



Projektarbeit zur Teilnahme am Wettbewerb „Jugend forscht“ 2026

# **Von Treibstoff bis Therapeutika: Optimierung klassischer Synthesen mittels Elektrochemie**

Projektbetreuer: Herr Prof. Dr. Siegfried Waldvogel

Name: Albert-Valentin Meyer  
Joshua Schraud

Abgabe: 26. Januar 2026

## **Projektüberblick**

Chemikalien, die sich von selbst entzünden, giftige Abfallstoffe, energieaufwendige Trennverfahren und die Freisetzung großer Mengen an Treibhausgasen: All diese Probleme prägen die moderne Chemie. Die Chemieindustrie ist jedoch technologisch extrem komplex, sodass es keine „one size fits all“-Lösung für diese Herausforderungen gibt. Unser Projekt setzt genau hier an: Wir untersuchen, wie bestehende chemische Prozesse durch elektrochemische Synthesen ersetzt werden können, um sie sicherer, effizienter und nachhaltiger zu gestalten.

Wir haben uns einerseits mit der elektrochemischen Dieselherstellung beschäftigt, wobei die Synthese verschiedener reiner Produkte gelang. Andererseits fokussierten wir uns auf einen Ansatz zur Synthese des Antidepressivums Melitracen und auf die Optimierung eines Syntheseschrittes zur Herstellung des Krebsmedikaments Alectinib. Diese Arbeit und ihre Fortführung könnten dazu beitragen, die chemische Industrie zu elektrifizieren.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Fachliche Kurzfassung</b>	<b>4</b>
<b>2 Motivation und Fragestellung</b>	<b>5</b>
<b>3 Hintergrund und theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
3.1 Reaktionsmechanismus und Besonderheiten der Kolbe-Elektrolyse . . . . .	6
3.2 Die Elektrochemische Barbier-Reaktion . . . . .	6
3.3 Klassische Synthesen von Alectinib . . . . .	6
3.4 Herkömmliche Herstellung von Melitracen . . . . .	7
<b>4 Vorgehensweise, Materialien und Methoden</b>	<b>8</b>
4.1 Allgemeiner Versuchsaufbau der Elektrolysen . . . . .	8
4.2 Herstellung verschiedener Dieselbestandteile mittels Kolbe-Elektrolyse . . . . .	8
4.2.1 Zusammensetzung konventionellen Dieselkraftstoffs . . . . .	8
4.2.2 Vorüberlegungen und Eduktauswahl zur elektrochemischen Synthese von Dieselbestandteilen . . . . .	9
4.2.3 Umsetzung der Kolbe-Elektrolysen und Spezifika im experimentellen Aufbau . . . . .	10
4.2.4 Energetische Betrachtung der Kolbe-Elektrolyse . . . . .	11
4.3 Verbesserung der Alectinib-Synthese durch eine Ethylierung mittels Elektrolyse . . . . .	12
4.3.1 Ziel der elektrochemischen Synthese . . . . .	12
4.3.2 Durchführung und experimentelle Besonderheiten . . . . .	12
4.4 Elektrochemische Alternative zur klassischen Melitracen-Herstellung . . . . .	13
4.4.1 Modellreaktion für die elektrochemische Melitracen-Synthese . . . . .	13
4.4.2 Umsetzung der elektrochemischen Melitracen-Synthese . . . . .	13
<b>5 Ergebnisse</b>	<b>14</b>
5.1 Auswertung der Synthese von Dieselbestandteilen . . . . .	14
5.2 Betrachtung der Effizienz und Ausbeute der Reaktionen . . . . .	14
5.3 Produkte und Nebenprodukte der Ethylierung von $\beta$ -Tetralon . . . . .	16
5.4 Ergebnisse der Synthese von Melitracen . . . . .	16
<b>6 Ergebnisdiskussion</b>	<b>16</b>
6.1 Kritische Reflexion der Ergebnisse und des angewendeten Verfahrens . . . . .	16
6.2 Zukünftige Nutzungs- und Verbesserungsmöglichkeiten . . . . .	17
<b>7 Fazit und Ausblick</b>	<b>18</b>
<b>8 Quellen- und Literaturverzeichnis</b>	<b>19</b>
8.1 Abbildungen und Tabellen . . . . .	19
8.2 Gedruckte Literaturquellen . . . . .	20
8.3 Internetquellen . . . . .	20

# 1 Fachliche Kurzfassung

Elektrochemische Methoden haben in der Synthesekemie eine Vielzahl an Vorteilen: Sie können unter moderaten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Eine präzise Einstellung der Stromdichte erlaubt eine hohe Selektivität. Aggressive Chemikalien können umgangen werden und (grüner) Strom kann als Energiequelle eingesetzt werden.<sup>1</sup> Diese Vorteile wollen wir uns zunutze machen, weshalb sich dieses Projekt mit elektrochemischen Synthesen als alternativer Methode zu etablierten Verfahren zur Herstellung chemischer Produkte beschäftigt. Da die Möglichkeiten zum Einsatz elektrochemischer Synthesemethoden nahezu unbegrenzt sind, konzentriert sich diese Arbeit auf drei konkrete Anwendungsbeispiele.

Als erstes fand der Teilbereich der Treibstoffgewinnung genauere Betrachtung. Diesel ist nach wie vor ein essentieller Kraftstoff. Die Kolbe-Elektrolyse erlaubt unter anderem die Herstellung von Alkanen aus Carbonsäuren. Daher wurde die Synthese diverser Dieselbestandteile ausgehend von nachhaltig herstellbaren organischen Säuren untersucht.

Zunächst gewannen wir in einer Reihe von Vorversuchen genauere Kenntnisse über das Verfahren der Kolbe-Elektrolyse, entwarfen einen Versuchsaufbau und untersuchten die Elektrolyse hinsichtlich des Elektrodenmaterials. Nachdem die Modellversuche erfolgreich waren, wählten wir verschiedene organische Säuren aus, die sich aufgrund ihrer umweltverträglichen Herstellung als Plattformchemikalien zur Synthese von Dieselbestandteilen eignen könnten. Deren Kalium- bzw. Natriumsalze unterzogen wir in wässrigem Medium einer Elektrolyse, extrahierte die Produkte und untersuchten diese mittels GC-MS. Des Weiteren führten wir sowohl thermodynamische Berechnungen zur Energiebilanz der Reaktion als auch eine Vielzahl praktischer Versuche zur Optimierung der Effizienz und Ausbeute der Reaktion durch.

Nachdem wir uns bei der elektrochemischen Dieselherstellung mit verhältnismäßig einfachen Reaktionen beschäftigten, erhöhte sich die Komplexität bei den anderen beiden Anwendungsbeispielen zur Elektrifizierung der Synthesekemie. Wir führten mehrere Versuche durch, die umwelt- und prozesstechnisch problematische Schritte der Synthesen von Alectinib und Melitracen ersetzen sollen. Die erste der beiden Reaktionen stellt eine Ethylierung am Aromaten durch ein elektrochemisch erzeugtes Radikal dar. Die andere Elektrolyse nutzt eine elektrochemische Barbier-Reaktion. Im Anschluss an die Synthesen erfolgte die Analyse durch eine HPLC-MS (Protokolle unserer Versuche sind in folgender Quelle zu finden: [38]).

Die Elektrolyse zur Herstellung von Dieselbestandteilen zeigt, dass eine Reihe von organischen Säuren als Plattformchemikalien geeignet ist. Mittels sowohl Homo- als auch Kreuzkupplungen konnte eine Bandbreite an im Diesel enthaltenen linearen Alkanen (z. B. Tetradecan) hergestellt werden. Letztendlich konnte gezeigt werden, dass sich besonders die im Diesel enthaltenen linearen Alkane (wie etwa Decan, Dodecan und Tetradecan) erfolgreich unter Einsatz der Kolbe-Elektrolyse herstellen lassen. Für andere Ausgangsstoffe hingegen zeigte sich, dass sie für diese Reaktion ungeeignet sind. Bei der Untersuchung der Energieeffizienz konnte eine Stromausbeute (Wirkungsgrad) von bis zu circa 63 % erreicht werden. Die größte erreichte Ausbeute betrug etwa 84 %. Eine besonders interessante und nicht intuitive Erkenntnis konnte bei den thermodynamischen Berechnungen gewonnen werden. Sie ergaben, dass sich die Energie der Ausgangsstoffe bei der Kolbe-Elektrolyse nur geringfügig von der Energie der Produkte unterschied. Somit handelt es sich bei dieser Elektrolyse um eine Möglichkeit der Stoffumwandlung, nicht der Energiespeicherung. Die Spektrometriedaten der beiden Versuche zur Medikamentensynthese konnten bisher nicht ausreichend die Bildung der gewünschten Produkte aufzeigen. Dafür sind weitere Elektrolysen mit veränderten Reaktionsbedingungen sowie genauere Analysemethoden nötig (siehe Kapitel 6). Eine erfolgreiche Durchführung dieser Versuche wäre ein wichtiger Schritt für eine nachhaltigere Zukunft der chemischen Industrie.

