 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 138.8-139.0 °C (Dichlormethan); (Lit.: 140-141 °C).<sup>[199]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 2.00 (s, 6 H, H-9), 4.31 (s, 4 H, H-7), 7.14-7.20 (m, 3 H, H-2, H-4), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 1 H, H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 21.8 (C-9), 42.8 (C-7), 125.6 (C-2), 126.0 (C-4), 129.0 (C-5), 138.3 (C-1), 174.0 (C-8).

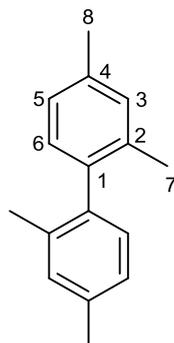
HRMS-ESI berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 243.1104; gefunden: 243.1116.

Elementaranalyse für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

ber: C: 65.43%, H: 7.32%, N: 12.72%.

gef: C: 65.35%, H: 7.31%, N: 12.66%.

### 6.3.38 2,2',4,4'-Tetramethylbiphenyl (196)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage *m*-Xylol: 1.06 g (9.98 mmol).

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 15 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Graphit.

Ladungsmenge: 2408 C (2.5 F).

Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 30 °C.

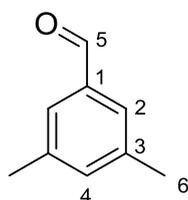
Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 bis 0:1 aufgereinigt. Die Fraktion mit  $R_F = 0.91$  (2:1 Cyclohexan/Ethylacetat) wird ein weiteres Mal säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittel Pentan aufgereinigt. Es werden 0.013 g (0.06 mmol, <1%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.04 (s, 6 H, H-7), 2.37 (s, 6 H, H-8), 6.97-7.12 (m, 6 H, H-3, H-5, H-6).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 20.00 (C-7), 21.3 (C-8), 126.3 (C-5), 129.6 (C-6), 130.7 (C-3), 135.9 (C-2 oder C-4), 136.7 (C-2 oder C-4), 138.8 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[200]</sup>

### 6.3.39 3,5-Dimethylbenzaldehyd (206)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage Mesitylen: 1.02 g (8.49 mmol).

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 15 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Graphit.

Ladungsmenge: 3285 C (4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 30 °C.

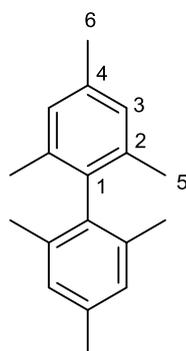
Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 bis 2:1 aufgereinigt. Es werden 0.1 g (0.75 mmol, 9%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.39 (d,  $^4J = 0.6$  Hz, 6 H, H-6), 7.26 (s, 1 H, H-4), 7.48 (s, 2 H, H-2), 9.94 (s, 1 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.2 (C-6), 127.7 (C-2), 136.3 (C-4), 136.7 (C-1), 138.9 (C-3), 192.9 (C-5).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[201]</sup>

### 6.3.40 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl (207)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage Mesitylen: 1.09 g (9.07 mmol).

Anode: BDD; Elektrodenfläche: 12.6 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Nickelnetz.

Ladungsmenge: 3494 C (4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 30 °C.

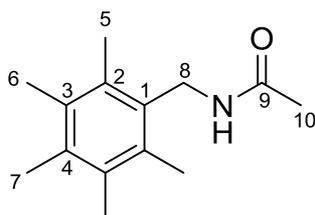
Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 ( $R_F = 0.57$ ) bis 95:5 aufgereinigt. Es werden 0.098 g (0.41 mmol, 5%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.86 (s, 12 H, H-5), 2.33 (s, 6 H, H-6), 6.93 (s, 4 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.0 (C-5), 21.3 (C-6), 128.3 (C-3), 135.6 (C-2), 136.1 (C-4), 137.1 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[202]</sup>

### 6.3.41 *N*-Pentamethylbenzylacetamid (209)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage Hexamethylbenzol: 1.00 g (6.17 mmol).

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 14.0 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Graphit.

Ladungsmenge: 2981 C (5 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 30 °C.

Der nach Aufarbeitung gemäß AAV 5 erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 85:15 bis 0:1 aufgereinigt. Es werden 0.139 g (0.63 mmol, 10%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 231-232 °C (Cyclohexan/Ethylacetat); (Lit.: 230-232 °C).<sup>[203]</sup>

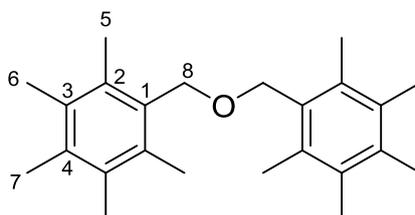
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.98 (s, 3 H, H-10), 2.23 (s, 6 H, H-6), 2.25 (s, 3 H, H-7), 2.28 (s, 6 H, H-5), 4.50 (d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz, 2 H, H-8), 5.46 (bs, 1 H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 16.6 (C-5 oder C-6 oder C-7), 16.9 (C-5 oder C-6 oder C-7), 17.1 (C-5 oder C-6 oder C-7), 23.0 (C-10), 39.8 (C-8), 130.9 (C-1), 133.2 (C-2), 133.3 (C-3), 135.3 (C-4), 170.4 (C-9).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NONa<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 242.1515; gefunden: 242.1517.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[204]</sup>

### 6.3.42 Di(pentamethylbenzyl)ether (210)



Es wird gemäß AAV 5 verfahren. Einwaage Hexamethylbenzol: 1.00 g (6.17 mmol).

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 14.0 cm<sup>2</sup>.

Kathode: Graphit.

Ladungsmenge: 2981 C (5 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 30 °C.

Nach der Zugabe von Wasser gemäß AAV 5 zum Rückstand der Elektrolyselösung wird ein oranger Feststoff erhalten der aus Aceton umkristallisiert wird. Es werden 0.015 g (0.044 mmol, <1%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

Smp.: 171.0-172.0 °C (Aceton); (Lit.: 168 °C).<sup>[204]</sup>

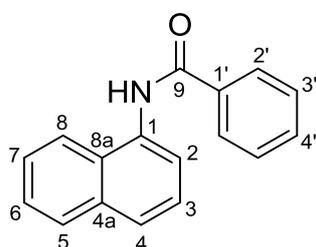
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.21 (s, 12 H), 2.22 (s, 6 H, H-7), 2.34 (s, 12 H), 4.66 (s, 4 H, H-8).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 16.4 (C-5 oder C-6 oder C-7), 16.8 (C-5 oder C-6 oder C-7), 17.1 (C-5 oder C-6 oder C-7), 67.6 (C-8), 131.7 (C-1), 132.5 (C-3), 133.6 (C-2), 134.9 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>ONa<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 361.2502; gefunden: 361.2494.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[204]</sup>

### 6.3.43 1-Benzamidonaphthalin (214)



Gemäß *DeRuiter et al.*<sup>[148]</sup> werden 0.5 g (3.49 mmol, 1.0 Äquiv.) 1-Naphthylamin zusammen mit 0.38 g (3.84 mmol, 1.1 Äquiv.) Triethylamin in 30 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. Unter Rühren werden 0.54 g (3.84 mmol, 1.1 Äquiv.) Benzoylchlorid in 30 mL trockenem Dichlormethan langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird zunächst für 5 h bei 50 °C gerührt und anschließend für 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert (ca. 30 mL). Es werden 0.42 g (1.70 mmol, 48%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 162.4-163.1 °C (EtOH); (Lit.: 159-160 °C).<sup>[205]</sup>

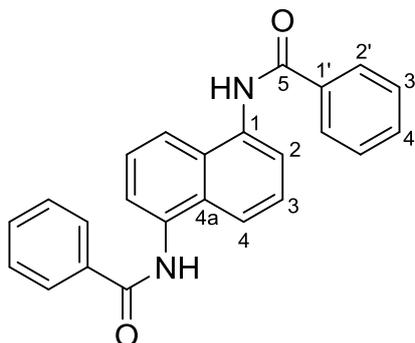
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.42-7.52 (m, 5 H), 7.53-7.61 (m, 1 H, H-4'), 7.73 (d, <sup>3</sup>J=8.3 Hz, 1 H), 7.85-7.98 (m, 5 H), 8.35 (bs, 1 H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 121.0, 121.6, 125.8, 126.1, 126.3, 126.5, 127.3 (C-2'), 127.7 (C-8a), 128.9 (C-3'), 128.9, 132.0 (C-4'), 132.5 (C-4a), 134.2, 134.8, 166.5 (C-9).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NO<sup>+</sup>, [M+H]<sup>+</sup>: 248.1070; gefunden: 248.1077.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[205]</sup>

### 6.3.44 1,5-Di(benzamido)naphthalin (213)



Es werden 0.58 g (3.67 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,5-Naphthalindiamin zusammen mit 1.45 g (14.36 mmol, 4.0 Äquiv.) Triethylamin in 30 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Zu der Reaktionslösung werden langsam 1.03 g (7.35 mmol, 2.0 Äquiv.) Benzoylchlorid gegeben. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei Zimmertemperatur gerührt. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es werden 1.20 g (3.28 mmol, 89%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 349.5-351.3 °C (H<sub>2</sub>O); (Lit.: 350 °C)<sup>[206]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm)= 7.54-7.69 (m, 10 H, H-2, H-3, H-3', H-4'), 7.96 (d, <sup>3</sup>J=8.0 Hz, 2 H, H-4), 8.12 (m, 4 H, H-2'), 10.51 (s, 2 H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm)= 121.9 (C-4), 124.3 (C-2), 125.5 (C-3), 127.8 (C-2'), 128.5 (C-3'), 130.2 (C-4a), 131.7 (C-4'), 134.1 (C-1), 134.4 (C-1'), 166.3 (C-5).

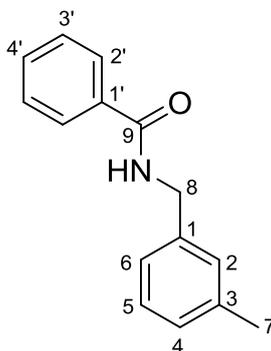
HRMS-ESI berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 389.1260; gefunden: 389.1276.

Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

ber: C: 78.67%, H: 4.95%, N: 7.65%.

gef: C: 78.85%, H: 4.96%, N: 7.70%.

### 6.3.45 *N*-(3-Methylbenzyl)benzamid (216)



Es werden 0.5 g (4.13 mmol, 1.0 Äquiv.) 3-Methylbenzylamin und 0.33 g (4.13 mmol, 1.0 Äquiv.) Pyridin in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Unter Rühren werden langsam 0.64 g (4.13 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzoylchlorid hinzugegeben. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Die Reaktionslösung wird für 2.5 h bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend für 3 Tage stehen gelassen. Die Reaktionslösung wird dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Innerhalb von 2 Tagen kristallisiert aus

dem schwach gelblichen, viskosem Rückstand ein farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen. Es werden 0.64 g (2.84 mmol, 69%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Schmelzpunkt: 73.4-74.5 °C (Cyclohexan); (Lit.: 70 °C (Ethanol)).<sup>[207]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.37 (s, 3 H, H-7), 4.61 (d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 2 H, H-8), 6.78 (bs, NH), 7.11-7.19 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6), 7.23-7.29 (m, 1 H, H-5), 7.40-7.46 (m, 2 H, H-3'), 7.48-7.55 (m, 1 H, H-4'), 7.81-7.85 (m, 2 H, H-2').

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 21.4 (C-7), 44.1 (C-8), 124.9 (C-2), 127.1 (C-2'), 128.3 (C4 oder C-6), 128.6 (C-3'), 128.7 (C-5, C-4 oder C-6), 131.5 (C-4'), 134.4 (C-1'), 138.2 (C-1 oder C-3), 138.4 (C-1 oder C-3), 167.5 (C-9).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NONa<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 248.1046; gefunden: 248.1063.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[208]</sup>

#### Elektrochemische Synthese:

In einer ungeteilten Becherglaszelle werden 0.26 g (2.40 mmol) *m*-Xylol und 0.27 g (2.5 mmol) Lithiumperchlorat in 25 mL Benzonitril gelöst. Anschließend wird die Elektrolyse gestartet.

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 7 cm<sup>2</sup>.

Kathode: isostatischer Graphit; Elektrodenfläche: 7 cm<sup>2</sup>.

Ladungsmenge: 579 C (2.5 F).

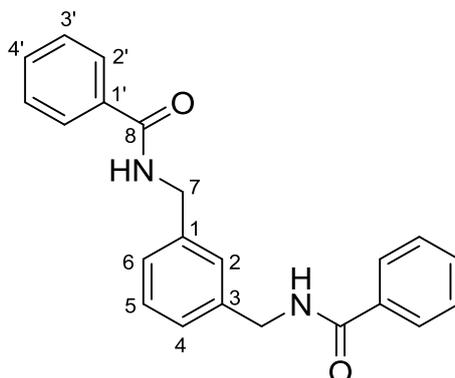
Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 20 °C.