<sup>1</sup>Schotten, Christiane et al.: *Making electrochemistry easily accessible to the synthetic chemist*, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/gc/d0gc01247e> [Zugriff am 19.01.2026]

## 2 Motivation und Fragestellung

Die perfekte Synthese ist der Traum eines jeden Chemikers: eine exzellente Ausbeute, kaum Nebenprodukte sowie erneuerbare und ungefährliche Edukte. Die Realität der modernen Chemieindustrie sieht jedoch bislang häufig anders aus. Es dominieren vielschrittige Synthesen mit geringen Gesamtausbeuten. Die Aufarbeitung der Produkte ist aufwendig. Es fallen große Mengen Abfallstoffe an. Es bedarf umfangreicher Sicherheitsmaßnahmen und die Ausgangsstoffe stammen oftmals aus fossilen Quellen, was eine große Belastung für die Umwelt bedeutet (die Chemieindustrie ist verantwortlich für ca. 5 % der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen<sup>2</sup>). Elektrochemische Methoden sind ein Weg, um solche Probleme chemischer Syntheseverfahren zu beheben, da sie Reaktionen unter milden Bedingungen, mit hoher Selektivität und mit geringem Abfallaufkommen ermöglichen.<sup>3</sup>

Das Ziel der Arbeit ist es, elektrochemische Alternativen für verschiedene Verfahren der chemischen Industrie zu untersuchen. Da es sich bei dieser Industrie um ein äußerst diverses und komplexes System handelt, betrachten wir drei einzelne Beispiele zweier Hauptstränge der Chemieindustrie: der Treibstoffherstellung und der pharmazeutischen Synthese.

Dieselkraftstoff wird bisher aus fossilen Rohstoffen durch Erdöldestillation gewonnen. In dieser Arbeit soll ein Syntheseweg zur ressourcenschonenden Gewinnung von Inhaltsstoffen des Diesels mit Hilfe des elektrochemischen Verfahrens der Kolbe-Elektrolyse untersucht werden. Als Ausgangsstoffe sollen regenerativ herstellbare organische Säuren dienen. Im Anschluss an die Suche nach solchen Plattformchemikalien soll die Durchführbarkeit der elektrochemischen Synthesen experimentell aufgezeigt werden. Zur Betrachtung der Energieeffizienz sollen Untersuchungen zu verschiedenen Einflussfaktoren auf den Wirkungsgrad sowie die Ausbeute vorgenommen werden. Außerdem wird die energetische Bilanz des Verfahrens durch theoretische Berechnungen reflektiert.

Die Umsetzung pharmazeutischer Synthesen mittels Elektrolyse stellt elektrochemisch deutlich komplexere Herausforderungen dar. In der folgenden Arbeit werden exemplarisch zwei Synthesen untersucht. Einerseits soll mittels einer Elektrolyse ein Schritt der Synthese des Krebsmedikaments Alectinib verwirklicht werden. Andererseits soll im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung von Melitracen, einem Antidepressivum, mittels einer elektrochemischen Barbier-Reaktion erreicht werden. Bei beiden Reaktionen geht es zunächst darum, die Machbarkeit der Elektrolyse zu demonstrieren.

Die Elektrolysen finden alle in einem ähnlichen Versuchsaufbau statt. Ein systematisches Vorgehen ermöglicht eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Produkte der Reaktionen sollen mit einem möglichst aussagekräftigen Analyseverfahren untersucht werden. Uns stand hierfür eine GC-MS bzw. HPLC-MS zur Verfügung. Insgesamt soll somit ein möglichst wertvoller und methodisch durchdachter Beitrag zur Lösung der eingangs dargelegten Problematik geleistet werden, um eine nachhaltigere Chemieindustrie im Sinne der „grünen Chemie“ zu gestalten.

Für seine engagierte Beratung zur Umsetzbarkeit und seine Hinweise zur experimentellen Vorgehensweise danken wir Prof. Dr. Siegfried Waldvogel. Ein besonderer Dank gilt Paula Kaltwasser, mit der wir das Vorgängerprojekt gemeinsam durchgeführt haben. Wir haben die Arbeit mit ihrem Einverständnis fortgeführt. Ebenso möchten wir Prof. Dr. Hans-Dieter Arndt für die Bereitstellung von Chemikalien und den Zugang zu analytischen Methoden danken. Weiterhin schätzen wir die Bereitstellung eines Laborplatzes durch Dr. Franzika Mandl sehr, da dies die experimentellen Untersuchungen erst ermöglichte.

<sup>2</sup>Gabrielli, Paolo et al.: *Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590332223002075> [Zugriff am 12.01.2026]

<sup>3</sup>Chen, Season S. et al.: *Advances in electrosynthesis for a greener chemical industry*, <https://www.osti.gov/pages/biblio/2438542> [Zugriff am 12.01.2026]

### 3 Hintergrund und theoretische Grundlagen

#### 3.1 Reaktionsmechanismus und Besonderheiten der Kolbe-Elektrolyse

In der Kolbe-Elektrolyse werden Carbonsäuren bzw. ihre Salze einer Elektrolyse unterzogen. Dabei wird das Carboxylat-Ion zunächst an der Anode zu einem Radikal oxidiert, welches anschließend decarboxyliert wird. Hiernach dimerisieren zwei der entstandenen radikalischen organischen Reste (Knüpfung einer C-C-Bindung).<sup>4</sup> Währenddessen wird an der Kathode Wasserstoff gebildet. Die Vielfalt an möglichen Nebenprodukten ist vom jeweiligen Edukt sowie der Art der Synthese (Homo- oder Kreuzkupplung), dem pH-Wert und dem Lösungsmittel abhängig.<sup>5</sup> Für die Kolbe-Elektrolyse werden als Elektrodenmaterial der Anode meist Platin oder mit Platin beschichtete Metalle verwendet. Graphit, Nickel oder rostfreier Stahl werden als Materialien der Kathode eingesetzt. Die Reaktion kann sowohl zur Verknüpfung zweier gleichartiger organischer Reste (Homokupplung) als auch zur Verknüpfung zweier verschiedenartiger Reste (Kreuzkupplung) verwendet werden. Das Prinzip der Kreuzkuppelungen wurde unter anderem bereits von Hölzhäuser et al. demonstriert.<sup>6</sup>

#### 3.2 Die Elektrochemische Barbier-Reaktion

In der klassischen Barbier-Reaktion werden ein organisches Halogenid, ein Keton und ein Metall in einem Gefäß zur Reaktion gebracht.<sup>7</sup> Auf diesem Weg lässt sich eine C-C-Bindung unter Bildung eines tertiären bzw. sekundären Alkohols knüpfen. Analog dazu lässt sich eine deoxygenative elektrochemische Variante dieser Reaktion mit tosylierten Alkoholen durchführen:

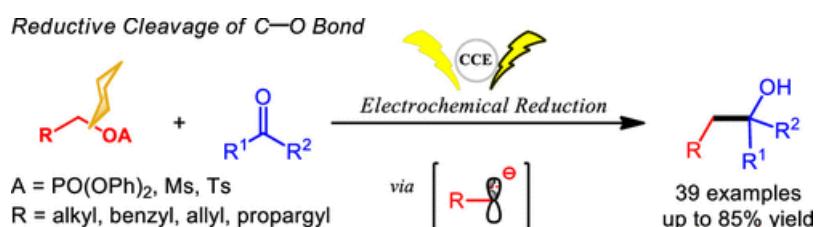


Abbildung 1: Reaktionsgleichung zur elektrochemischen Grignard-Reaktion

Mechanistisch gesehen wird zunächst der tosylierte Alkohol zum Radikal reduziert. Anschließend wird dieser an der Kathode zum Carbanion reduziert. Dieses greift daraufhin nukleophil am Kohlenstoff des im Reaktionsgemisch enthaltenen Carbonyls an, wodurch eine Art elektrochemische Grignard-(artige)-Reaktion stattfindet.<sup>8</sup>

#### 3.3 Klassische Synthesen von Alectinib

Nicht-kleinzzelliger Lungenkrebs ist die häufigste Form von Lungenkrebs. Ca. 2 - 7 % der Fälle stehen im Zusammenhang mit einer Mutation des Gens der anaplastischen Lymphomkinase (ALK).<sup>9</sup> Der Wirkstoff Alectinib hat gegen diese Art des Lungenkrebses einen signifikanten therapeutischen Nutzen gezeigt (z. B. Prävention von Metastasen im zentralen Nervensystem). Er ist in über 100 Ländern weltweit zugelassen, darunter die EU-Mitgliedstaaten.<sup>10</sup> Es gibt zahlreiche Synthese-Routen für Alectinib. Mehrere davon beinhalten folgende bzw.

<sup>4</sup>GRIMSHAW, JAMES: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, 1. Auflage, Amsterdam, Elsevier Science Amsterdam, 2000, S. 312

<sup>5</sup>Organic Chemistry Portal: *Kolbe-Elektrolyse*, <https://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Kolbe-Elektrolyse.htm> [Zugriff am 12.02.2024]

<sup>6</sup>Hölzhäuser, F. Joshka; et al.: *Electrochemical cross-coupling of biogenic di-acids for sustainable fuel production*, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/gc/c8gc03745k> [Zugriff am 25.11.2024]

<sup>7</sup>Llorenz, Lluis: *Barbier Reaction*, <https://nrochemistry.com/barbier-reaction/> [Zugriff am 23.01.2026]

<sup>8</sup>Wang, Hongyu et. al.: *Electrochemical Deoxygenative Barbier-Type Reaction*, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.2c01286> [Zugriff am 21.01.2026]

<sup>9</sup>Oki, Tomohiro et al.: *Development of a Scalable Manufacturing Process for Alectinib with a Concise Preparation of the Indole-Containing Tetracyclic Core*, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.oprd.4c00376> [Zugriff am 28.12.2025]

<sup>10</sup>Roche: *European Commission approves Roche's Alecensa as the first and only targeted adjuvant treatment for people with ALK-positive early-stage lung cancer*, <https://www.roche.com/media/releases/med-cor-2024-06-10> [Zugriff am 28.12.2025]

ähnliche Schritte:

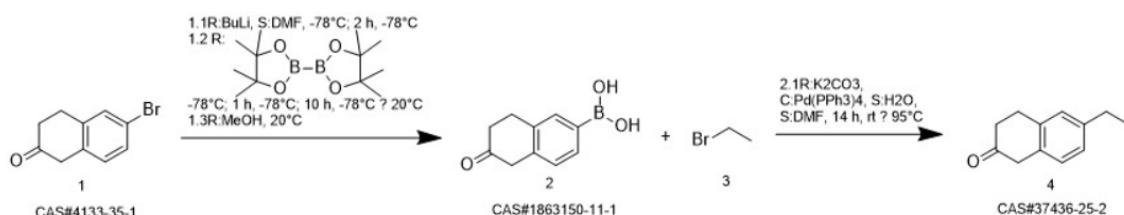


Abbildung 2: Ausschnitt einer Syntheseroute von Alectinib

Es handelt sich um eine Borylierung mit anschließender Suzuki-Kupplung. Diese Schritte sind vor allem aus sicherheitstechnischen und ökologischen Gründen problematisch, da sie auf gefährliche Reagenzien angewiesen sind, unter energieintensiven Bedingungen ablaufen und abfallintensiv sind. Der Einsatz von n-Butyllithium erfordert tiefe Temperaturen, den Einsatz von Inertgas und birgt aufgrund seiner Pyrophorizität ein erhebliches Sicherheitsrisiko.<sup>11</sup> Durch die Verwendung von Diboron-Reagenzien entstehen Bor-Abfälle (Toxizität, schlechte Abbaubarkeit). Dazu verschlechtert das Lösungsmittel DMF die Umweltbilanz. Die Schritte sind also ressourcenintensiv und aus Sicht der nachhaltigen Prozesschemie wenig attraktiv.<sup>12</sup>

### 3.4 Herkömmliche Herstellung von Melitracen

Das tricyclische Antidepressivum Melitracen wird herkömmlicherweise in einer Grignard-Reaktion aus *10,10-Dimethylanthron* mit *3-Chlor-N,N-dimethylpropan-1-amin* über *Magnesium* hergestellt.<sup>13</sup>

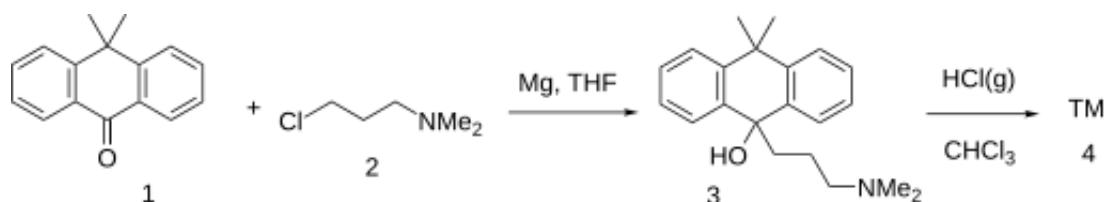


Abbildung 3: Reaktionsgleichung zur klassischen Melitracen-Synthese

Wie für Grignard-Reaktionen üblich, muss hierbei auf eine völlige Vermeidung von Feuchtigkeit geachtet werden, da dies durch Zerstörung des Grignard-Reagens die Ausbeute deutlich reduzieren würde. Weiterhin weisen Grignard-Reaktionen relativ schwer vorhersagbare Anlaufzeiten<sup>14</sup> auf, sodass die Reaktion zeitlich verzögert beginnt. Außerdem ist sowohl die Bildung des Grignard-Reagens als auch die Reaktion selbst stark exotherm, was eine große Gefahrenquelle und Herausforderung an die Prozessführung stellt.<sup>15</sup>

Folglich lässt sich feststellen, dass eine besser kontrollierbare Prozessführung (welche Batch-Reaktionen womöglich praktischer macht) sehr wünschenswert wäre, ebenso wie die Verwendung umweltfreundlicher Lösemittel. Diese beiden Ziele sollen auf elektrochemischem Wege angegangen werden, wodurch die Reaktion womöglich insgesamt einfacher durchführbar und besser skalierbar wird.

<sup>11</sup> Thermo Fisher Scientific: SAFETY DATA SHEET, *n*-Butyllithium, 1.6M solution in hexanes, <https://www.fishersci.fi/store/msds?countryCode=FI&language=en&partNumber=10161902> [Zugriff am 28.12.2025]

<sup>12</sup> Mukai, Shoma; Yamada, Yusuke: Catalyst Recycling in the Suzuki Coupling Reaction: Toward a Greener Synthesis in the Pharmaceutical Industry <https://www.mdpi.com/2673-9585/3/1/1> [Zugriff am 28.12.2025]

<sup>13</sup> Dr. Crasto, Anthony: Melitracen, <https://newdrugapprovals.org/2022/02/04/melitracen/> [Zugriff am 20.01.2026]

<sup>14</sup> Stark, Alexander: Durchflussreaktor statt Rührkessel: Probleme bei Grignard-Reaktionen beseitigt <https://www.process.vogel.de/durchflussreaktor-statt-ruehrkessel-probleme-bei-grignard-reaktionen-beseitigt-a-989911/> [Zugriff am 20.01.2026]

<sup>15</sup> Mettler Toledo: Prozesskontrolle für exotherme Reaktionen, [https://www.mt.com/de/de/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/Grignard\\_application.html](https://www.mt.com/de/de/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/Grignard_application.html) [Zugriff am 20.01.2026]

## 4 Vorgehensweise, Materialien und Methoden

### 4.1 Allgemeiner Versuchsaufbau der Elektrolysen

Die im folgenden Kapitel untersuchten Elektrolysen sind in ihrer Zielsetzung sehr verschieden, die grundlegenden Überlegungen zum Experimentalaufbau sind jedoch sehr ähnlich. Die elektrochemischen Versuche folgten alle diesem grundsätzlichen Aufbau:

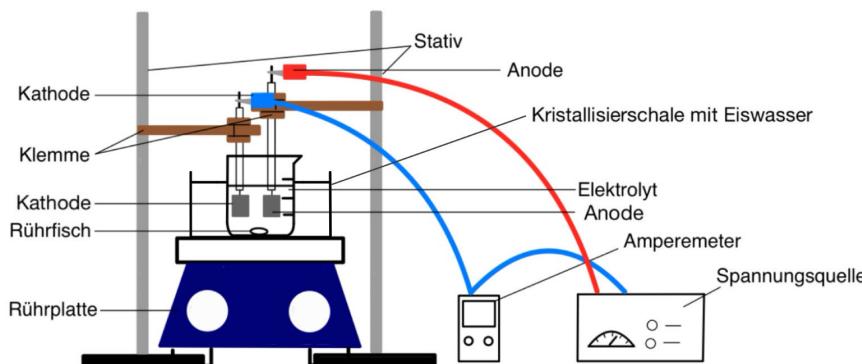


Abbildung 4: Schematische Darstellung des allgemein verwendeten Versuchsaufbaus

Bei der Gestaltung der Elektrodenkammer kamen zwei verschiedene Möglichkeiten in Frage. Einerseits war die Verwendung von zwei separaten Elektrodenkammern denkbar, welche über einen Stromschlüssel verbunden sind. Da jedoch keine der Elektrolysen eine Trennung von Anoden- und Kathodenraum erforderten und wegen der einfacheren technischen Umsetzbarkeit, wurde eine einzelne Elektrodenkammer eingesetzt, in der sich beide Elektroden mitsamt dem Elektrolyt befinden. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Kühlung des Elektrolyts, damit die Temperatur trotz Erwärmung an den Elektroden weitgehend konstant gehalten werden kann. Die Kühlung wurde in den Synthesen mit einem Eisbad umgesetzt. Bei unseren ersten Versuchen zur Kolbe-Elektrolyse wurde jedoch darauf verzichtet. Erst bei komplexen Synthesen kam die Kühlung zum Einsatz. Diese eventuelle Inkonsistenz wird in der kritischen Reflexion eine erneute Betrachtung finden. Das Reaktionsgemisch wird während der gesamten Elektrolyse mit einem Magnetrührer gerührt.

Der Abstand der Elektroden betrug in etwa 3,5 cm. Das Elektrodenmaterial unterschied sich je nach Elektrolyse. Wie es für die Kolbe-Elektrolyse üblich ist, wurde als Anodenmaterial Platin verwendet; Nickel wurde als Kathodenmaterial gewählt. Sowohl das Nickel- als auch das Platinblech besaßen eine Länge und Breite von je 2,2 cm. Für die elektrochemische Barbier-Reaktion kam, wie in der Literatur beschrieben, eine Edelstahl- bzw. Graphit-Anode und eine Kathode aus Zink bzw. Magnesium zum Einsatz.<sup>16</sup>

### 4.2 Herstellung verschiedener Dieselbestandteile mittels Kolbe-Elektrolyse

#### 4.2.1 Zusammensetzung konventionellen Dieselkraftstoffs

Dieselkraftstoff wird hauptsächlich durch die fraktionierte Destillation von Rohöl gewonnen. Ein zentrales Problem der Herstellung von Diesel aus fossilen Energieträgern ist die begrenzte Verfügbarkeit von Erdöl und die Freisetzung von in Erdöl fixiertem Kohlenstoff als Treibhausgas CO<sub>2</sub>. Darum erscheint es sinnvoll, Alternativen zu bisher verwendeten Ausgangsstoffen für großtechnische Verfahren zu finden, die sich durch eine höhere Umweltverträglichkeit und die Möglichkeit zur erneuerbaren Herstellung auszeichnen. Bei modernem Dieselkraftstoff handelt es sich um ein äußerst komplexes Stoffgemisch verschiedener Alkane, Aromaten und Alkene.