Nach Ende der Elektrolyse wird die Reaktionsmischung in einen Rundkolben überführt, mit Benzonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 25 mL Wasser versetzt und 5 min im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluss wird die wässrige Phase dreimal mit je 40 mL Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemische Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 (R<sub>F</sub> = 0.23) aufgereinigt. Es werden 0.04 g (0.18 mmol, 8%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Die analytischen Daten stimmen mit den zuvor beschriebenen Daten überein.

### 6.3.46 1,3-Di(benzamidomethyl)benzol (217)



Es werden 0.5 g (3.67 mmol, 1.0 Äquiv.) 1,3-Di(aminomethyl)benzol und 1.45 g (14.36 mmol, 4.0 Äquiv.) Triethylamin in 30 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Rühren wird langsam 1.03 g (7.35 mmol, 2.0 Äquiv.) Benzoylchlorid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 2 h bei Zimmertemperatur gerührt. Der entstehende farblose Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es werden 0.46 g (1.34 mmol, 37%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 173.4-174.9 °C (H<sub>2</sub>O); (Lit.: 174-176 °C (Ethanol)).<sup>[209]</sup>

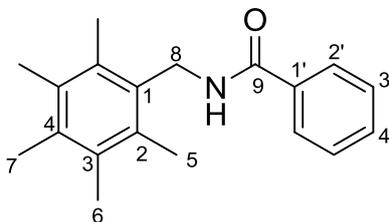
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) = 4.48 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 4 H, H-7), 7.16-7.33 (m, 4 H, H-2, H-4, H-5, H-6), 7.41-7.57 (m, 6 H, H-3', H-4'), 7.85-7.91 (m, 4 H, H-2'), 9.06 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) = 42.6 (C-7), 125.7 (C-2 oder C-4, C-6 oder C-5), 125.9 (C-2 oder C-4, C-6 oder C-5), 127.3 (C-2'), 128.3 (C-2 oder C-4, C-6 oder C-5), 128.3 (C-3'), 131.2 (C-4'), 134.4 (C-1'), 139.8 (C-1), 166.3 (C-8).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 367.1417; gefunden: 367.1434.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[209]</sup>

### 6.3.47 N-Pentamethylbenzylbenzamid (211)



In einer ungeteilten Becherglaszelle werden 0.39 g (2.40 mmol) Hexamethylbenzol und 0.27 g (2.5 mmol) Lithiumperchlorat in 25 mL Benzonitril gelöst. Anschließend wird die Elektrolyse gestartet.

Anode: Platin; Elektrodenfläche: 8 cm<sup>2</sup>.

Kathode: isostatischer Graphit; Elektrodenfläche: 8 cm<sup>2</sup>.

Ladungsmenge: 579 C (2.5 F).

Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 20°C.

Nach Ende der Elektrolyse wird die Reaktionsmischung in einen Rundkolben überführt, mit Benzonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 25 mL Wasser versetzt und anschließend 5 min im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluss wird die wässrige Phase dreimal mit je 40 mL Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 85:15 ( $R_F = 0.25$ ) aufgereinigt. Es werden 0.18 g (0.64 mmol, 27%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Smp.: 200.6-201.9 °C; (Lit.: 200-201 °C).<sup>[210]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.26 (s, 6 H, H-6), 2.28 (s, 3 H, H-7), 2.33 (s, 6 H, H-5), 4.71 (d, 2 H, H-8), 5.92 (bs, 1 H, NH), 7.37-7.44 (m, 2 H, H-3'), 7.45-7.51 (m, 1 H, H-4'), 7.72-7.76 (m, 2 H, H-2').

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 16.7 (C-5), 17.0 (C-6), 17.2 (C-7), 40.2 (C-8), 127.0 (C-2'), 128.7 (C-3'), 131.1 (C-1), 131.6 (C-4'), 133.3 (C-3), 133.4 (C-2), 134.5 (C-1'), 135.3 (C-4), 167.4 (C-9).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NONa<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 304.1672; gefunden: 304.1666.

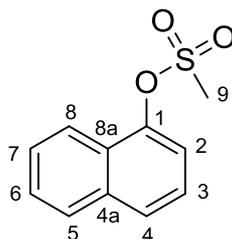
Elementaranalyse für C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO: ber: C: 81.10%, H: 8.24%, N: 4.98%.

gef: C: 80.82%, H: 8.36%, N: 4.95%.

### 6.3.48 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anodischen Mesylierung (AAV 6)

Die anodische Mesylierung der entsprechenden aromatischen Substrate wird in geteilten Teflonzellen durchgeführt. Es werden jeweils 0.624 mmol des entsprechenden Substrates in 6 mL einer 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Lösung gelöst und in den Anodenraum gegeben. In den Kathodenraum werden 6 mL einer 0.3 M Bu<sub>4</sub>NCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Lösung gegeben. Als Kathodenmaterial wird Platin verwendet (Elektrodenfläche: 2.8-3.0 cm<sup>2</sup>). Als Anodenmaterial, sofern nicht anders erwähnt, wird isostatischer Graphit (Elektrodenfläche: 2.8-3.0 cm<sup>2</sup>) eingesetzt. Die Elektrolysen werden galvanostatisch bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die applizierte Stromdichte sowie Ladungsmenge sind bei den jeweiligen isolierten und charakterisierten Verbindungen aufgeführt. Nach Ende der Elektrolyse wird die Reaktionsmischung des Anoden- und Kathodenraums in einem Rundkolben vereint und mit Acetonitril nachgespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung mittels GC, GC/MS und DC auf Produktbildung untersucht. Gegebenenfalls erfolgt eine weitere säulenchromatographische Aufreinigung des nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohproduktes.

### 6.3.49 1-Methylsulfonyloxynaphthalin (235)



Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Einwaage Naphthalin: 0.08 g (0.624 mmol).

Ladungsmenge: 145 C (2.4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 4:1 ( $R_f = 0.34$ ) aufgereinigt. Es werden 0.069 g (0.312 mmol, 50%) eines braunen Öls erhalten.

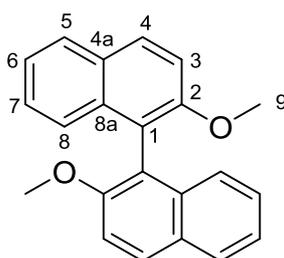
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.22 (s, 3 H, H-9), 7.48 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H, H-3), 7.54 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H, H-2), 7.57 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, H-6), 7.61 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, H-7), 7.82 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H, H-4), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H-5), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, H-8).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 38.1 (C-9), 118.6 (C-2), 121.5 (C-8), 125.5 (C-3), 127.1 (C-8a), 127.1 (C-6), 127.4 (C-7), 127.5 (C-4), 128.2 (C-5), 135.0 (C-4a), 145.4 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>SN<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 245.0243; gefunden: 245.0257.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[154]</sup>

### 6.3.50 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl



Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Entgegen der Erwartung werden keine mesylierten Produkte erhalten. Stattdessen entsteht 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl.

Einwaage 2-Methoxynaphthalin: 0.099 g (0.626 mmol).

Ladungsmenge: 145 C (2.4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 9:1 aufgereinigt. Es werden 0.024 g (0.076 mmol, 12%) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.77 (s, 6 H, H-9), 7.07-7.37 (m, 6 H, H-6, H-7, H-8), 7.47 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H, H-3), 7.87 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H, H-5), 7.98 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 57.0 (C-9), 114.4 (C-3), 119.7 (C-1), 123.6 (C-6 oder C-7 oder C-8), 125.4 (C-6 oder C-7 oder C-8), 126.4 (C-6 oder C-7 oder C-8), 128.1 (C-5), 129.4 (C-4a), 129.5 (C-4), 134.1 (C-8a), 155.1 (C-2).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[211]</sup>

### 6.3.51 2,3-Dibrom-1-methylsulfonylnaphthalin (237a) und 2,3-Dibrom-8-methylsulfonylnaphthalin (237b)

Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Einwaage 2,3-Dibromnaphthalin: 0.178 g (0.622 mmol).

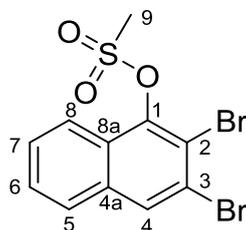
Ladungsmenge: 205 C (3.4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Anode: Bor-dotierter Diamant.

Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 85:15 aufgereinigt.

Es werden 0.011 g (0.029 mmol, 5%) eines gelblichen Feststoffes erhalten ( $R_f = 0.42$ , 85:15 Cyclohexan/Ethylacetat):

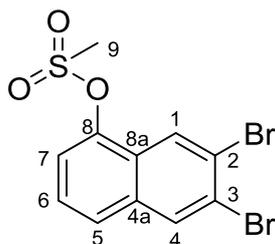


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.60 (s, 3 H, H-9), 7.59 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, H-6 oder H-7), 7.64 (ddd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1 H, H-6 oder H-7), 7.75-7.79 (m, 1 H, H-5), 8.15 (s, 1 H, H-4), 8.25-8.28 (m, 1 H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 41.3 (C-9), 117.8 (C-2), 121.9 (C-8a), 123.3 (C-8), 127.0 (C-5), 128.3 (C-3), 128.4 (C-6 oder C-7), 128.5 (C-6 oder C-7), 131.4 (C-4), 133.8 (C-4a), 144.6 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_8^{79}\text{Br}_2\text{O}_3\text{SNa}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 402.8438; gefunden: 402.8423.

Weiterhin werden 0.025 g (0.066 mmol, 11%) eines braunen Öls erhalten ( $R_f = 0.29$ , 85:15 Cyclohexan/Ethylacetat).



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.28 (s, 3 H, H-9), 7.48-7.57 (m, 2 H, H-6, H-7), 7.67-7.71 (m, 1 H, H-5), 8.18 (s, 1 H, H-4), 8.39 (s, 1 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 38.4 (C-9), 119.6 (C-7), 124.0 (C-2 oder C-3), 124.1 (C-2 oder C-3), 126.3 (C-1 oder C-5), 126.5 (C-1 oder C-5), 126.9 (C-8a), 127.1 (C-6), 134.5 (C-4a), 144.1 (C-8).

### 6.3.52 9-Methylsulfonyloxyphenanthren (239) und 9,10-Phenanthrenchinon

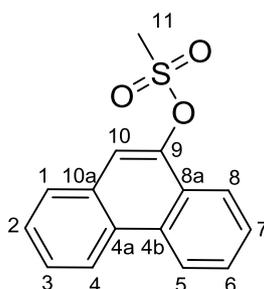
Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Einwaage Phenanthren: 0.111 g (0.623 mmol).

Ladungsmenge: 205 C (3.4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 85:15 aufgereinigt. Eine weitere Aufarbeitung erfolgte mittels präparativer HPLC unter Verwendung von Acetonitril/Wasser + 5% Acetonitril + 1% Phosphorsäure als Laufmittelgemisch im Verhältnis 1:1.

Es werden 0.040 g (0.147 mmol, 24%) eines farblosen Feststoffes erhalten ( $R_f$  = 0.30, 4:1 Cyclohexan/Ethylacetat):



Smp.: 111.5-113.0; (Lit.: 111-112 °C).<sup>[212]</sup>

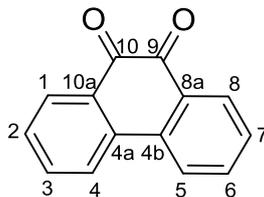
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.25 (s, 3 H, H-11), 7.64 (ddd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1 H, H-2), 7.68-7.76 (m, 3 H, H-3, H-6, H-7), 7.83 (s, 1 H, H-10), 7.90 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, H-1), 8.22 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.1 Hz, 1 H, H-8), 8.66 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 1 H, H-4), 8.72 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 1 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 38.1 (C-11), 118.2 (C-10), 122.3 (C-8), 122.8 (C-4), 123.2 (C-5), 126.3 (C-8a), 127.4, 127.5, 127.6, 127.9, 129.0 (C-1), 129.3 (C-4a), 131.1 (C-10a), 131.9 (C-4b), 143.8 (C-9).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SNa}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 295.0399; gefunden: 295.0401.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[154]</sup>

Weiterhin werden 0.005 g (0.024 mmol, 4%) eines orangen Feststoffes erhalten ( $R_F = 0.27$ , 4:1 Cyclohexan/Ethylacetat):



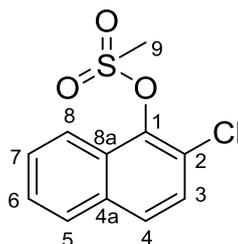
$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.44-7.50 (m, 2 H, H-2), 7.71-7.74 (m, 2 H, H-3), 8.02 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, H-4), 8.19 (dd,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 124.1 (C-4), 129.7 (C-2), 130.7 (C-1), 131.1 (C-4a), 136.0 (C-10a), 136.2 (C-3), 180.5 (C-10).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Na}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 231.0417; gefunden: 231.0422.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[213]</sup>

### 6.3.53 2-Chlor-1-methylsulfonylnaphthalin (241)



Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Einwaage 2-Chlornaphthalin: 0.102 g (0.627 mmol).

Ladungsmenge: 145 C (2.4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

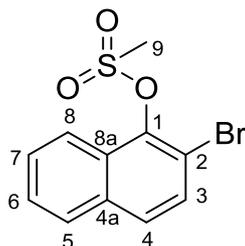
Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 4:1 ( $R_F = 0.45$ ) aufgereinigt. Es werden 0.012 g (0.047 mmol, 7%) eines braunen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.53 (s, 3 H, H-9), 7.50 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, H-3), 7.56 (ddd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 1 H, H-6), 7.64 (ddd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, H-7), 7.75 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1 H, H-4), 7.85 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 1 H, H-5), 8.25 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 1 H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 40.6 (C-9), 122.7 (C-8), 124.5 (C-2), 127.1 (C-3), 127.3 (C-6), 127.9 (C-5), 128.3 (C-7), 128.4 (C-4), 129.4 (C-8a), 133.4 (C-4a), 142.0 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_9^{35}\text{ClO}_3\text{SNa}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 278.9859; gefunden: 278.9854.

### 6.3.54 2-Brom-1-methylsulfonylnaphthalin (243)



Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Einwaage 2-Bromnaphthalin: 0.129 g (0.623 mmol).

Ladungsmenge: 205 C (3.4 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 4:1 ( $R_F = 0.40$ ) aufgereinigt. Es werden 0.019 g (0.063 mmol, 10%) eines gelben Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.58 (s, 3 H, H-9), 7.54-7.60 (m, 1 H, H-6), 7.61-7.66 (m, 2 H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H-5), 8.29 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1 H, H-8).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 41.0 (C-9), 114.0 (C-2), 123.0 (C-8), 127.4 (C-6), 127.9 (C-5), 128.2, 128.6, 129.6 (C-8a), 129.8, 133.8 (C-4a), 143.6 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub><sup>79</sup>BrO<sub>3</sub>SNa<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 322.9353; gefunden: 322.9344.

### 6.3.55 4-Methylsulfonyloxybiphenyl (245a) und 3-Methylsulfonyloxybiphenyl (245b)

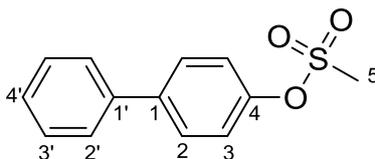
Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Einwaage Biphenyl: 0.096 g (0.622 mmol).

Ladungsmenge: 193 C (3.2 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 9:1 aufgereinigt.

Es werden 0.056 g (0.225 mmol, 36%) eines farblosen Feststoffes erhalten ( $R_F = 0.11$ , 9:1 Cyclohexan/Ethylacetat):



Smp.: 144.4-145.7 °C (Cyclohexan/Ethylacetat); (Lit.: 146-148 °C (Diethylether)).<sup>[214]</sup>

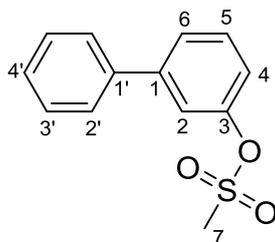
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.18 (s, 3 H, H-5), 7.34-7.41 (m, 3 H, H-3, H-4'), 7.43-7.48 (m, 2 H, H-3'), 7.54-7.58 (m, 2 H, H-2'), 7.60-7.65 (m, 2 H, H-2).

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 37.6 (C-5), 122.4 (C-3), 127.3 (C-2'), 127.9 (C-4'), 128.8 (C-2), 129.1 (C-3'), 139.9 (C-1'), 140.8 (C-1), 148.7 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SNa}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 271.0399; gefunden: 271.0408.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[215]</sup>

Weiterhin werden 0.010 g (0.040 mmol, 6%) eines farblosen Öls erhalten ( $R_f$  = 0.24, 9:1 Cyclohexan/Ethylacetat):

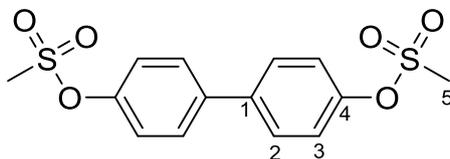


$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.51 (s, 3 H, H-7), 7.38-7.44 (m, 3 H), 7.45-7.48 (m, 4 H, H-5, H-2'), 7.51-7.54 (m, 2 H, H-3').

$^{13}\text{C}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 37.8 (C-7), 124.1, 127.9, 128.2, 128.8 (C-2'), 129.2, 129.6 (C-3'), 131.4 (C-5), 135.1 (C-1'), 136.9 (C-1), 146.5 (C-3).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SNa}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 271.0399; gefunden: 271.0397.

### 6.3.56 4,4'-Di(methylsulfonyloxy)biphenyl (247)



Es wird gemäß AAV 6 verfahren. Einwaage Biphenyl: 0.096 g (0.622 mmol).

Ladungsmenge: 361 C (6 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Das nach AAV 6 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 2:1 aufgereinigt. Es werden 0.013 g (0.038 mmol, 6%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.43 (s, 6 H, H-5), 7.46 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4 H, H-3), 7.80 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4 H, H-2).

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 37.5 (C-5), 122.8 (C-3), 128.6 (C-2), 138.0 (C-1), 148.8 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 365.0124; gefunden: 365.0120.

Die analytischen Daten stimmen mit denen einer authentischen Referenzprobe überein:

#### Synthese der Referenzverbindung:

Es werden 0.78 g (4.20 mmol, 1 Äquiv.) 4,4'-Dihydroxybiphenyl in einer Mischung aus 20 mL Dichlormethan und 5 mL Pyridin gelöst. Anschließend werden unter Eiskühlung langsam 1.44 g

(12.6 mmol, 3 Äquiv.) Methansulfonylchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Der entstehende Feststoff wird anschließend abfiltriert, mit Dichlormethan sowie Wasser gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Es werden 0.99 g (2.89 mmol, 69%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 191.5-192.2 °C (H<sub>2</sub>O).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 3.43 (s, 6 H, H-5), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 4 H, H-3), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 4 H, H-2).

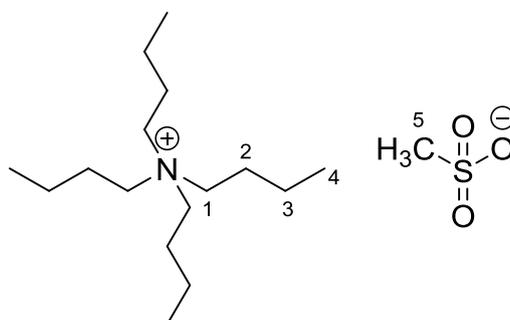
<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 37.5 (C-5), 122.8 (C-3), 128.6 (C-2), 138.0 (C-1), 148.8 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 365.0124; gefunden: 365.0145.

Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: ber: C: 49.11%, H: 4.12%, S: 18.73%.

gef: C: 49.05%, H: 4.52%, S: 18.91%.

### 6.3.57 Tetrabutylammoniummethansulfonat



37.5 g (58.7 mmol, 1 Äquiv.) 40%ige wässrige Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung wird in 60 mL H<sub>2</sub>O gegeben. Anschließend werden langsam 5.5 g (58.7 mmol, 1 Äquiv.) Methansulfonsäure in 10 mL H<sub>2</sub>O hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Exsikkator über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Es werden 19.32 g (57.2 mmol, 98%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 77.8-79.0 °C (Toluol); (Lit.: 76-77 °C).<sup>[216]</sup>

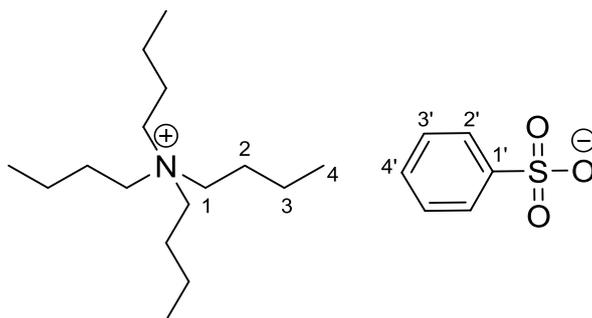
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 12 H, H-4), 1.31-1.46 (m, 8 H, H-3), 1.52-1.67 (m, 8 H, H-2), 2.65 (s, 3 H, H-5), 3.19-3.30 (m, 8 H, H-1).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 13.7 (C-4), 19.7 (C-3), 24.0 (C-2), 39.5 (C-5), 58.7 (C-1).

Elementaranalyse für C<sub>17</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub>S: ber: C: 60.49%, H: 11.65%, N: 4.15%, S: 9.50%

gef: C: 60.03%, H: 12.91%, N: 4.26%, S: 9.72%.

### 6.3.58 Tetrabutylammoniumbenzolsulfonat (248)



37.5 g (58.7 mmol, 1 Äquiv.) 40%ige wässrige Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung werden in 30 mL H<sub>2</sub>O gegeben. Anschließend werden 9.3 g (58.7 mmol, 1 Äquiv.) Benzolsulfonsäure in 30 mL H<sub>2</sub>O gelöst und langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 22 °C für 66 h gerührt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Es werden 16.1 g (40.3 mmol, 69%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

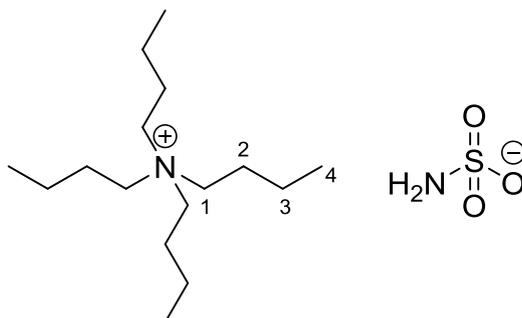
Smp.: 79.9-82.0 °C (Toluol); (Lit.: 75-78 °C).<sup>[217]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 12 H, H-4), 1.24-1.42 (m, 8 H, H-3), 1.44-1.60 (m, 8 H, H-2), 3.10-3.24 (m, 8 H, H-1), 7.23-7.30 (m, 3 H, H-3', H-4'), 7.84-7.89 (m, 2 H, H-2').

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 13.7 (C-4), 19.6 (C-3), 23.9 (C-2), 58.5 (C-1), 126.1, 127.7, 128.9 (C-4'), 147.4 (C-1').

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[217]</sup>

### 6.3.59 Tetrabutylammoniumsulfamat (249)



37.5 g (58.7 mmol, 1 Äquiv.) 40%ige wässrige Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung werden in 30 mL H<sub>2</sub>O gegeben. Anschließend werden 5.7 g (58.7 mmol, 1 Äquiv.) Amidosulfonsäure in 30 mL H<sub>2</sub>O gelöst und langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 22 °C für 24 h gerührt. Anschließend wird das Wasser unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Es werden 14.3 g (42.2 mmol, 72%) eines grauen, hygroskopischen Feststoffes erhalten.

Smp.: 102.6-103.2 °C (Tetrahydrofuran).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.93 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 12 H, H-4), 1.28-1.46 (m, 8 H, H-3), 1.50-1.65 (m, 8 H, H-2), 3.15-3.30 (m, 8 H, H-1), 3.90 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.6 (C-4), 19.6 (C-3), 23.9 (C-2), 58.5 (C-1).

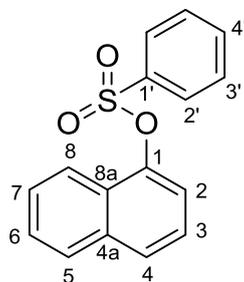
Elementaranalyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ : ber: C: 56.76%, H: 11.31%, N: 8.27%, S: 9.47%.

gef: C: 56.17%, H: 11.63%, N: 8.22%, S: 10.13%.

### 6.3.60 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur anodischen Benzolsulfonierung (AAV 7)

Die anodische Benzolsulfonierung der entsprechenden aromatischen Substrate wird in geteilten Teflonzellen durchgeführt. Es werden jeweils 0.624 mmol des entsprechenden Substrates in 6 mL einer 0.3 M  $\text{Bu}_4\text{NPhSO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gelöst und in den Anodenraum gegeben. In den Kathodenraum werden 6 mL einer 0.3 M  $\text{Bu}_4\text{NPhSO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gegeben. Als Kathodenmaterial wird Platin verwendet (Elektrodenfläche: 2.8-3.0  $\text{cm}^2$ ). Als Anodenmaterial, sofern nicht anders erwähnt, wird isostatischer Graphit (Elektrodenfläche: 2.8-3.0  $\text{cm}^2$ ) eingesetzt. Die Elektrolysen werden galvanostatisch bei Raumtemperatur durchgeführt. Die applizierte Stromdichte sowie Ladungsmenge sind bei den jeweiligen isolierten und charakterisierten Verbindungen aufgeführt. Nach Ende der Elektrolyse wird die Reaktionsmischung des Anoden- und Kathodenraums in einem Rundkolben vereint und mit Acetonitril nachgespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung mittels GC, GC/MS und DC auf Produktbildung untersucht. Gegebenenfalls erfolgt eine weitere säulenchromatographische Aufreinigung des nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohproduktes.

#### 6.3.61 1-Phenylsulfonylnaphthalin (250)



Es wird gemäß AAV 7 verfahren. Einwaage Naphthalin: 0.080 g (0.624 mmol).

Ladungsmenge: 145 C (2.4 F).

Stromstärke: 8 mA.