<sup>16</sup>Wang, Hongyu et al.: *Electrochemical Deoxygenative Barbier-Type Reaction* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.2c01286> [Zugriff am 28.12.2025]

Kohlenwasserstoff	Typischer Anteil (in %)
Alkane	30 bis 50
Cycloalkane	20 bis 40
Alkene	< 1
Aromaten	8,7 bis 47

Tabelle 1: Übliche Zusammensetzung an Kohlenwasserstoffen von Dieselkraftstoffen

Insgesamt geht man von etwa 300 Substanzen aus. Genauere Analysen zeigen, dass Alkane der Kettenlänge 10 bis 25 enthalten sind.<sup>17</sup> Die elektrochemischen Synthesen werden sich auf lineare und cyclische Alkane beschränken. Genauer können auch hier nur einige wenige Beispiele aufgezeigt werden, da die Bandbreite an Dieselbestandteilen zu umfangreich ist.

#### 4.2.2 Vorüberlegungen und Eduktauswahl zur elektrochemischen Synthese von Dieselbestandteilen

Die in Kapitel 3.1 erläuterte Kolbe-Elektrolyse läuft nach folgender Gesamtreaktionsgleichung ab (Kathoden- und Anodenreaktion zusammengefasst):

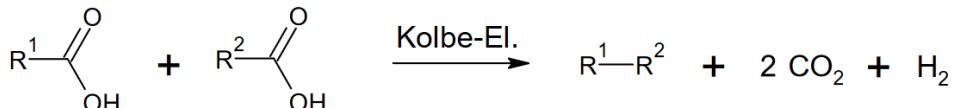


Abbildung 5: Reaktionsgleichung zur Alkansynthese durch Kreuzkupplung

Wenn die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> identisch sind (eine einzige Carbonsäure elektrolysiert wird), so handelt es sich um eine Homokupplung. Das Homokupplungsprodukt einer linearen Carbonsäure der Kettenlänge n hat die Kettenlänge 2n – 2. Es lassen sich daher durch die Synthese mittels der Homokupplung durch Kolbe-Elektrolyse nur Alkane mit geradzahliger Kettenlänge darstellen. Da bei der Kolbe-Elektrolyse ein radikalischer Mechanismus vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass prinzipiell jedes entstehende Radikal mit einem anderen rekombinieren kann. Mischt man also die Carboxylatsalze zweier Carbonsäuren (die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> aus der Reaktionsgleichung sind dann verschieden), kommt es zwar zur Homokupplung, je nach Stoffmengenverhältnis der Salze jedoch anteilig auch zur sogenannten Kreuzkupplung. So lassen sich auch ungeradzahlige Alkane herstellen.

Die praktische Durchführung einer Homokupplung wurde im Folgenden durch die Kolbe-Elektrolyse von Hexansäure (Capronsäure) sowie Octansäure (Caprylsäure) vorgenommen. Beide Ausgangsstoffe können biotechnologisch über mehrstufige, enzymkatalysierte Prozesse aus Kohlenstoffquellen wie beispielsweise Zuckern gewonnen werden, sodass sie als geeignete Edukte für einen umweltfreundlichen Prozess erscheinen.<sup>18</sup> Nach dem oben beschriebenen Mechanismus entstehen hierbei die Dieselbestandteile Decan (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) und Tetradecan (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>).

Kolbe-Kreuzkupplungen können genutzt werden, um aus wenigen v. a. mittelkettigen Fettsäuren eine höhere Produktvielfalt als durch ausschließliche Verwendung von Homokupplungen zu gewinnen. Andererseits kann eine gelungene Kreuzkupplung einer Carbonsäure geringer Kettenlänge mit einer langkettigen Fettsäure zu längerkettenigen Dieselbestandteilen führen. Der Vorteil ist bei letzterem Ansatz, dass langkettige Fettsäuren als nachwachsende Rohstoffe und Abfälle vorkommen (z. B. in pflanzlichen Ölen und Fetten).<sup>19</sup> Diese Möglichkeit der Fortführung

<sup>17</sup> Aral Aktiengesellschaft Forschung und Technik: *Dieselkraftstoff, Anforderungen, Qualität, Perspektiven*, [https://www.fip.de/fileadmin/user\\_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselkraftstoff.pdf](https://www.fip.de/fileadmin/user_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselkraftstoff.pdf), S. 7 [Zugriff am 19.05.2024]

<sup>18</sup> Gajewski, Jan; Pavlovic, Renata; Fischer, Manuel; Boles, Eckhard; Grininger, Martin: *Engineering fungal de novo fatty acid synthesis for short chain fatty acid production*, <https://www.nature.com/articles/ncomms14650> [Zugriff am 18.12.2024]

<sup>19</sup> Dr. Lautenschläger, Hans: *Pflanzenöle*, <https://dermaviduals.de/deutsch/publikationen/inhaltsstoffe/pflanzenoelle.html> [Zugriff am 18.12.2024]

unserer Arbeit wird in der kritischen Reflexion ausführlicher diskutiert. Eine Kreuzkupplung von Capron- und Caprylsäure könnte zur Bildung des längerkettigen Alkans Dodecan ( $C_{12}H_{26}$ ) führen:

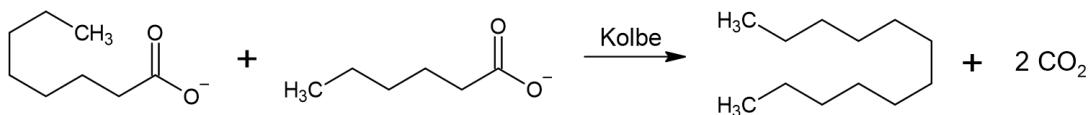


Abbildung 6: Reaktionsgleichung zur Kreuzkupplung von Caprylsäure und Capronsäure

Die Kolbe-Elektrolyse kann auch für eine intramolekulare Reaktion sorgen. Da in Dieselkraftstoff, wie in Tabelle 1 dargestellt ist, üblicherweise 20 % bis 40 % Cycloalkane enthalten sind, erschien es sinnvoll, diese ebenfalls per Kolbe-Elektrolyse zu synthetisieren, um so das Zündverhalten herkömmlichen Diesels bestmöglich zu erreichen. Eine Herstellung von Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ , Einsatz in Treibstoff und als Lösungsmittel) wäre theoretisch durch eine Decarboxylierung von Korksäure ( $C_8H_{14}O_4$ ) und anschließende intramolekulare Rekombination der Radikale möglich. Auch Korksäure lässt sich aus nachhaltigen Quellen herstellen.<sup>20</sup>



Abbildung 7: Reaktionsgleichung zur Cycloalkan-Synthese aus Korksäure mit Hilfe der Kolbe-Elektrolyse

Cyclisierungen sind für die Kolbe-Elektrolyse bekannt, insbesondere bei ungesättigten Carbonsäuren mit besonderen sterischen Modifikationen.<sup>21</sup> Bei der Kolbe-Elektrolyse kurzkettiger Disäuren kommt es zwar zur Bildung der korrespondierenden Alkene,<sup>22</sup> dennoch erschien es sinnvoll, eine experimentelle Überprüfung dieses möglichen Reaktionsweges zur Herstellung eines Cycloalkans vorzunehmen.

Auf eine Darstellung von Alkenen wird aufgrund des geringen Anteils im Diesel und der fehlenden Möglichkeiten zur Darstellung (mit Ausnahme von Ethen) von Alkenen mittels Kolbe-Elektrolyse verzichtet. Aufgrund der schlechten Umsetzbarkeit einer Kolbe-Elektrolyse zur Synthese von Aromaten und der Nachteile von aromatischen Verbindungen im Dieselkraftstoff findet ebenfalls keine Betrachtung der elektrochemischen Darstellung von Aromaten statt. Die enthaltenen Aromaten wirken sich negativ auf das Zünd- und Verbrennungsverhalten von Diesel aus, da es zu einer höheren Zündverzögerung sowie zur Bildung von Rußpartikeln und Stickoxiden kommt – Schadstoffe, die aus umwelt- und gesundheitspolitischer Sicht besonders bedenklich sind.<sup>23</sup>

#### 4.2.3 Umsetzung der Kolbe-Elektrolysen und Spezifika im experimentellen Aufbau

Jede Elektrolyse wurde für eine Dauer von 12 Stunden durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Carbonsäuren verwendet. Die Spannung wurde so eingestellt, dass die Stromstärke zwischen 1,3 und 1,4 Ampere betrug. Die Spannung betrug zwischen 5 und 10 Volt.