Anode: Graphitfilz (geometrische Abmessungen: 5.0 x 1.0 x 0.5 cm).

Das nach AAV 7 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 9:1 ( $R_F = 0.33$ ) aufgereinigt. Es werden 0.055 g (0.193 mmol, 31%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 114.0-114.9 °C (Cyclohexan/Ethylacetat); (Lit.: 113-115 °C).<sup>[218]</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.22 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 1 H, H-2), 7.37 (t,  $^3J = 7.9$  Hz, 1 H, H-3), 7.41 (ddd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 6.8$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 1 H, H-7), 7.45-7.51 (m, 3 H, H-6, H-3'), 7.61-7.65

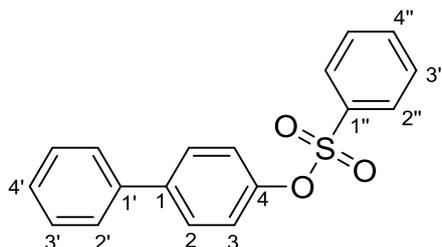
(m, 1 H, H-4'), 7.75 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, H-4), 7.81 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, H-5), 7.86 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1 H, H-8), 7.90 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 2 H, H-2').

$^{13}\text{C}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 118.6 (C-2), 121.8 (C-8), 125.2 (C-3), 126.9 (C-6, C-7), 127.3 (C-8a, C-4), 127.8 (C-5), 128.6 (C-2'), 129.3 (C-3'), 134.4 (C-4'), 134.8 (C-4a), 135.8 (C-1'), 145.8 (C-1).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SNa}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 307.0405; gefunden: 307.0394.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[219]</sup>

### 6.3.62 4-Phenylsulfonyloxybiphenyl (251)



Es wird gemäß AAV 7 verfahren. Einwaage Biphenyl: 0.096 g (0.622 mmol).

Ladungsmenge: 193 C (3.2 F).

Stromdichte: 2 mA/cm<sup>2</sup>.

Das nach AAV 7 erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung des Büchi-Chromatographiesystems im Laufmittelgradient Cyclohexan/Ethylacetat 1:0 bis 9:1 ( $R_F = 0.23$ ) aufgereinigt. Es werden 0.049 g (0.158 mmol, 25%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 101.0-102.3 °C (Ethanol/Wasser).

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.03-7.06 (m, 2 H, H-3), 7.34-7.38 (m, 1 H, H-4'), 7.43 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, H-3'), 7.48-7.56 (m, 6 H, H-3'', H-2, H-2'), 7.65-7.72 (m, 1 H, H-4''), 7.88 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 2 H, H-2'').

$^{13}\text{C}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 122.8 (C-3), 127.2 (C-2'), 127.8 (C-4'), 128.4 (C-2), 128.7 (C-2''), 129.0 (C-3'), 129.3 (C-3''), 134.4 (C-4''), 135.5 (C-1''), 139.8 (C-1'), 140.4 (C-1), 149.0 (C-4).

HRMS-ESI berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SNa}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 333.0556; gefunden: 333.0558.

Elementaranalyse für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ : ber: C: 69.66%, H: 4.55%, S: 10.33%.

gef: C: 69.32%, H: 4.58%, S: 10.62%.

### 6.3.63 Herstellung der Kompositdispersion (AAV 8)

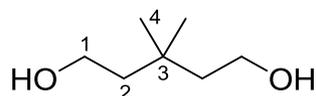
Die Kompositdispersion wird gemäß *Little et al.*<sup>[169]</sup> direkt in einer geteilten H-Zelle hergestellt. Hierzu wird eine 0.5 M PDDA( $\text{Tf}_2\text{N}$ )/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (Konzentration basierend auf einer Wiederholungseinheit, 409 g/mol, des Polyelektrolyten) Lösung hergestellt und die gewünschte Menge an Super P<sup>®</sup> Aktivkohle Nanopartikel (Angabe in Gewichtsprozent bezieht sich auf die Masse des in Acetonitril gelösten Polyelektrolyten) hinzugegeben. Die Suspension wird für 1.5 h im Ultraschallbad behandelt wobei eine stabile Dispersion erhalten wird. Es wird trockenes Acetonitril verwendet und unter Argon gearbeitet. Für die elektrochemischen Experimente wird bei allen durchgeführten Reaktionen

ein Platinnetz als Anodenmaterial verwendet. Die Kathodenmaterialien sind dem entsprechenden Versuch zu entnehmen.

### 6.3.64 Aufarbeitung der in der Kompositdispersion durchgeführten Elektrolysen (AAV 9)

Die Aufarbeitung der elektrochemischen Versuche bei denen die Kompositdispersion als Reaktionsmedium eingesetzt wird gestaltet sich wie folgt: Zunächst wird die Lösung des Anodenraumes langsam in einen Überschuss (250 mL) Dichlormethan gegeben wobei das Kompositmaterial ausfällt. Die Mischung wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan gewaschen und anschließend wird das Lösungsmittel der vereinten organischen Phasen unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel weiter aufgereinigt. Das Kompositmaterial wird in einem Vakuumofen bei 80 °C über Nacht getrocknet und kann anschließend wiederverwendet werden.

### 6.3.65 3,3-Dimethyl-1,5-pentandiol (267)



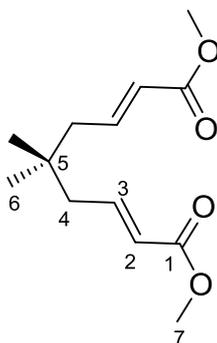
Gemäß einer Vorschrift von *Eilbracht et al.*<sup>[175]</sup> werden 5.34 g (0.14 mol, 1.55 Äquiv.) Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Diethylether in einem Dreihals-Rundkolben vorgelegt. Anschließend wird langsam eine Lösung aus 12 g (0.075 mol, 1 Äquiv.) 3,3-Dimethylglutarsäure in 200 mL trockenem THF langsam hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für 2 h unter Rückfluss und anschließend für 12 h bei Zimmertemperatur gerührt. Dann werden unter Eiskühlung 20 mL Wasser zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird unter vermindertem Druck destillativ weiter aufgereinigt. Es werden 3.3 g (0.025 mol, 33%) eines farblosen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.91 (s, 6 H, H-4), 1.54 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4 H, H-2), 2.91 (bs, 2 H, OH), 3.64-3.71 (m, 4 H, H-1).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 28.0 (C-4), 31.5 (C-3), 43.9 (C-2), 58.9 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[220]</sup>

### 6.3.66 (*E,E*)-5,5-Dimethyl-2,7-nonadiensäuremethylester (263)



Gemäß einer Vorschrift von *Little et al.*<sup>[174]</sup> wird eine Lösung aus 3.45 g (27.2 mmol, 2.4 Äquiv.) Oxalylchlorid in 50 mL trockenem Dichlormethan auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und anschließend eine Lösung aus 4.3 g (55.0 mmol, 4.9 Äquiv.) Dimethylsulfoxid in 10 mL trockenem Dichlormethan langsam hinzugegeben. Es wird für weitere 15 min gerührt und dann eine Lösung aus 1.5 g (11.3 mmol, 1.0 Äquiv.) 3,3-Dimethylpentandiol in 10 mL trockenem Dichlormethan über einen Zeitraum von 10 min hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 15.4 mL (11.2 g, 110.5 mmol, 9.7 Äquiv.) Triethylamin zugegeben und die Reaktionsmischung auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Es werden 9.25 g (27.6 mmol, 2.4 Äquiv.) Methyloxycarbonylmethyltriphenylphosphan zugegeben und die Reaktionsmischung für 21 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 100 mL gesättigte NaCl-Lösung gegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 9:1 weiter aufgereinigt. Es werden 1.5 g (6.24 mmol, 55%) eines gelben Öls erhalten.

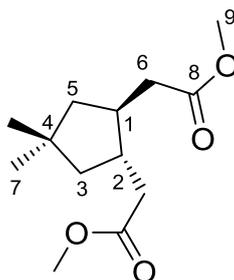
*E,E* und *E,Z* werden als Mischung im Verhältnis 5.2:1 erhalten wobei sich die untenstehenden NMR-Angaben auf das *E,E*-Isomer beziehen.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.94 (s, 6 H, H-6), 2.11 (dd,  $^3J = 7.9\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.4\text{ Hz}$ , 4 H, H-4), 3.72 (s, 6 H, H-7), 5.82 (d,  $^3J = 15.5\text{ Hz}$ , 2 H, H-2), 6.94 (dt,  $^3J = 7.9, 15.5\text{ Hz}$ , 2 H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.0 (C-6), 34.7 (C-5), 44.7 (C-4), 51.5 (C-7), 128.7 (C-2), 145.7 (C-3), 166.7 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[174]</sup>

### 6.3.67 4,4-Dimethyl-*trans*-1,2-di(methoxycarbonylmethyl)cyclopentan (264)



Zunächst wird die Kompositdispersion unter Verwendung von 1.2 Gew.% Super P® Aktivkohle gemäß AAV 8 hergestellt. Anschließend werden 0.122 g (0.5 mmol, 1 Äquiv.) (*E,E*)-5,5-Dimethyl-2,7-nonadiensäuremethylester und 0.134 g (1.0 mmol, 2 Äquiv.) Malonsäuredimethylester in den Kathodenraum gegeben. Die Reaktionslösung im Kathodenraum wird für 15 min mit Argon entgast. Als Kathodenmaterial wird RVC mit einer Porosität von 30 PPI verwendet. Anschließend wird die Reduktion bei einem konstantem Potential von  $-2.4$  V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> durchgeführt und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Elektrolyse wird beendet, wenn der Stromfluss auf null abfällt und DC-Kontrolle den kompletten Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigt. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß AAV 9. Das hierdurch erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 9:1 aufgereinigt. Es werden 0.089 g (0.368 mmol, 74%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

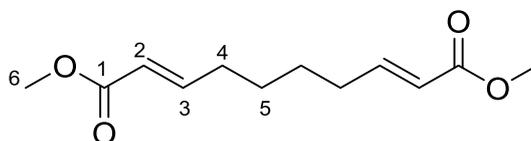
*Trans*- und *cis*-Isomer werden als Mischung im Verhältnis 3.2:1 erhalten wobei sich die untenstehenden NMR-Angaben auf das *trans*-Isomer beziehen.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.00 (s, 6 H, H-7), 1.16 (dd,  $J = 12.8, 9.5$  Hz, 2 H), 1.74 (dd,  $J = 12.8, 7.2$  Hz, 2 H), 1.97-2.06 (m, 2 H), 2.17 (dd,  $J = 15.0, 9.0$  Hz, 2 H), 2.47 (dd,  $J = 15.0, 4.2$  Hz, 2 H), 3.64 (s, 6 H, H-9).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 31.1 (C-7), 37.1, 39.1, 41.9, 47.9, 51.6 (C-9), 173.6 (C-8).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[174]</sup>

### 6.3.68 (*E,E*)-2,8-Decadiensäuremethylester (269)



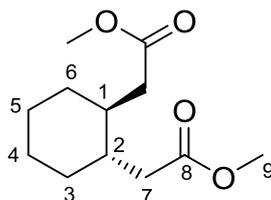
Gemäß einer Vorschrift von Nicolaou *et al.*<sup>[176]</sup> werden 0.5 g (4.30 mmol, 1.0 Äquiv.) *trans*-1,2-Cyclohexandiol in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.66 g (5.16 mmol, 1.2 Äquiv.) Diacetoxyiodbenzol gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend werden 3.7 g (11.18 mmol, 2.6 Äquiv.) Methyloxycarbonylmethyltriphenylphosphan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 14 h bei Zimmertemperatur gerührt und dann für 24 h unter Rückfluss. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 9:1 ( $R_f = 0.22$ ) aufgereinigt. Es werden 0.67 g (2.96 mmol, 69%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die nach einiger Zeit kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.44-1.54 (m, 4 H, H-5), 2.22 (ddt,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^3J = 2.7$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 4 H, H-4), 3.73 (s, 6 H, H-6), 5.82 (d,  $^3J = 15.6$  Hz, 2 H, H-2), 6.94 (dt,  $^3J = 15.6$  Hz,  $^3J = 7.1$  Hz, 2 H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.6 (C-5), 32.0 (C-4), 51.6 (C-6), 121.4 (C-2), 149.1 (C-3), 167.2 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[221]</sup>

### 6.3.69 *Trans*-1,2-di(methoxycarbonylmethyl)cyclohexan (270)



Es wird eine Lösung bestehend aus 0.152 g (0.67 mmol, 1 Äquiv.) (*E,E*)-2,8-Decadiendisäuremethylester, 0.261 g (1.98 mmol, 3 Äquiv.) Dimethylmalonat und 15 mL 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellt und in den Kathodenraum einer geteilten H-Zelle gegeben. In den Anodenraum wird eine Lösung bestehend aus 0.216 g (2.64 mmol, 4 Äquiv.) Cyclohexen und 15 mL 0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben. Anschließend wird die Lösung des Kathodenraumes für 15 min mit Argon entgast. Als Kathodenmaterial wird Glaskohlenstoff (5.0 x 1.7 x 0.4 cm) eingesetzt und als Anodenmaterial Platin. Anschließend wird die Elektrolyse bei  $-2.55$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Nach vollständigem Umsatz des Eduktes wird die Elektrolyse gestoppt und die Reaktionmischung des Kathodenraumes in einen Rundkolben überführt, mit Acetonitril nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das hierdurch erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 aufgereinigt. Es werden 0.061 g (0.267 mmol, 40%) eines farblosen Öls erhalten.