<sup>20</sup>Gu, Shanna; et al.: *Mid-Long Chain Dicarboxylic Acid Production via Systems Metabolic Engineering: Progress and Prospects*, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/38442481/> [Zugriff am 18.12.2024]

<sup>21</sup>GRIMSHAW, JAMES: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, 1. Auflage, Amsterdam, Elsevier Science Amsterdam, 2000, S. 313

<sup>22</sup>Holzhäuser, F. Joshka; et al.: *Intramolecular Biradical Recombination of Dicarboxylic Acids to Unsaturated Compounds: A New Approach to an Old Kolbe Reaction*, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celc.202001256> [Zugriff am 08.12.2024]

<sup>23</sup>Qian, Yong; Qiu, Yue; Zhang, Yahui; Xingcai, Lu: *Auswirkungen verschiedener Aromatenmischungen mit Diesel auf die Verbrennungs- und Emissionseigenschaften eines Common-Rail-Dieselmotors*, [https://www-sciencedirect-com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?\\_x\\_tr\\_sl=en&\\_x\\_tr\\_tl=de&\\_x\\_tr\\_hl=de&\\_x\\_tr\\_pto=rq](https://www-sciencedirect-com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=de&_x_tr_hl=de&_x_tr_pto=rq) [Zugriff am 12.04.2025]

Zur Darstellung linearer Alkane wurden Homokupplungen mit Capronsäure (Hexansäure) und Caprylsäure (Octansäure) durchgeführt. Hierbei sollten Decan und Tetradecan entstehen. Des Weiteren wurden drei Kreuzkupplungen durchgeführt, um die Produktvielfalt aus den untersuchten Plattformchemikalien zu erhöhen. Dafür wurde das Natriumsalz der Caprylsäure mit dem der Lävulinsäure elektrolysiert. Des Weiteren wurden die Natriumsalze von Capronsäure und Caprylsäure zusammen elektrochemisch umgesetzt. Als modellhafter Versuch zur Verknüpfung kurzkettiger mit langkettigen Carbonsäuren (damit könnte man, wie bereits erläutert, Fettabfälle für die Treibstoffgewinnung nutzbar machen) wurde auch Acetat mit Capryat umgesetzt. Bei der Kolbe-Elektrolyse von Korksäure (Octandisäure) war das Ziel, eine Cyclisierung zu erreichen und Cyclohexan herzustellen. Um die erhaltenen Ergebnisse erneut zu bestätigen, wurde diese Elektrolyse ein zweites Mal durchgeführt.

Nach den Elektrolysen wurden die entstandenen organischen Phasen vom restlichen Elektrolyt getrennt. Aus beiden wurden dann die unpolaren organischen Substanzen mittels Dichlormethan (DCM) extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers verblieben nur die während der Elektrolyse entstandenen, im DCM löslichen (unpolaren) Stoffe, welche anschließend einer GC-MS unterzogen werden. Die dabei verwendete Ionisierungsmethode der MS ist die Stoßionisation. Dieses Verfahren wurde für alle im Folgenden beschriebenen Versuche verwendet.

#### 4.2.4 Energetische Betrachtung der Kolbe-Elektrolyse

Um zu ermitteln, wie viel chemische Energie während der Elektrolyse aufgenommen bzw. frei wird, kann die Verbrennungsenthalpie der Produkte im Vergleich zu den Edukten betrachtet werden. Dies wird im Folgenden beispielhaft anhand der Umsetzung von Caprylsäure zu Tetradecan untersucht. Die Verbrennung des Ausgangsstoffs Caprylsäure lässt sich durch folgende Reaktion beschreiben:

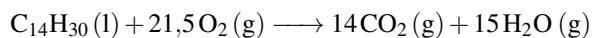


Die Verbrennungsenthalpie ergibt sich aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte der Verbrennungsreaktion und beträgt -4451,11 kJ/mol:<sup>24</sup>

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 8 \cdot \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{ g}) + 8 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ g}) - \Delta_f H^0(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2, \text{ l}) - 11 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{ g}) \\ \Delta_r H^0 &\approx 8 \cdot (-394 \text{ kJ/mol}) + 8 \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - (-636,89 \text{ kJ/mol}) - 11 \cdot 0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r H^0 &\approx -4451,11 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Für die Herstellung von einem Mol Tetradecan benötigt man zwei Mol Caprylsäure. Bei der Verbrennung von zwei Mol Caprylsäure werden 8902,22 kJ an Wärme frei.

Als Reaktionsprodukte der Elektrolyse entstehen molekularer Wasserstoff, Tetradecan und CO<sub>2</sub>. Davon lassen sich nur Tetradecan und Wasserstoff verbrennen. Die Verbrennungsenthalpie von Tetradecan beträgt -8742,7 kJ/mol:<sup>25</sup>

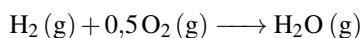


$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 14 \cdot \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{ g}) + 15 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ g}) - \Delta_f H^0(\text{C}_{14}\text{H}_{30}, \text{ l}) - 21,5 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{ g}) \\ \Delta_r H^0 &\approx 14 \cdot (-394 \text{ kJ/mol}) + 15 \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - (-403,3 \text{ kJ/mol}) - 21,5 \cdot 0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r H^0 &\approx -8742,7 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

<sup>24</sup>LEBEDEVA, N. D.: *Heats of combustion of monocarboxylic acids*, Russian Journal of Physical Chemistry, 1964

<sup>25</sup>Prosen, E. J.; Rossini, F. D.: *Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25° C*, [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263_A1b.pdf) [Zugriff am 26.11.2024]

Bei der Verbrennung von einem Mol Wasserstoff hingegen werden 242 kJ an Wärme frei:



$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) \approx -242 \text{ kJ/mol}$$

Bei der Verbrennung von 2 Mol des Ausgangsstoffs werden also ca. 8902,22 kJ an Wärme frei. Verbrennt man hingegen die Reaktionsprodukte der Elektrolyse dieser Menge der Caprylsäure, so wird eine Wärmeenergie von 8984,7 kJ frei. Die Verbrennungswärme der Produkte ist damit der Verbrennungswärme der Edukte sehr nahe.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die chemische Energie der Stoffe während der Elektrolyse nur geringfügig ändert. Es handelt sich demnach nicht um eine Reaktion, die eingesetzt werden kann, um elektrische Energie in Form von chemischer Energie zu speichern. Vielmehr kann das Verfahren verwendet werden, um die in der Säure gespeicherte chemische Energie für den Gebrauch als Treibstoff nutzbar zu machen.

## 4.3 Verbesserung der Alectinib-Synthese durch eine Ethylierung mittels Elektrolyse

### 4.3.1 Ziel der elektrochemischen Synthese

In Kapitel 3.3 wurde bereits erläutert, inwiefern die Ethylierung am C<sub>6</sub>-Atom von β-Tetralon in der klassischen Alectinib-Synthese problematisch ist. Das Ziel dieser Synthese soll sein, eine elektrochemische Alternative für diesen Schritt aufzuzeigen. Das erwünschte Produkt ist 6-Ethyl-2-Tetralon. Wir möchten die Ethylierung mittels eines elektrochemisch erzeugten Radikals umsetzen. Die Erzeugung des Radikals erfolgt analog zur Kolbe-Elektrolyse. Natriumpropionat wird mit β-Tetralon umgesetzt:

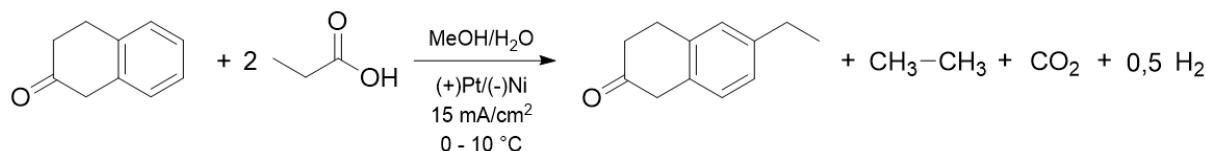


Abbildung 8: Reaktionsgleichung zur elektrochemischen Ethylierung von β-Tetralon

Im Gegensatz zu Anionen gibt es bei Radikalen kaum eine Abstoßung des π-Elektronensystems von Aromaten, sodass das bei der Kolbe-Elektrolyse von Propionat gebildete Ethylradikal am Aromaten angreifen könnte. Es müsste geprüft werden, ob das Ethylradikal tatsächlich am C<sub>6</sub>-Atom angreift (es könnte bspw. auch an C<sub>7</sub> angreifen).

Ein weiterer Versuch wurde mit 6-Brom-2-Tetralon durchgeführt. Es soll dabei eine Substitution des Bromatoms durch das Ethylradikal erreicht werden. Ähnliche Reaktionen wurden bereits von Baran et al. gezeigt (allerdings wurde das Radikal nicht elektrochemisch generiert).<sup>26</sup> Ein Vorteil dieser Reaktion gegenüber dem ersten Ansatz ist die Regioselektivität, da diese Reaktion nur am Brom-substituierten C-Atom ablaufen kann.

### 4.3.2 Durchführung und experimentelle Besonderheiten

Die Elektrolyse wurde für 70 Minuten unter Kühlung mit einem Eisbad durchgeführt. Die Stromstärke wurde so eingestellt, dass die Stromdichte an der Platin-Anode ca. 15  $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  betrug. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus 50 Vol.-% Methanol und 50 Vol.-% Wasser gewählt. In einer zweiten Elektrolyse wurde ausschließlich Methanol als Lösungsmittel verwendet. Nach der Elektrolyse wurde das Methanol mit einem Rotationsverdampfer abgetrennt, das verbliebene Elektrolyt mit DCM extrahiert und die organische Phase abschließend getrocknet und das DCM

<sup>26</sup>Prof. Baran, Phil et al.: *Accelerating Medicinal Chemistry: A C(sp<sup>3</sup>)-Rich Fragment Toolbox for Redox-Neutral Cross-Coupling*, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202517207> [Zugriff am 11.04.2025]

erneut abrotiert. Anschließend wurde das Produkt mittels HPLC-MS analysiert. Für die Umsetzung von 6-Brom-2-Tetralon wurden ähnliche Reaktionsbedingungen gewählt. Als Lösungsmittel wurde Methanol eingesetzt.