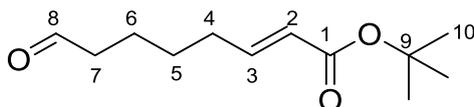
*Trans*- und *cis*-Isomer werden als Mischung erhalten wobei sich die untenstehenden NMR-Angaben auf das *trans*-Isomer beziehen.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.20-1.36 (m, 4 H), 1.56-1.76 (m, 6 H), 2.10 (dd,  $J = 14.9$ , 8.4 Hz, 2 H), 2.48 (dd,  $J = 14.9$ , 3.8 Hz, 2 H), 3.65 (s, 6 H, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.9, 29.0, 32.5, 39.2, 51.7 (C-9), 173.7 (C-8).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[222]</sup>

### 6.3.70 (*E*)-8-Oxo-2-octensäure-*tert*-butylester (271)



Gemäß einer Vorschrift von Nicolaou *et al.*<sup>[176]</sup> werden 0.5 g (4.30 mmol, 1.0 Äquiv.) *trans*-1,2-Cyclohexandiol in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.66 g (5.16 mmol, 1.2 Äquiv.) Diacetoxyiodbenzol gegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei Zimmertemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Anschließend werden portionsweise, über einen Zeitraum von 20 h, 1.62 g (4.30 mmol, 1.0 Äquiv.)

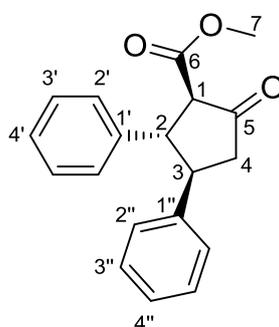
1,1-Dimethylethoxyoxycarbonylmethylentriphenylphosphan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 d bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 9:1 weiter aufgereinigt. Es werden 0.290 g (1.36 mmol, 32%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.48 (s, 9 H, H-10), 1.49-1.53 (m, 2 H, H-5), 1.62-1.70 (m, 2 H, H-6), 2.20 (qd,  $^3J = 7.2$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 2 H, H-4), 2.45 (td,  $^3J = 7.3$  Hz,  $^3J = 1.6$  Hz, 2 H, H-7), 5.75 (d,  $^3J = 15.6$  Hz, 1 H, H-2), 6.73-6.92 (m, 1 H, H-3), 9.77 (s, 1 H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.7 (C-6 oder C-5), 27.7 (C-6 oder C-5), 28.3 (C-10), 31.9 (C-4), 43.8 (C-7), 80.3 (C-9), 123.7 (C-2), 147.1 (C-3), 166.1 (C-1), 202.3 (C-8).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[223]</sup>

### 6.3.71 (1R,2S,3R)-2,3-Diphenyl-1-methoxycarbonyl-5-oxo-cyclopentan (274)



Zunächst wird die Kompositdispersion gemäß AAV 8 hergestellt. Anschließend werden 0.162 g (1.0 mmol, 1 Äquiv.) Zimtsäuremethylester in den Kathodenraum gegeben. Die Reaktionslösung im Kathodenraum wird für 15 min mit Argon entgast. Als Kathodenmaterial wird ein Kupferblech (4.5 x 1.5 cm) und als Anodenmaterial ein Platinnetz verwendet. Anschließend wird die Reduktion bei einem konstantem Potential von  $-2.08$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  durchgeführt und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Elektrolyse wird beendet, wenn der Stromfluss auf null abfällt und DC-Kontrolle den kompletten Verbrauch des Ausgangsmaterials anzeigt. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß AAV 9. Das hierdurch erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 9:1 aufgereinigt. Es werden 0.044 g (0.149 mmol, 30%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.73 (dd,  $^2J = 18.8$  Hz,  $^3J = 12.4$  Hz, 1 H, H-4), 2.98 (ddd,  $^2J = 18.8$  Hz,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, H-4), 3.51 (dt,  $^3J = 12.0$ , 7.6 Hz, 1 H, H-3), 3.62 (dd,  $^3J = 12.4$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1 H, H-1), 3.72 (s, 3 H, H-7), 3.93 (t,  $^3J = 12.0$  Hz, 1 H, H-2), 7.12-7.25 (m, 10 H, H-1', H-2', H-3', H-4', H-1'', H-2'', H-3'', H-4'').

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 47.04, 47.66, 52.76, 53.53, 61.82 (C-7), 127.30, 127.49, 127.50, 128.29, 128.79, 128.83, 138.88, 139.75, 168.95 (C-6), 208.28 (C-5).

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[224]</sup>

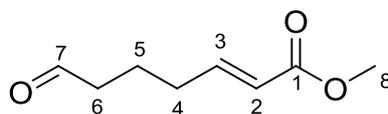
#### Kontrollexperiment nach einer Vorschrift von Nishiguchi:<sup>[177]</sup>

In den Kathodenraum einer geteilten H-Zelle wird eine Lösung aus 0.162 g (1.0 mmol) Zimtsäuremethylester und 15 mL 0.8 M  $\text{Et}_4\text{NOTs}/\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben. In den Anodenraum werden 15 mL einer

0.8 M Et<sub>4</sub>NOTs/CH<sub>3</sub>CN-Lösung gegeben. Als Anode wird ein Platinnetz verwendet und als Kathode ein Kupferblech (4.5 x 1.5 cm). Die Reaktionslösung im Kathodenraum wird für 15 min mit Argon entgast. Anschließend wird die Elektrolyse bei 10 °C und einem Kathodenpotential von -2.08 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Die Elektrolyse wird beendet, wenn der Stromfluss auf null abfällt. Anschließend wird die Reaktionsmischung des Kathodenraumes in 50 mL Wasser gegeben, mit Acetonitril nachgespült und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Hexan/Ethylacetat 9:1 aufgereinigt. Es werden 0.05 g (0.17 mmol, 35%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Die analytischen Daten stimmen mit den zuvor beschriebenen Daten überein.

### 6.3.72 (*E*)-7-Oxo-2-heptensäuremethylester (275)



Gemäß einer Vorschrift von *Nicolaou et al.*<sup>[176]</sup> werden 0.5 g (4.9 mmol, 1.0 Äquiv.) *cis*-1,2-Cyclopentandiol in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 1.90 g (5.9 mmol, 1.2 Äquiv.) Diacetoxyiodbenzol bei Zimmertemperatur. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Sobald der komplette Umsatz des Eduktes zu beobachten ist, werden 1.6 g (4.9 mmol, 1.0 Äquiv.) Methyloxycarbonylmethyltriphenylphosphan portionsweise über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nach vollendeter Zugabe des Wittig-Reagenzes für weitere 19 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 ( $R_f = 0.27$ ) weiter aufgereinigt. Es werden 0.29 g (1.85 mmol, 38%) eines farblosen Öls erhalten, das nach längerem Stehen kristallisiert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.81 (p, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, H-5), 2.25 (m, 2 H, H-4), 2.49 (td, <sup>3</sup>J = 7.3, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz, 2 H, H-6), 3.73 (s, 3 H, H-8), 5.84 (dt, <sup>3</sup>J = 15.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1 H, H-2), 6.92 (dt, <sup>3</sup>J = 15.7 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1 H, H-3), 9.78 (t, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, H-7).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 20.5 (C-5), 31.4 (C-4), 43.1 (C-6), 51.6 (C-8), 122.0 (C-2), 148.0 (C-3), 167.0 (C-1), 201.7 (C-7).

HRMS-ESI berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup>: 179.0679; gefunden: 179.0682.

Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[225]</sup>

## 6.4 Strukturdaten zu den Einkristallstrukturanalysen

### 6.4.1 1-Amino-5-nitronaphthalin (77)

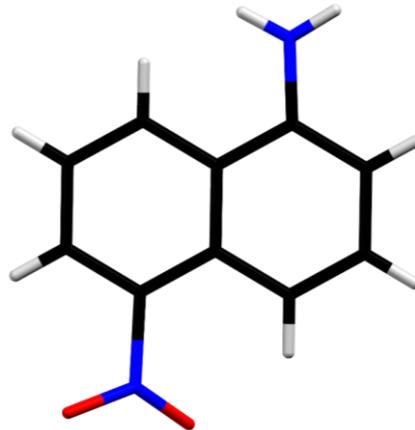


Abbildung 67: Molekülstruktur von 1-Amino-5-nitronaphthalin (77); Aufsicht auf das Naphthalingerüst.

Summenformel	$C_{10}H_8N_2O_2$
Molekulargewicht	188.2 g/mol
Temperatur	-80 °C
Strahlung	Cu- $K_{\alpha}$
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P na2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten	a = 12.935(2) Å b = 16.996(4) Å c = 3.9407(7) Å
Zellvolumen	V = 866.3(3) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.443 g/cm
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.86 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	392
Kristallgröße	0.01 x 0.01 x 0.6 mm <sup>3</sup> braune Nadel
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.6-67.8°
Reflexbereich	$-15 \leq h \leq 12, -20 \leq k \leq 16, -4 \leq l \leq 4$
Gemessene/unabh. Reflexe	6317/1501 ( $R_{\text{int}} = 0.3445$ )
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.4938 ( $R_1 = 0.1574$ für beobachtete Reflexe 0.4437 für alle Reflexe)
Fitgüte	S = 0.808

Die Strukturdaten der Verbindung sind unter der Bezeichnung SHE1332 im Organischen Institut der Johannes Gutenberg-Universität Mainz hinterlegt (Dr. D. Schollmeyer, Röntgenstrukturanalyse, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz).

### 6.4.2 1-Amino-8-nitronaphthalin (78)

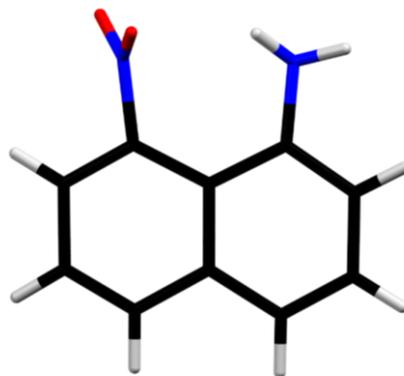


Abbildung 68: Molekülstruktur von 1-Amino-8-nitronaphthalin (78); Aufsicht auf das Naphthalingerüst.

Summenformel	$C_{10}H_8N_2O_2$
Molekulargewicht	188.2 g/mol
Temperatur	-80 °C
Strahlung	Mo- $K_\alpha$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 7.7408(7) \text{ \AA}$ $b = 11.0807(8) \text{ \AA}$ $\beta = 110.037(7)^\circ$ $c = 10.6730(10) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$V = 860.1(1) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	4, 1.453 g/cm
Absorptionskoeffizient	$0.1 \text{ mm}^{-1}$
F (000)	392
Kristallgröße	$0.06 \times 0.35 \times 0.5 \text{ mm}^3$ braune Platte
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	$2.7\text{-}28.9^\circ$
Reflexbereich	$-10 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 14, 0 \leq l \leq 14$
Gemessene/unabh. Reflexe	2099/2073 ( $R_{\text{int}} = 0.0385$ )
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0.1387$ ( $R1 = 0.0518$ für beobachtete Reflexe, $0.0861$ für alle Reflexe)
Fitgüte	$S = 1.033$

Die Strukturdaten der Verbindung sind unter der Bezeichnung SHE132 im Organischen Institut der Johannes Gutenberg-Universität Mainz hinterlegt (Dr. D. Schollmeyer, Röntgenstrukturanalyse, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz).

### 6.4.3 N-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (158)

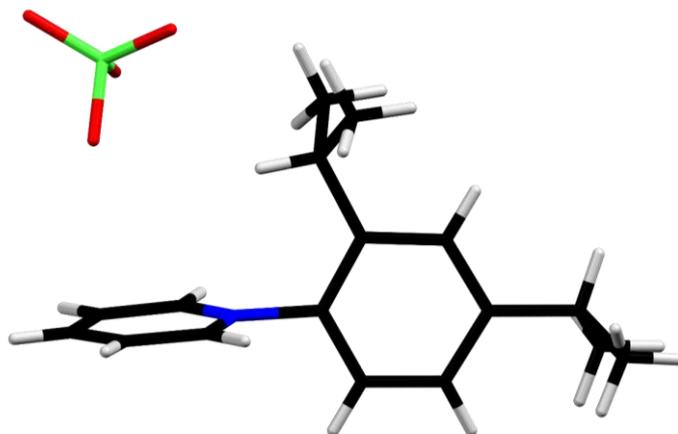


Abbildung 69: Molekülstruktur von N-2,4-Bis(1-methylethyl)phenylpyridiniumperchlorat (158); Aufsicht auf den Benzolring.