## 4.4 Elektrochemische Alternative zur klassischen Melitracen-Herstellung

### 4.4.1 Modellreaktion für die elektrochemische Melitracen-Synthese

Zunächst soll eine ungefährliche und einfach umsetzbare Modellreaktion für die Synthese des Antidepressivums aufgezeigt werden. Hierfür soll Anthron mit dem tosylierten Dimethylaminopropanol (Hydrochlorid) an einer Magnesiumkathode umgesetzt werden.

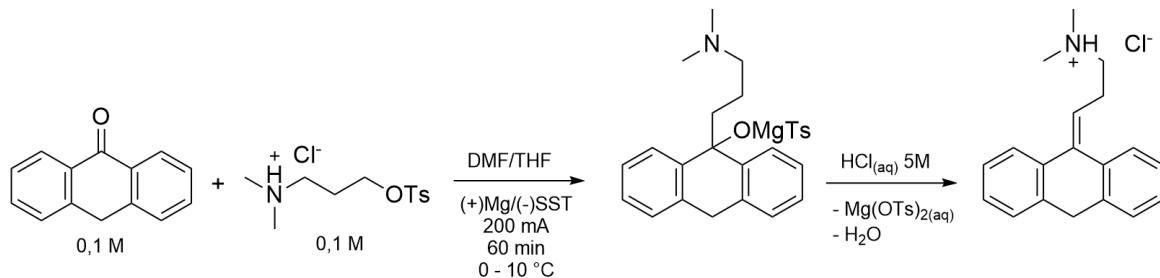


Abbildung 9: Reaktionsgleichung zur Modellreaktion für die Synthese von Melitracen

Experimentell gesehen wird hier zunächst das Diaminopropanol in THF mit Tosylchlorid für zwei Stunden unter Kühlung umgesetzt. Anschließend wird das THF abrotiert und der zurückbleibende kristalline Feststoff (das Hydrochlorid des tosylierten Alkohols) in DCM gelöst und mit Wasser gewaschen, um TsCl bzw. Toluolsulfonsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Anschließend werden sowohl Anthron als auch der tosylierte Alkohol in THF gelöst und das Elektrolyt mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (TBA-TFB) versetzt. Das Gemisch wird für 70 Minuten mit einer Magnesiumanode und einer Graphitkathode bei einer Stromdichte von ca.  $20 \frac{mA}{cm^2}$  elektrolysiert. Das erhaltene Gemisch wird einrotiert, in DCM gelöst und mit HCl hydrolysiert. Anschließend werden die Phasen abgetrennt, es wird eine Stummelsäule mit DCM gemacht und das DCM wird abrotiert. Letztendlich wird das Reaktionsprodukt mit HPLC-MS analysiert.

### 4.4.2 Umsetzung der elektrochemischen Melitracen-Synthese

Für die tatsächliche Synthese von Melitracen wird ein annähernd identisches Vorgehen gewählt. Allerdings wird anstelle von Anthron das Derivat 10,10-Dimethylanthon eingesetzt.

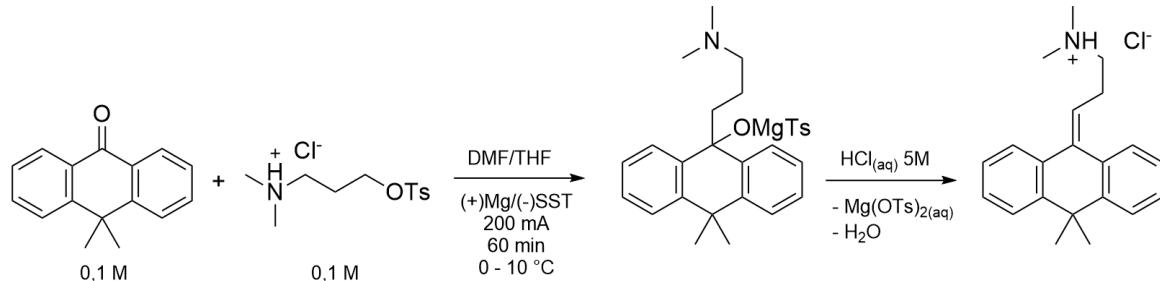


Abbildung 10: Reaktionsgleichung zur teils elektrochemischen Synthese von Melitracen

Auch hier wird das erhaltene Gemisch aufgereinigt und per HPLC-MS analysiert. Ist die Zielmasse von Melitracen enthalten, wird das Gemisch per Säulenchromatographie getrennt und per  $^1H$ -NMR analysiert. Die Umsetzung dieser Reaktion ist jedoch bislang noch nicht erfolgt und gehört daher noch zum zukünftigen Vorgehen.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Auswertung der Synthese von Dieselbestandteilen

Die Homokupplungen von Capronsäure bzw. Caprylsäure führten zu den gewünschten Produkten. Aus den GC-MS-Spektren wurde ersichtlich, dass die entstandenen organischen Phasen bei beiden Versuchen (fast) ausschließlich aus Decan bzw. Tetradecan bestanden.

Die erste der drei Kreuzkupplungen (Umsetzung von Caprylat mit Capronat) war ebenfalls erfolgreich. Das Gaschromatogramm dieses Versuches zeigt zwei Peaks (siehe Abbildung 11, links). Die Massenspektren zeigen, dass diese jeweils dem Tetradecan und dem Dodecan zugeordnet werden können (siehe Abbildung 11, rechts, dort ist das aufgenommene Massenspektrum von Dodecan gezeigt). Es fand also sowohl eine Kreuzkupplung der beiden Säuren als auch eine Homokupplung von Caprylat statt. Decan ist nicht entstanden.

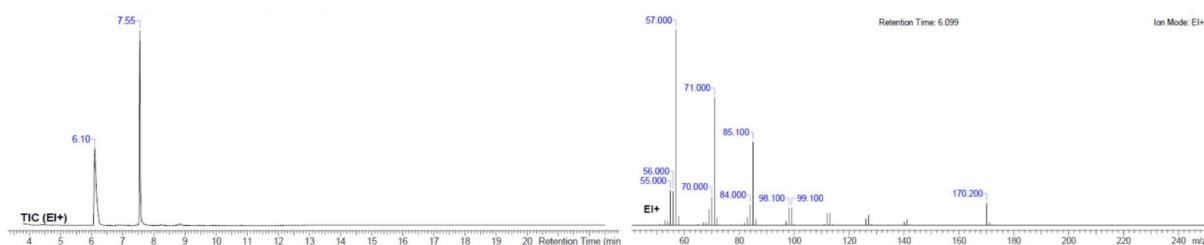


Abbildung 11: Gaschromatogramm der organischen Phase der Kreuzkupplung von Caprylsäure mit Capronsäure (links) und Massenspektrum von Dodecan (rechts)

Ähnlich erfolgreich war die Kreuzkupplung von Caprylat und Lävulinat, bei welcher das Kupplungsprodukt Undecanon entstand. Dies konnte mit der GC-MS nachgewiesen werden. Die beiden Homokupplungsprodukte der beiden Carbonsäuren wurden ebenfalls nachgewiesen. Diese entstanden in einer deutlich größeren Menge, jedoch ließe sich dies möglicherweise durch eine Veränderung des Stoffmengenverhältnisses der Salze verhindern. Eine Reduktion der entstehenden Ketone an der Anode konnte nicht beobachtet werden. Um die entsprechenden Alkane zu erhalten, werden also entweder andere Edukte oder auf die Kupplung folgende bzw. vorhergehende elektrochemische Verfahren benötigt.

Die Auswertung des modellhaften Versuchs zur Kupplung kurzketiger und langketiger Säuren durch Elektrolyse von Caprylat mit Acetat zeigte, dass keine Kreuzkupplung stattfand. Es ließ sich lediglich Tetradecan als Produkt nachweisen. Außerdem ist zu vermuten, dass gasförmiges Ethan entstanden ist. Es bleibt also festzuhalten, dass Acetat vermutlich ungeeignet ist, um in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 eine Herstellung des korrespondierenden Alkans durch Kreuzkupplung zu bewerkstelligen. Die Kolbe-Elektrolyse von Korksäure, welche der Cycloalkan-Synthese dienen sollte, zeigte keine nennenswerten Kupplungsprodukte. Ein Grund für das Ausbleiben einer Cyclisierung könnte eine zu hohe Konzentration des Edukts sein.