Summenformel	$C_{17}H_{22}N^+, ClO_4^-$	
Molekulargewicht	339.80 g/mol	
Temperatur	-60 °C	
Strahlung	Cu-K $\alpha$	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1.	
Gitterkonstanten	$a = 5.9391(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 79.929(4)^\circ$
	$b = 15.5367(8) \text{ \AA}$	$\beta = 88.403(4)^\circ$
	$c = 19.7151(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 85.657(4)^\circ$
Zellvolumen	$1785.8(2) \text{ \AA}^3$	
Z, berechnete Dichte	4, 1.264 g/cm	
Absorptionskoeffizient	$2.05 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	720	
Kristallgröße	0.02 x 0.13 x 0.23 mm <sup>3</sup> farbloser Block.	
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2-68°	
Reflexbereich	$-7 \leq h \leq 6, -18 \leq k \leq 18, -23 \leq l \leq 23$	
Gemessene/unabh. Reflexe	23629/6106 ( $R_{\text{int}} = 0.0898$ )	
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.3342 ( $R1 = 0.1004$ für beobachtete Reflexe, 0.1592 für alle Reflexe).	
Fitgüte	S = 1.091	

Die Strukturdaten der Verbindung sind unter der Bezeichnung mzi11 im Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz hinterlegt (Dr. D. Schollmeyer, Röntgenstrukturanalyse, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz).

## 7 Anhang

### 7.1 Tabellenanhang

#### 7.1.1 Untersuchung verschiedener Leitsalze unter Variation der Stromdichte

##### 0.2 M Tetrabutylammoniumtetrafluorborat/Acetonitril

*Tabelle 18: Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings in 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.5 mmol Naphthalin (56); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol; [b] isolierte Ausbeute.*

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	5	14%	10%
2	10	14%	10% <sup>[b]</sup>
3	15	11%	11%
4	20	11%	8%
5	25	9%	7%
6	30	10%	8%

##### 0.2 M Lithiumperchlorat/Acetonitril

*Tabelle 19: Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings in 0.2 M LiClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; 0.5 mmol Naphthalin (56); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.*

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	5	26%	4%
2	10	19%	8%
3	15	36%	-

### 0.2 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/Acetonitril

Table 20: Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings in 0.2 M  $Bu_4NPF_6/CH_3CN$ ; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5  $cm^2$ ); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	2.5	21%	10%
2	5	19%	12%
3	10	13%	9%
4	15	16%	11%

### 0.2 M Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat/Acetonitril

Table 21: Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings in 0.2 M  $Bu_4NCF_3SO_3/CH_3CN$ ; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5  $cm^2$ ); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol; [b] isolierte Ausbeute.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	1	25%	9%
2	3	15%	11%
3	5	n.b.	18% <sup>[b]</sup>
4	10	7%	13%
5	15	11%	9%
6	20	11%	9%
7	25	11%	3%
8	30	7%	7%

0.2 M Tetrabutylammoniumnonafluorbutansulfonat/Acetonitril

Tabelle 22: Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings in 0.2 M Tetrabutylammoniumnonafluorbutansulfonat/CH<sub>3</sub>CN; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>	<b>59</b> <sup>[a]</sup>
1	5	17%	7%
2	10	15%	15%
3	15	13%	14%
4	20	9%	7%
5	25	15%	12%

## 7.1.2 Untersuchung verschiedener Lösungsmittel unter Variation der Stromdichte

### 0.2 M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat/Nitromethan

Tabelle 23: Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings in 0.2 M  $Bu_4NBF_4/CH_3NO_2$ ; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	5	39%	7%
2	10	14%	12%
3	15	15%	15%
4	20	12%	16%
5	25	11%	14%

### 0.2 M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat/1,2-Propylencarbonat

Tabelle 24: Ergebnisse eines Stromdichtenscreenings in 0.2 M  $Bu_4NBF_4/1,2\text{-Propylencarbonat}$ ; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	5	15%	16%
2	10	18%	16%
3	15	22%	18%
4	20	n.b.	n.b.
5	25	47%	11%

### 7.1.3 Evaluierung unterschiedlicher Ladungsmengen

#### 0.2 M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat/Acetonitril

Table 25: Ergebnisse eines Ladungsmengenscreenings in 0.2 M  $Bu_4NBF_4/CH_3CN$ ; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	Ladungsmenge [F]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	7	10%	10%
2	8	13%	13%
3	9	10%	11%
4	10	9%	3%
5	11	12%	9%

#### 0.2 M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat/1,2-Propylencarbonat

Table 26: Ergebnisse eines Ladungsmengenscreenings in 0.2 M  $Bu_4NBF_4/1,2\text{-Propylencarbonat}$ ; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12.4 mmol Pyridin; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	Ladungsmenge [F]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	7	14%	14%
2	8	14%	20%
3	9	8%	14%
4	10	11%	19%
5	11	10%	7%

## 7.1.4 Untersuchung verschiedener Pyridinderivate als Stickstoffnukleophile

### 2-Aminopyridin

Tabelle 27: Versuch der elektrochemischen Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung von 2-Aminopyridin (**101**) als Nukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 12 mmol 2-Aminopyridin (**101**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.0 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol.

Eintrag	<i>j</i> [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>
1	2.5	-	-
2	5	-	-
3	7.5	-	-
4	10	-	-

### 2-Picolin

Tabelle 28: Versuchte elektrochemische Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung von 2-Picolin (**102**) als Nukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 2-Picolin (**102**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Nafion 324®; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol; [b] ESI-MS Analyse der Reaktionsmischung des Anodenraumes nach vollendeter Elektrolyse.

Eintrag	<i>j</i> [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>	ESI-MS <sup>[b]</sup> 105:106
1	5	-	-	4.3:11.9
2	10	-	-	1.5:8.7
3	15	-	-	1.4:9.1

### 3-Picolin

Tabelle 29: Versuchte elektrochemische Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung von 3-Picolin (**103**) als Nukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 3-Picolin (**103**); 0.2 M Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol; [b] ESI-MS Analyse der Reaktionsmischung des Anodenraumes nach vollendeter Elektrolyse.

Eintrag	<i>j</i> [mA/cm <sup>2</sup> ]	96 <sup>[a]</sup>	59 <sup>[a]</sup>	ESI-MS <sup>[b]</sup> 107:108
1	5	-	-	3.1:10.3
2	15	-	-	n.b.

4-Picolin

Tabelle 30: Versuchte elektrochemische Aminierung von Naphthalin (**56**) unter Verwendung von 4-Picolin (**104**) als Nukleophil; 0.5 mmol Naphthalin (**56**); 10 mmol 4-Picolin (**104**); 0.2 M  $Bu_4NCF_3SO_3/CH_3CN$ ; Anode: BDD (2.5 cm<sup>2</sup>); Kathode: Platin; Ladungsmenge: 6 F; geteilte Teflonzelle; Separator: Fritte P4; Temperatur: 60 °C; [a] GC, interner Standard: n-Octylbenzol; [b] ESI-MS Analyse der Reaktionsmischung des Anodenraumes nach vollendeter Elektrolyse.

Eintrag	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>96</b> <sup>[a]</sup>	<b>59</b> <sup>[a]</sup>	ESI-MS <sup>[b]</sup> <b>109:110</b>
1	5	50%	-	43.3:2.7
2	10	47%	-	n.b.
3	15	47%	-	n.b.

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Äquiv.	Äquivalent(e)
BDD	Bor-dotierter Diamant
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	chemical vapour deposition
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\delta$	chemische Verschiebung
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
ESI	Elektrospray-Ionisation
GC	Gaschromatographie
HFCVD	hot filament chemical vapour deposition
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol
HOMO	highest occupied molecular orbital
HPLC	high performance liquid chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
ISTD	interner Standard
$j$	Stromdichte
$J$	Kopplungskonstante
LiBoB	Lithium(bisoxalato)borat
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	molar
mA	Milliamper
MDA	Methylendianilin
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
MS	Massenspektrometrie
MTES	Methyltriethylammoniummethylsulfat
MWCVD	microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition
<i>m</i> -TMXDI	1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol
<i>m</i> -XDI	1,3-Di(isocyanatomethyl)benzol

---

<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NDI	1,5-Naphthalindiisocyanat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PCM	polarizable continuum model
PPI	pores per inch
RVC	reticulated vitreous carbon
Smp.	Schmelzpunkt
TDI	Toluoldiisocyanat
V	Volt

## 7.3 Literaturverzeichnis

- [1] a) Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) (Hrsg.) *Die Energiewende in Deutschland. Mit sicherer, bezahlbarer und umweltschonender Energie ins Jahr 2050*, Sonderheft Schlaglichter der Wirtschaftspolitik, BMWi, Öffentlichkeitsarbeit, **2012**; b) H.-M. Henning, A. Palzer, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *30*, 1003–1018.
- [2] "Kabinettt beschließt Atomausstieg bis 2022", zu finden unter <http://www.sueddeutsche.de/politik/gesetzespaket-zur-energiewende-kabinettt-beschliesst-atomausstieg-bis-1.1105474>, **2011**.
- [3] A. Sternberg, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 389–400.
- [4] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzeltin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Teßmer, K. Wagemann, K.-F. Ziegahn, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87*, 17–89.
- [5] Marian Klobasa, Dissertation *Dynamische Simulation eines Lastmanagements und Integration von Windenergie in ein Elektrizitätsnetz auf Landesebene unter regelungstechnischen und Kostengesichtspunkten.*, ETH Zürich, Zürich, **2007**.
- [6] a) S. R. Waldvogel, B. Janza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7122–7123; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7248–7249; b) E. J. Horn, B. R. Rosen, P. S. Baran, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 302–308.
- [7] M. Faraday, *Ann. Phys. Chem.* **1834**, *109*, 433–451.
- [8] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.* **1847**, *42*, 311–313.
- [9] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, *69*, 257–294.
- [10] a) J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 47–52; b) J. H. Simons, W. J. Harland, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 55–59; c) J. H. Simons, H. T. Francis, J. A. Hogg, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 53–55.
- [11] H. Lund, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 21–33.
- [12] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840; b) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62–67.
- [13] M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 215–222.
- [14] D. Hoormann, H. Pütter, J. Jörissen, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 1363–1376.
- [15] J. Mihelcic, K. D. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9106–9111.
- [16] B. R. Rosen, E. W. Werner, A. G. O'Brien, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5571–5574.
- [17] E. J. Horn, B. R. Rosen, Y. Chen, J. Tang, K. Chen, M. D. Eastgate, P. S. Baran, *Nature* **2016**, *533*, 77–81.
- [18] S. R. Waldvogel, M. Selt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12578–12580; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12766–12768.
- [19] A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 971–975; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 983–987.
- [20] A. Kirste, B. Elsler, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3571–3576.
- [21] B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5210–5213; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5311–5314.
- [22] B. Elsler, A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12321–12325.
- [23] A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11801–11805; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11979–11983.

- [24] S. Lips, A. Wiebe, B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10872–10876; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11031–11035.
- [25] C. Gütz, M. Selt, M. Bänziger, C. Bucher, C. Römelt, N. Hecken, F. Gallou, T. R. Galvão, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13878–13882.
- [26] C. Gütz, M. Bänziger, C. Bucher, T. R. Galvão, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1428–1433.
- [27] a) Y. Ashikari, A. Shimizu, T. Nokami, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16070–16073; b) R. Hayashi, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8400–8403; c) S. Kim, K. Hayashi, Y. Kitano, M. Tada, K. Chiba, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3735–3737; d) T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7259–7262; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7371–7374; e) M. Okajima, K. Soga, T. Nokami, S. Suga, J.-i. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5005–5007; f) S. Suga, S. Suzuki, A. Yamamoto, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10244–10245; g) J.-i. Yoshida, S. Suga, S. Suzuki, N. Kinomura, A. Yamamoto, K. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9546–9549.
- [28] a) N.-t. Zhang, C.-C. Zeng, C. M. Lam, R. K. Gbur, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2104–2110; b) C.-C. Zeng, N.-t. Zhang, C. M. Lam, R. D. Little, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1314–1317.
- [29] R. Francke, R. D. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 427–435.
- [30] a) J.-i. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265–2299; b) J. B. Sperry, D. L. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 605–621; c) J. H. P. Utley, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 157–167.
- [31] O. Hammerich, B. Speiser (Hrsg.) *Organic Electrochemistry*, 5. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [32] H. J. Schäfer, A. J. Bard, M. Stratmann (Hrsg.) *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 8, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [33] B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099–2119.
- [34] a) R. D. Little, K. D. Moeller, *J. Electrochem. Soc. Interface* **2002**, *11*, 36–42; b) F. Tang, C. Chen, K. Moeller, *Synthesis* **2007**, 3411–3420.
- [35] a) E. Steckhan, T. Arns, W. R. Heineman, G. Hilt, D. Hoormann, J. Jörissen, L. Kröner, B. Lewall, H. Pütter, *Chemosphere* **2001**, *43*, 63–73; b) H. J. Schäfer, *C. R. Chim.* **2011**, *14*, 745–765; c) P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39*, 301–312.
- [36] S. R. Waldvogel, S. Mentizi, A. Kirste in *Topics in Current Chemistry*, (Hrsg.: M. Heinrich, A. Gansäuer), Springer, Heidelberg, **2012**.
- [37] S. R. Waldvogel, B. Elsler, *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 434–443.
- [38] M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2989–2996.
- [39] a) L. Ebersson, O. Persson, M. P. Hartshorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2268–2269; b) L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, F. Radner, *Chem. Commun.* **1996**, 2105–2112; c) L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1735–1744.
- [40] H. O. House, E. Feng, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2371–2375.
- [41] a) H. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.* **1853**, *165*, 211–233; b) H. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.* **1879**, *243*, 337–382; c) M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457–468; d) D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **1913**, *25*, 475–481; e) Otto Stern, *Z. Elektrochem.* **1924**, *30*, 508–516; f) D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 301–310.
- [42] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238–2264.
- [43] C. Gütz, B. Klöckner, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 26–32.
- [44] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492–2521.

- [45] a) A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk (Hrsg.) *Diamond Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2005**; b) J. H. T. Luong, K. B. Male, J. D. Glennon, *Analyst* **2009**, *134*, 1965–1979.
- [46] C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas (Hrsg.) *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, Wiley, Hoboken, **2011**.
- [47] O. A. Williams, M. Nesládek, *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, 3375–3386.
- [48] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, D79-D83.
- [49] C. Comninellis, G. Chen (Hrsg.) *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, **2010**.
- [50] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, C. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 206–214.
- [51] M. A. Rodrigo, P. A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, D60-D64.
- [52] K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 871–874; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 890–893.
- [53] a) A. L. Bowie, C. C. Hughes, D. Trauner, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5207–5209; b) T. Fukuyama, L. Xu, S. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 383–385.
- [54] a) R. Hili, A. K. Yudin, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 284–287; b) J. A. Bikker, N. Brooijmans, A. Wissner, T. S. Mansour, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 1493–1509.
- [55] A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 112–113.
- [56] M. M. Sousa, M. J. Melo, A. J. Parola, P. J. T. Morris, H. S. Rzepa, J. S. Seixas de Melo, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8507–8513.
- [57] H. Zollinger *Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [58] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634.
- [59] H.-J. Arpe, K. Weissermel *Industrielle Organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [60] a) H. H. A. Linde, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1822–1842; b) B. David, T. Sévenet, O. Thoison, K. Awang, M. Païs, M. Wright, D. Guénard, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 2155–2158.
- [61] H. Koga, A. Itoh, S. Murayama, S. Suzue, T. Irikura, *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 1358–1363.
- [62] a) O. Meth-Cohn, M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 5–7; b) W. H. Perkin, *Q. J. Chem. Soc.* **1862**, *14*, 230–255.
- [63] a) A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, *88*, 317–332; b) A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 27–34.
- [64] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647.
- [65] a) G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang *Nitration. Methods and Mechanisms*, Wiley-VCH, New York, **1989**; b) R. S. Downing, P. J. Kunkeler, H. van Bekkum, *Catal. Today* **1997**, *37*, 121–136.
- [66] J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, *49*, 273–412.
- [67] A. Bhunia, S. R. Yetra, A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140–3152.
- [68] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382–2384.
- [69] a) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348–1350; b) J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818; c) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609–3612; d) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852–860; e) P. Y. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941–2944; f) D. M. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P.

- Winters, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933–2936; g) J. P. Collman, M. Zhong, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1233–1236.
- [70] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607.
- [71] a) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7729–7737; b) J. P. Wolfe, J. Åhman, J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6367–6370.
- [72] T. Ikawa, T. E. Barder, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13001–13007.
- [73] S. Jaime-Figueroa, Y. Liu, J. M. Muchowski, D. G. Putman, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1313–1316.
- [74] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158–1174.
- [75] D.-Y. Lee, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1169–1172.
- [76] a) Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10028–10029; b) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10354–10355; c) T. Schulz, C. Torborg, S. Enthaler, B. Schöffner, A. Dumrath, A. Spannenberg, H. Neumann, A. Börner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4528–4533; d) R. J. Lundgren, B. D. Peters, P. G. Alsabeh, M. Stradiotto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4071–4074; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4165–4168; e) H. Rao, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1114–1116; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1134–1136; f) N. Xia, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 337–339; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 343–345; g) J. Kim, S. Chang, *Chem. Commun.* **2008**, 3052–3054.
- [77] a) W. C. P. Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560–14561; b) Y. Tan, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3676–3677; c) G. Brasche, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1932–1934; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1958–1960; d) H. Wang, Y. Wang, C. Peng, J. Zhang, Q. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13217–13219; e) E. J. Yoo, S. Ma, T.-S. Mei, K. S. L. Chan, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7652–7655; f) L. D. Tran, J. Roane, O. Daugulis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6043–6046; g) T. Kawakami, K. Murakami, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2460–2463; h) G. B. Boursalian, M.-Y. Ngai, K. N. Hojczyk, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13278–13281; i) K. Shin, H. Kim, S. Chang, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1040–1052.
- [78] H. J. Kim, J. Kim, S. H. Cho, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16382–16385.
- [79] A. A. Kantak, S. Potavathri, R. A. Barham, K. M. Romano, B. DeBoef, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19960–19965.
- [80] a) N. A. Romero, K. A. Margrey, N. E. Tay, D. A. Nicewicz, *Science* **2015**, *349*, 1326–1330; b) H. Kim, T. Kim, D. G. Lee, S. W. Roh, C. Lee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9273–9276; c) T. W. Greulich, C. G. Daniliuc, A. Studer, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 254–257; d) L. Song, L. Zhang, S. Luo, J.-P. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14231–14234.
- [81] L. J. Allen, P. J. Cabrera, M. Lee, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5607–5610.
- [82] K. Foo, E. Sella, I. Thomé, M. D. Eastgate, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5279–5282.
- [83] a) Y. Aubin, C. Fischmeister, C. M. Thomas, J.-L. Renaud, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4130–4145; b) M. Kienle, S. Reddy Dubbaka, K. Brade, P. Knochel, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4166–4176; c) J. L. Klinkenberg, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 86–95; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 88–98; d) M.-L. Louillat, F. W. Patureau, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 901–910; e) K. Okano, H. Tokuyama, T. Fukuyama, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13650–13663.
- [84] T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5000–5003.
- [85] S. R. Waldvogel, S. Möhle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6398–6399; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6496–6497.

- [86] a) B. Reitstöen, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 464–468; b) H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1323–1330; c) T. Zincke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361–374; d) T. Zincke, G. Heuser, W. Möller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *333*, 296–345; e) T. Zincke, W. Würker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *338*, 107–141.
- [87] T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4496–4499.
- [88] T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3211–3214.
- [89] T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9816–9819.
- [90] I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 251–259.
- [91] H. Cruz, I. Gallardo, G. Guirado, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2531–2542.
- [92] I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2548–2555.
- [93] I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet, *Chem. Commun.* **2002**, 2638–2639.
- [94] H. Behret, DE 2154348 (A1), **1971**.
- [95] I. M. Malkowsky, A. Panchenko, U. Griesbach, A. Fischer, WO 2010000600 (A1), **2010**.
- [96] a) Y. A. Lisitsyn, A. V. Sukhov, *Russ. J. Electrochem.* **2011**, *47*, 1180–1185; b) Y. A. Lisitsyn, A. V. Sukhov, *Russ. J. Phys. Chem.* **2012**, *86*, 1033–1034; c) Y. A. Lisitsyn, L. V. Grigor'eva, *Russ. J. Electrochem.* **2009**, *45*, 132–138; d) Y. A. Lisitsyn, A. V. Sukhov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 1457–1458; e) Y. A. Lisitsyn, A. V. Sukhov, *Russ. J. Electrochem.* **2015**, *51*, 1092–1095.
- [97] R. Tomat, A. Rigo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *75*, 629–635.
- [98] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9422–9441; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9596–9616.
- [99] a) O. Bayer, W. Siefken, H. Rinke, L. Orthner, H. Schild, DRP 728981, **1937**; b) O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257–272.
- [100] a) E. C. Prolingheuer, J. J. Lindsey, H. Kleimann, *J. Elastomers Plast.* **1989**, *21*, 100–121; b) D. Dieterich, K. Uhlig in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Band A 21, (Hrsg.: W. Gerhartz), VCH, Weinheim, **1992**, 665–716.
- [101] H. Ulrich in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Band A14, (Hrsg.: W. Gerhartz), VCH, Weinheim, **1989**, 611–625.
- [102] G. Booth in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Band A 17, (Hrsg.: W. Gerhartz), VCH, Weinheim, **1991**, 9–57.
- [103] a) H. Behre, U. Heinz, E. Hammerschmidt, DE 3308883 (A1), **1984**; b) O. Lindner, H. Pelster, G. Steffan, A. Stüwe, EP 0012260 (A1), **1980**; c) H.-U. Alles, N. Schulz, H. Wunderlich, R. Jakob, EP 0000155 (A1), **1979**.
- [104] H. Behre, L. Jakob, U. Heinz, D. Mayer, R. Busse, DE 3840618 (C1), **1990**.
- [105] J. Laue, C. Steffens, J. Krause, S. Wershofen, W. Kilian, M. Seekamp, M. Ruhland, US 2015246873 (A1), **2015**.
- [106] D. Greszta-Franz, H.-J. Laas, R. Halpaap, D. Mager, H.-U. Meier-Westhues, WO 2012010523 (A1), **2012**.
- [107] Sebastian Herold, Diplomarbeit *Studien zur elektrochemischen Synthese von Isocyanaten*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2013**.
- [108] a) I. M. Malkowsky, U. Griesbach, H. Pütter, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4569–4572; b) T. Kashiwagi, B. Elsler, S. R. Waldvogel, T. Fuchigami, M. Atobe, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, G3058–G3061; c) A. Kirste, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3126–3129.
- [109] W. R. Turner, P. J. Elving, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 467–469.
- [110] C. E. Dahm, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *402*, 91–96.

- [111] DFT-Rechnungen wurden von Prof. Dr. K. Heinze, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, durchgeführt.
- [112] F. Richter, H. Heckroth, R. Halpaap, S. R. Waldvogel, S. Herold, H. Nefzger, WO 2015173221 (A1), **2015**.
- [113] D. Prat, O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. Ruisseau, P. Cruciani, P. Hosek, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 1517–1525.
- [114] S. Hara, N. Toshima, *Chem. Lett.* **1990**, 269–272.
- [115] M. Satoh, F. Uesugi, M. Tabata, K. Kaneto, K. Yoshino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 550–551.
- [116] G. Shi, G. Xue, C. Li, S. Jin, *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 325–329.
- [117] K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3770–3776.
- [118] K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 503–509.
- [119] Sabine Möhle, Aktuelle Forschung, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2016**.
- [120] E. Baciocchi, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 645–652.
- [121] A. M. P. Nicholas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2165–2179.
- [122] D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 132–137.
- [123] S. Herold, S. Möhle, M. Zirbes, F. Richter, H. Nefzger, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1274–1278.
- [124] Michael Zirbes, Bachelor Thesis *Elektrochemische Aminierung an Bor-dotierten Diamant Anoden*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2014**.
- [125] J. J. Ritter, P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4045–4048.
- [126] L. Ebersson, K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1567–1568.
- [127] L. Ebersson, K. Nyberg, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 2389–2393.
- [128] L. Ebersson, B. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2355–2366.
- [129] A. Bewick, G. Edwards, J. Mellor, *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 1101–1104.
- [130] A. Bewick, G. J. Edwards, J. M. Mellor, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, *1978*, 41–53.
- [131] R. Breslow, J. L. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7745–7746.
- [132] O. Hammerich in *Organic Electrochemistry*, 5. Aufl., (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, **2016**, 907–909.
- [133] a) V. Parker, B. Burgert, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 2411–2414; b) A. E. Coleman, H. Richtol, D. Aikens, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1968**, *18*, 165–174; c) V. D. Parker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1969**, *22*, A1-A3; d) A. Bewick, G. J. Edwards, J. M. Mellor, S. Pons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1952–1958.
- [134] F. Barba, I. Barba, B. Batanero, *Electrochem. Commun.* **2014**, *48*, 115–117.
- [135] O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 245–246.
- [136] Y.-H. So, J. Y. Becker, L. L. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 262–263.
- [137] a) L. K. Sharma, S. Kumar, P. Yadav, R. K. P. Singh, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2008**, *47B*, 1277–1280; b) S. Kumar, S. Singh, R. K. P. Singh, *J. Indian Chem. Soc.* **2011**, *88*, 1041–1045.
- [138] T. W. Greene, P. G. M. Wuts *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, Inc, New York, **1999**, 550–564.
- [139] P. J. Kocienski *Protecting Groups*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [140] M. A. Kerry, G. W. Boyd, S. P. Mackay, O. Meth-Cohn, L. Platt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2315–2321.
- [141] R. Francke, T. Quell, A. Wiebe, S. R. Waldvogel in *Organic Electrochemistry*, 5. Aufl., (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, **2016**, 981–1033.