### 5.2 Betrachtung der Effizienz und Ausbeute der Reaktionen

Um das Verfahren auf technische Nutzbarkeit zu prüfen, sollte auch dessen Effizienz betrachtet werden. Als Maß dafür kann die Stromausbeute  $\eta$  verwendet werden. Die Stromausbeute beschreibt den Anteil der zugeführten Ladung, die für den gewünschten Prozess (hier die Kolbe-Elektrolyse) genutzt wird und charakterisiert somit den Wirkungsgrad einer Elektrolyse.<sup>27</sup> Aus dem Faradayschen Gesetz ( $Q = I \cdot t = F \cdot n \cdot z$ ) und der Definition der Stromausbeute (Anteil der elektrochemisch genutzten Ladung zur zugeführten Ladung) ergibt sich folgender

<sup>27</sup>Dr. Acker Andrea et al.: *Stromausbeute*, <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/stromausbeute/8789> [Zugriff am 08.04.2025]

Zusammenhang, der durch Umformung zu einer Formel für die Stromausbeute einer Elektrolyse führt:

$$Q_{\text{nutz}} = \frac{\eta \cdot Q_{\text{zu}}}{100\%} = \frac{\eta \cdot I_{\text{zu}} \cdot t}{100\%} = F \cdot n \cdot z \implies \eta = \frac{F \cdot n \cdot z}{I_{\text{zu}} \cdot t} \cdot 100\%$$

Die Stromausbeute kann demnach experimentell ermittelt werden, indem für eine Elektrolyse die Stromstärke und die Dauer der Elektrolyse gemessen sowie die Stoffmenge des Reaktionsprodukts bestimmt wird. Im Folgenden wird die Strom- und Stoffausbeute und verschiedene Einflussfaktoren beispielhaft für die elektrochemische Tetradecan-Synthese untersucht. Hierfür wurden 1-molare Natriumoctanoat-Lösungen mit Hilfe einer Platinielektrode (Oberfläche:  $9,64 \text{ cm}^2$ ) bei konstanter Stromstärke elektrolysiert. Anschließend wurde die entstandene organische Phase abgetrennt und eingewogen. Es wurde zunächst eine Laufzeit von 34 Minuten gewählt, da dies laut Faradayschem Gesetz bei einer Stromdichte von  $150 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  die nötige Dauer für die vollständige Umsetzung der vorliegenden Stoffmenge an Octanoat zu Tetradecan ist. Dazu wurden Elektrolysen mit dieser und anderen Laufzeiten für verschiedene weitere Stromdichten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Es sind jeweils die Stromausbeute bzw. die Ausbeute gegen die Stromdichte aufgetragen.

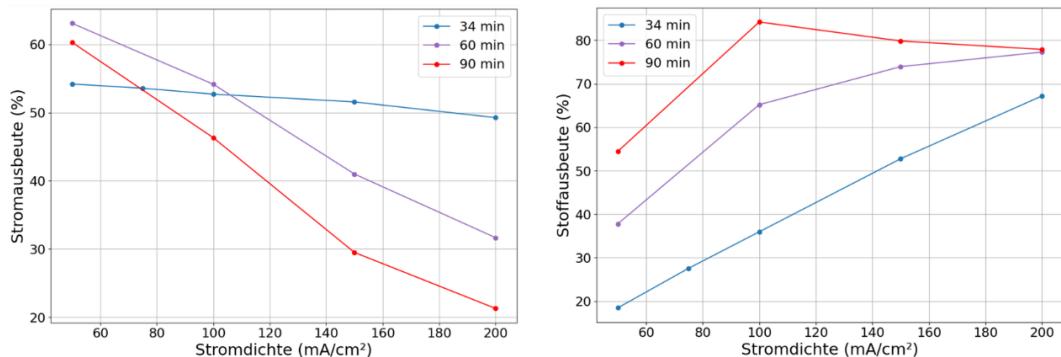


Abbildung 12: Stromausbeute und Ausbeute bei verschiedenen Stromdichten und Laufzeiten

Aus dem linken Diagramm wird ersichtlich, dass die Stromausbeute mit steigender Stromdichte sinkt. Ein möglicher Grund hierfür sind energetische Verluste durch Überspannung, da die Überspannung mit steigender Stromdichte ebenfalls zunimmt. Es fällt dazu auf, dass die Stromausbeute bei längerer Elektrolysedauer mit steigender Stromdichte stärker absinkt (bei 90 min von 60,29 % auf 21,29 %). Das könnte mit einer schnelleren Umsetzung der Ausgangsstoffe bei höheren Stromdichten zusammenhängen. Dadurch ist während des Ablaufs der Reaktion immer weniger Edukt vorhanden, sodass das Edukt bei unveränderter Stromdichte langsamer umgesetzt wird. Dadurch sinkt der Wirkungsgrad der Elektrolyse. Es ergibt sich insgesamt eine höhere Ausbeute bei höherer Stromdichte. Eine höhere Stromdichte (ein größerer Elektronenfluss) beschleunigt vermutlich die elektrochemische Reaktion. Je länger die Laufzeit ist, desto mehr nimmt dieser Effekt ab. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass die Menge an Edukt bei größeren Stromdichten durch die schnellere ablaufende Reaktion schneller abnimmt. Da dann nur noch eine geringere Menge an Edukt vorhanden ist, läuft die Reaktion langsamer ab, sodass eine größere Stromstärke nur noch zu einem geringeren Anstieg der Ausbeute führt. So könnte sich die Ausbeute bei weiterer Steigerung der Stromdichte einem Maximalwert annähern.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Temperatur, Eduktkonzentration, Rühren und der Verwendung von Kalium statt Natriumcaprylat untersucht. Die Stromausbeute kann sowohl durch die Verwendung des Kaliumsalzes (da dieses Ion eine kleinere Hydrathülle besitzt und sich somit effizienter durch die Lösung bewegen kann) als auch durch Rühren gesteigert werden, während hohe Temperaturen die Effizienz der Reaktion senken (Grund dafür könnte der exotherme Charakter der Reaktion sein). Eine maximale Effizienz der Reaktion ergab sich außerdem bei einer Konzentration von 1 mol/l.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein hoher Wirkungsgrad besonders bei geringen Stromdichten zu erreichen war. Die größte erreichte Stromausbeute betrug 63,1 %. Weiterhin führt eine längere Laufzeit zu höheren Ausbeuten, aber nicht notwendigerweise zu einer höheren Stromausbeute. Möglichst große Ausbeuten ließen sich mit hohen Stromdichten und langen Laufzeiten erreichen. Die maximale Ausbeute dieser Versuche betrug 84,2 %.

### 5.3 Produkte und Nebenprodukte der Ethylierung von $\beta$ -Tetralon

Zur Herstellung von 6-Ethyl-2-Tetralon wurden bisher drei Versuche durchgeführt. Zwei davon mit  $\beta$ -Tetralon und ein Versuch mit 6-Brom-2-Tetralon. Keiner der Versuche führte zur Bildung des gewünschten Produktes. Stattdessen zeigte sich bereits bei der Analyse der Blindprobe (Reaktionsgemisch, das keiner Elektrolyse unterzogen wurde) eine starke Veränderung der Zusammensetzung. Im Massenspektrum zeigten sich Molekülpeaks mit Massenzahlen von 505, 834 und höher. Das Vorhandensein der Molekülpeaks der Edukte konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Es liegt somit nahe, dass bereits vor der Elektrolyse ein beträchtlicher Teil der Edukte anderweitig reagiert hat (z. B. Aldolkondensation). Bei dieser Reaktion bedarf es also einer grundsätzlichen Anpassung der Reaktionsbedingungen und ggf. der Edukte (siehe Kapitel 6.2).

### 5.4 Ergebnisse der Synthese von Melitracen

Die Modellreaktion zur Herstellung von Melitracen wurde bereits drei Mal durchgeführt. Im ersten der Versuche wurde noch nicht das tosylierte N-N-Dimethylpropanol verwendet, sondern N-N-Dimethylpropylchlorid-Hydrochlorid. Die HPLC-MS-Daten sind uneindeutig. Es lässt sich jedoch vermuten, dass eine geringe Menge nicht eliminierten Produktes (tertiärer Alkohol) gebildet wurde. Bei den späteren Versuchen wurde außerdem das Leitsalz angepasst. Es wurde nicht mehr das nur schlecht in THF lösliche Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEA), sondern das gut lösliche Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (TBA) verwendet. Folglich konnte eine deutlich bessere Leitfähigkeit erreicht werden. Jedoch wurde auch die Analytik durch den Einsatz dieses Salzes erschwert, da dieses ionisch vorliegt und somit im Massenspektrum stark dominiert. Ebenso sind die Massenspektren der beiden späteren Versuche nicht völlig eindeutig. Auch hier liegt die Bildung eines nicht-eliminierten tertiären Alkohols nahe. Es muss jedoch angemerkt werden, dass der passende Massenpeak inkonsistent in einigen Spektren von Proben verschiedener Reaktionsschritte vorkommt und dementsprechend nur sehr vorsichtig eine Zielproduktbildung vermutet werden kann. Bei dem letzten Versuch wurde eine grünliche Verfärbung des Elektrolyts festgestellt. Die Versuche zur tatsächlichen Herstellung von Melitracen werden künftig durchgeführt. Ebenso wird eine Bildprobe (ohne elektrische Spannung) vorgenommen.