- [142] C. J. Schlesener, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3142–3150.
- [143] J. H. P. Utley, G. G. Rozenberg, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5251–5265.
- [144] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2628–2639.
- [145] K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1609–1617.
- [146] Johannes Klett, Bachelor Thesis *Anodische Benzamidierung von aromatischen Substraten*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2016**.
- [147] T. Pekel, *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B* **1980**, *26*, 95–98.
- [148] J. DeRuiter, B. E. Swearingen, V. Wandrekar, C. A. Mayfield, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1033–1038.
- [149] C. M. So, F. Y. Kwong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4963–4972.
- [150] B. M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A.-M. Resmerita, N. K. Garg, V. Percec, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346–1416.
- [151] S. Noyori, Y. Nishihara in *Applied Cross-Coupling Reactions*, (Hrsg.: Y. Nishihara), Springer, Heidelberg, **2013**, 177–202.
- [152] C. M. So, Z. Zhou, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6402–6406; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6502–6506.
- [153] V. Percec, J.-Y. Bae, D. H. Hill, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1060–1065.
- [154] B. Song, T. Knauber, L. J. Gooßen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2954–2958; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3026–3030.
- [155] B. P. Fors, D. A. Watson, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13552–13554.
- [156] G. A. Molander, F. Beaumard, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1242–1245.
- [157] a) C. M. So, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8059–8063; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8179–8183; b) B. Bhayana, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3954–3957.
- [158] L. Zhang, J. Qing, P. Yang, J. Wu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4971–4974.
- [159] S. L. Buchwald, J. R. Naber, B. P. Fors, X. Wu, J. T. Gunn, *HETEROCYCLES* **2010**, *80*, 1215–1226.
- [160] P. Y. Choy, W. K. Chow, C. M. So, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9982–9985.
- [161] L. Ackermann, A. Althammer, S. Fenner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 201–204; *Angew. Chem.* **2008**, *121*, 207–210.
- [162] K. Dooleweerd, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2350–2353.
- [163] P. Y. Yeung, C. M. So, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8918–8922; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9102–9106.
- [164] R. H. Munday, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2754–2755.
- [165] a) R. K. Crossland, K. L. Servis, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3195–3196; b) S. Pawlenko in *Methoden der Organischen Chemie*, Band E11, (Hrsg.: R. Beckert, E. Müller, J. Houben, H. Kropf, K. H. Büchel), Thieme, Stuttgart, **1985**, 1090–1091.
- [166] S. C. Baker, D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Nature* **1991**, *350*, 627–628.
- [167] a) J. Jörissen, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 553–562; b) T. Tajima, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2848–2849; c) E. Raoult, J. Sarrazin, A. Tallec, *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14*, 639–643; d) E. Raoult, J. Sarrazin, A. Tallec, *J. Appl. Electrochem.* **1985**, *15*, 85–91.
- [168] a) D. Horii, M. Atobe, T. Fuchigami, F. Marken, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 35–39; b) R. Horcajada, M. Okajima, S. Suga, J.-i. Yoshida, *Chem. Commun.* **2005**, 1303–1305.
- [169] S. J. Yoo, L.-J. Li, C.-C. Zeng, R. D. Little, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3744–3747; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3815–3818.
- [170] F.-L. Chen, I.-W. Sun, H. Paul Wang, C.-H. Huang, *J. Nanomater.* **2009**, *2009*, 1–4.

- [171] S. Herold, S. R. Waldvogel, R. D. Little, S. J. Yoo, *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 735–740.
- [172] J. H. P. Utley, R. D. Little, M. F. Nielsen in *Organic Electrochemistry*, 5. Aufl., (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, **2016**, 621–704.
- [173] R. D. Little, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 93–114.
- [174] L. Moëns, M. M. Baizer, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4497–4498.
- [175] P. Eilbracht, M. Acker, W. Totzauer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 238–242.
- [176] K. C. Nicolaou, V. A. Adsool, C. R. H. Hale, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1552–1555.
- [177] I. Nishiguchi, T. Hirashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 70–74.
- [178] a) C. Edinger, V. Grimaudo, P. Broekmann, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1018–1022; b) J. Kulisch, M. Nieger, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5564–5567; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5678–5682; c) C. Edinger, J. Kulisch, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 294–301; d) C. Edinger, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5144–5148.
- [179] Y. Kita, H. Tohma, K. Hatanaka, T. Takada, S. Fujita, S. Mitoh, H. Sakurai, S. Oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3684–3691.
- [180] a) T. Gieshoff, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9437–9440; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9587–9590; b) H.-C. Xu, J. M. Campbell, K. D. Moeller, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 379–391; c) L. Zhu, P. Xiong, Z.-Y. Mao, Y.-H. Wang, X. Yan, X. Lu, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2226–2229; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2266–2269.
- [181] a) T. Broese, R. Francke, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5896–5899; b) K. Inoue, Y. Ishikawa, S. Nishiyama, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 436–439; c) D. Kajiyama, K. Inoue, Y. Ishikawa, S. Nishiyama, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9779–9784.
- [182] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [183] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [184] Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [185] C. Párkányi, H. L. Yuan, A. Sappok-Stang, A. R. Gutiérrez, S. A. Lee, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 637–645.
- [186] J. G. Gaudiello, G. E. Kellogg, S. M. Tetrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5259–5271.
- [187] E. Barchiesi, S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1091–1096.
- [188] D. Hellwinkel, H. Fritsch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2207–2226.
- [189] S. Santosh, T. K. Yin, B. Smita, C. Roshantha, US 2005004213 (A1), **2005**.
- [190] F. Buckingham, S. Calderwood, B. Checa, T. Keller, M. Tredwell, T. L. Collier, I. M. Newington, R. Bhalla, M. Glaser, V. Gouverneur, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *180*, 33–39.
- [191] J.-O. Lim, M.-K. Jin, H. Ryu, D. W. Kang, J. Lee, L. V. Pearce, R. Tran, A. Toth, P. M. Blumberg, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 322–331.
- [192] R. A. Green, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4388–4391.
- [193] K. Nemoto, S. Tanaka, M. Konno, S. Onozawa, M. Chiba, Y. Tanaka, Y. Sasaki, R. Okubo, T. Hattori, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 734–745.
- [194] K. Mitsudo, T. Shiraga, D. Kagen, D. Shi, J. Y. Becker, H. Tanaka, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8384–8388.
- [195] D. Shen, C. Miao, S. Wang, C. Xia, W. Sun, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1108–1111.
- [196] W. Dixon, M. M. Harris, R. Z. Mazengo, *J. Chem. Soc. B* **1971**, *0*, 775–778.
- [197] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 409–416.
- [198] Y. Yamamoto, H. Hasegawa, H. Yamataka, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4652–4660.

- [199] O. Tsuge, T. Hatta, M. Kawano, Y. Imaizumi, A. Tsuge, T. Moriguchi, H. Maeda, *HETEROCYCLES* **1997**, *46*, 651–658.
- [200] A. Kar, N. Mangu, H. M. Kaiser, M. K. Tse, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 524–537.
- [201] R. Prebil, G. Stavber, S. Stavber, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 395–402.
- [202] M. Lesieur, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5586–5589.
- [203] J. E. Barry, E. A. Mayeda, S. D. Ross, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 369–372.
- [204] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, D. J. Timmerman-Vaughan, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 1121–1136.
- [205] X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653–6655.
- [206] F. Sachs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 3006–3028.
- [207] H. Rupe, F. Bernstein, *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 457–473.
- [208] S. S. Kulkarni, X. Hu, R. Manetsch, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1193–1195.
- [209] S. Cellamare, A. Stefanachi, D. A. Stolfa, T. Basile, M. Catto, F. Campagna, E. Sotelo, P. Acquafredda, A. Carotti, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 4810–4822.
- [210] S. Stavber, P. Kralj, M. Zupan, *Synlett* **2001**, *2001*, 1152–1154.
- [211] J. Buter, D. Heijnen, C. Vila, V. Hornillos, E. Otten, M. Giannerini, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3620–3624; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3684–3688.
- [212] G. F. Koser, S. Telu, K. K. Laali, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7011–7015.
- [213] M. Uyanik, T. Mutsuga, K. Ishihara, *Molecules* **2012**, *17*, 8604–8616.
- [214] V. Percec, J.-Y. Bae, M. Zhao, D. H. Hill, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 176–185.
- [215] A. Mori, T. Mizusaki, T. Ikawa, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1270–1280.
- [216] J. Y. Jeon, J. K. Varghese, J. H. Park, S.-H. Lee, B. Y. Lee, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3566–3569.
- [217] P. G. M. Wuts, K. E. Wilson, *Synthesis* **1998**, 1593–1595.
- [218] K. Bahrami, M. M. Khodaei, J. Abbasi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5095–5101.
- [219] A. R. Katritzky, G. Zhang, J. Wu, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 205–216.
- [220] B. D. Kelly, T. H. Lambert, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 740–743.
- [221] D. Könnig, W. Hiller, M. Christmann, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5258–5261.
- [222] J. A. Miranda, C. J. Wade, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8017–8026.
- [223] Randy K. Gbur, Dissertation *A Journey Through the Chemistry of Reactive Intermediates: From a Trimethylenemethane Diyl to Electrochemically-Generated Radical Ions*, University of California Santa Barbara, Santa Barbara, **2013**.
- [224] N. Kise, S. Iitaka, K. Iwasaki, N. Ueda, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8305–8315.
- [225] P. J. Chua, B. Tan, L. Yang, X. Zeng, Di Zhu, G. Zhong, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7611–7613.

## 8 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Geburtstag	(personenbezogene Daten)
Nationalität	(personenbezogene Daten)
Familienstand	(personenbezogene Daten)

### Ausbildung

---

10/2013 bis heute	Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. R. Waldvogel, Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz gefördert durch ein Promotionsstipendium der Graduiertenschule <i>Materials Science in Mainz</i> ; Forschungsgebiet: <i>Elektrochemische C,H-Aminierung von Aromatischen Substraten</i> in Kooperation mit Covestro Deutschland AG.
04/2008 bis 09/2013	Studium der Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz; Abschluss: Diplom-Chemiker mit der Gesamtnote sehr gut. Titel der Diplomarbeit: <i>Studien zur elektrochemischen Synthese von Isocyanaten</i> . Kooperation mit Covestro Deutschland AG.
09/2003 bis 06/2007	Leibniz-Gymnasium, Offenbach am Main; Allgemeine Hochschulreife, Note: 2,6.
09/1998 bis 07/2003	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Offenbach am Main.

### Konferenzen

---

05/2016	229th ECS Spring Meeting, San Diego, USA.  <u>Vortrag:</u> <i>Electrochemical Amination of Non-Activated Arenes Using Boron-Doped Diamond Electrodes.</i>
04/2016	ISOR-12 und GJSE-6, Kyoto, Japan.  <u>Vortrag:</u> <i>Electrochemical Amination of Less-Activated Arenes Using Boron-Doped Diamond Electrodes.</i>  <u>Posterpräsentation:</u> <i>Boron-Doped Diamond Anodes for the Efficient Electrochemical Amination of Less-Activated Arenes.</i>

- 09/2015 Symposium on Electroorganic Synthesis, Mainz, Deutschland.  
Vortrag: *A Novel Reusable Supporting Electrolyte Based on a Polymeric Ionic Liquid and Carbon Black Composite Material.*
- 09/2015 GDCh-Wissenschaftsforum, Dresden, Deutschland.  
Posterpräsentation: *Polymeric Ionic Liquid and Carbon Black Composite as a Reusable Supporting Electrolyte.*

## Veröffentlichungen

---

- 2017 C. Gütz, S. Herold, S. R. Waldvogel, *Novel Electrodes in Electroorganic Synthesis*, **2017**, Buchkapitel in *Modern Electrosynthetic Methods in Organic Chemistry*, angenommen.
- 2016 S. Herold, S. R. Waldvogel, R. D. Little, S. J. Yoo, *Applicability of a Polymerized Ionic Liquid / Carbon Nanoparticle Composite Electrolyte to Reductive Cyclization and Dimerization Reactions*, *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 735-740.
- 2016 S. Herold, S. Möhle, M. Zirbes, F. Richter, H. Nefzger, S. R. Waldvogel, *Electrochemical Amination of Less-Activated Alkylated Arenes Using Boron-Doped Diamond Anodes*, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1274-1278.
- 2015 F. Richter, H. Heckroth, R. Halpaap, S. R. Waldvogel, S. Herold, H. Nefzger, *Method for producing 1,5-diaminonaphthalene and 1-amino-5-nitronaphthalene by direct electrochemical amination of non-activated or deactivated aromatic systems on boron-doped diamond anodes*, *PCT Int. Appl.* **2015**, WO 2015173221 A1 20151119.

## Ergänzendes

---

- Sprachen Deutsch: Muttersprache  
Englisch: fließend in Wort und Schrift  
Französisch: Grundkenntnisse

## EDV

Microsoft Office: Sehr gute Kenntnisse

MestReNova: Sehr gute Kenntnisse

SciFinder: Sehr gute Kenntnisse

ChemDraw: Sehr gute Kenntnisse

## Ehrenamt

07/2016 bis heute

Malteser Flüchtlingshilfe, Mainz.

07/2004 bis 06/2007

Jugendgruppenleiter Pfarrgemeinde St. Pankratius, Offenbach am Main.