## 6 Ergebnisdiskussion

### 6.1 Kritische Reflexion der Ergebnisse und des angewendeten Verfahrens

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass elektrochemische Methoden in der Synthesekemie vielseitig anwendbar sind. So konnten verschiedene Bestandteile des Dieselkraftstoffs mittels Kolbe-Elektrolyse im wässrigen Medium hergestellt werden. In dieser Arbeit konnte insbesondere die Darstellung von Decan, Undecan (bzw. Undecan-2-on), Dodecan und Tetradecan gezeigt werden. Folglich ist die Herstellung linearer Alkane mittels Kolbe-Elektrolyse ausgehend von Plattformchemikalien wie Caprylsäure, Lävulinsäure und Capronsäure vielversprechend. Bei der Suche nach verschiedenen Plattformchemikalien konnten außerdem einige Vermutungen falsifiziert werden (bspw. die Nutzbarkeit von Korksäure zur Dieselherstellung). Der verwendete Aufbau eignet sich lediglich für die Verwendung im Labormaßstab. Hierbei standen vor allem die einfache Anwendbarkeit des Apparats und ein qualitativer Nachweis der Reaktionsprodukte im Fokus der Arbeit. Des Weiteren muss betrachtet werden, dass bei den Versuchen zur Herstellung von Alkanen einige Reaktionsparameter, wie die Stromdichte, aufgrund von zunächst nicht zur Verfügung stehenden Gerätschaften nicht konstant waren und dies die Vergleichbarkeit der Versuche erschwerte. Dennoch dürften diese Schwankungen aufgrund der qualitativen Natur der Untersuchungen

wenig problematisch sein. Für die quantitativen Untersuchungen und alle später folgenden Synthesen wurde eine Spannungsquelle mit konstanter Stromstärke genutzt. Die Betrachtung des Wirkungsgrades und der Ausbeute in Kapitel 5.2 wurde anhand einer der Reaktionen der Versuchsreihe durchgeführt. Für andere Reaktionen könnten sich die Werte deutlich unterscheiden.

Für den Versuch zur Optimierung eines Syntheseschrittes in der Herstellung von Alectinib ist insbesondere das Auftreten von Nebenreaktionen zu bemerken. Es war bei der Blindprobe eine starke Veränderung der Stoffzusammensetzung zu beobachten. Das verhinderte vermutlich das Ablaufen einer elektrochemischen Reaktion und erschwert gleichzeitig die Auswertung der Spektrometriedaten durch die große Produktvielfalt.

Bei den Versuchen zur Herstellung von Melitracen bzw. der dazu erläuterten Modellreaktion konnte zwar eine Stoffumwandlung festgestellt werden, jedoch war eine eindeutige Bestätigung einer erfolgreichen Synthese aufgrund der wenig aussagekräftigen Massenspektren bisher nicht möglich. Außerdem sorgte eine hohe Menge an Leitsalz im Analysegemisch dafür, dass andere Massen „verdeckt“ wurden. Darüber hinaus wurde noch keine Blindprobe durchgeführt, sodass der tatsächliche Einfluss der Elektrolyse bisher noch nicht ausreichend abgeschätzt werden kann. Ebenso ist davon auszugehen, dass keine Eliminierung, wie im Synthesekonzept vorgesehen, stattgefunden hat.

## 6.2 Zukünftige Nutzungs- und Verbesserungsmöglichkeiten

Die Kolbe-Elektrolysen zur Synthese von Dieselbestandteilen können auf zahlreiche Arten und Weisen fortgeführt werden. Es könnte bspw. der Effekt unterschiedlicher Konzentrationen auf die Bildung verschiedener Produkte betrachtet werden (vor allem für Kreuzkupplungen). Wenn Kreuzkupplungen längerer Fettsäuren mit einer kurzen Carbonsäure wie Essigsäure erfolgreich sind, kann man das Ziel verfolgen, Fettsäuren aus Ölabfällen zur Herstellung von Dieselkomponenten zu nutzen. Weiterhin wäre es möglich, die Elektroden und die Reaktorgeometrie (z. B. Durchfluss-Elektrolyse) zu untersuchen. Wenn Elektrolysen mit einem anderen Elektrodenmaterial als Platin zu ähnlichen Ausbeuten führen würden, könnte das die Kosten solcher Elektrolysen erheblich senken. Dazu müsste auch die Umsetzbarkeit im industriellen Maßstab genauer betrachtet werden. Da die wirtschaftliche Profitabilität der Dieselherstellung durch Kolbe-Elektrolyse fraglich ist, wird unser Fokus zukünftig auf der Optimierung der anderen beiden Synthesen liegen.

Für die Umsetzung von  $\beta$ -Tetralon zu 6-Ethyl-2-Tetralon erscheint es zunächst als unerlässlich, ungewünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. So ließe sich der tatsächliche Einfluss des durch Kolbe-Elektrolyse erzeugten Radikals untersuchen, wenn kein komplexes Stoffgemisch entsteht. Hierfür wäre bspw. die Verwendung einer Schutzgruppe an der Carbonylgruppe des  $\beta$ -Tetralons, wie Ethylenglycol oder 1,3-Propandiol, welche jeweils einen basenstabilen und säurelabilen Schutz bilden würden. Besonders 1,3-Propandiol ist interessant, da es einerseits aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar und andererseits weniger gesundheitsschädlich ist als Ethylen-glycol. Zudem sind in der Literatur elektrochemische C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Kupplungen ausgehend von Arylhalogeniden und Carbonsäuren unter Katalyse durch einen Nickel-Komplex beschrieben.<sup>28</sup> Die Verwendung eines solchen Katalysators ist ebenfalls vielversprechend für eine erfolgreiche Durchführung der Synthese.

Bei der elektrochemischen Barbier-Reaktion wäre es einerseits notwendig, die Versuche mit 10,10-Dimethylanthon durchzuführen und andererseits verschiedene Elektrodenmaterialien zu untersuchen. Außerdem könnte die Verwendung von weniger gesundheitsschädlichen bzw. umweltfreundlicheren Lösungsmitteln als THF getestet werden. Ebenso ist eine eindeutige Analytik notwendig, weshalb eine Trennung der Proben über Säulenchromatographie sowie die Verwendung eines anderen HPLC-MS- bzw. GC-MS-Systems sinnvoll sein könnte.

<sup>28</sup>Yang, Kai; Lu, Jiaqing; Dr. Li, Liubo; Prof. Luo, Sanzhong; Prof. Fu, Niankai: *Electrophotochemical Metal-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Aliphatic Carboxylic Acids*, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202202370> [Zugriff am 26.01.2026]

## 7 Fazit und Ausblick

Um den Zielen der Ressourcenschonung und Nachhaltigkeit näherzukommen, befasste sich diese Arbeit mit Beispielen aus zwei großen Branchen der Chemieindustrie. Auf der einen Seite mit einer Umstellung der Kraftstoffproduktion weg von der Destillation aus Erdöl hin zur elektrochemischen Herstellung reiner Kohlenwasserstoffe mittels Kolbe-Elektrolyse. Auf der anderen Seite mit der Optimierung von sicherheitstechnisch und ökologisch problematischen Reaktionsschritten in der Herstellung von Arzneistoffen. Es wurde versucht, einzelne Syntheseschritte exemplarisch zu untersuchen und elektrochemisch effektiver bzw. technisch leichter umsetzbar zu gestalten.

Im ersten Teil der Arbeit wurden auf Basis nachhaltig produzierbarer Ausgangsstoffe und mit Hilfe eines elektrochemischen Prozesses Bestandteile des Dieselkraftstoffs produziert. Es wurden verschiedene potenzielle Plattformchemikalien gewählt. In einem dafür entwickelten Versuchsaufbau wurden diese elektrochemisch umgesetzt. Die Auswertung der GC-MS-Daten ergab, dass sich verschiedene Komponenten des Dieselkraftstoffs (v. a. lineare Alkane) aus organischen Säuren synthetisieren lassen. Andere Bestandteile des Kraftstoffs, beispielsweise cyclische organische Substanzen, konnten mit dem genutzten Versuchsaufbau und den verwendeten Ausgangsstoffen nicht dargestellt werden. Folglich konnten einige Säuren wie Capron- oder Caprylsäure als geeignete Plattformchemikalien identifiziert werden. Inwieweit sich das untersuchte Verfahren auf einen größeren Maßstab übertragen lässt, bleibt Gegenstand zukünftiger Forschung.

Weiterhin wurden wichtige Erkenntnisse durch thermodynamische Berechnungen erlangt. Anders als erwartet wird mit diesem Verfahren kaum elektrische Energie in Form von chemischer Energie im Kraftstoff gespeichert. Vielmehr handelt es sich um einen Stoffumwandlungsprozess, bei dem die chemische Energie der Edukte und Produkte in etwa gleich ist. Unter Betrachtung der Einflüsse diverser Faktoren konnte bislang eine maximale Ausbeute von 84,2 % und ein maximaler Wirkungsgrad von 63,1 % erreicht werden.

Der pharmazeutische Teil dieser Arbeit befasste sich einerseits mit der elektrochemischen Ethylierung von  $\beta$ -Tetralon als Optimierung eines Syntheseschrittes in der Herstellung von Alectinib. Es war eine starke Verfärbung des Reaktionsgemisches festzustellen. Nach der Auswertung der HPLC-Daten liegt es nahe, dass eine unerwünschte Aldolkondensation stattfand. Folglich scheint es sinnvoll, diese Reaktionen durch das Schützen der Carbonylfunktion zu unterbinden. Wenn die Reaktion erfolgreich umgesetzt werden kann, würde dies einen bislang aufwendigen und ökologisch bedenklichen Syntheseschritt in der Herstellung eines wichtigen Krebsmedikaments erleichtern.

Darüber hinaus befasste sich diese Arbeit mit der Darstellung des Antidepressivums Melitracen durch eine elektrochemische Barbier-Reaktion. Das Ziel war hier vor allem, die klassische Barbier-/Grignard-Reaktion besser kontrollierbar zu machen und eine Verbesserung der Ausbeute bzw. der Reinheit des Produktes zu erreichen. Zunächst wurde dafür eine Modellreaktion mit Anthron durchgeführt. Die HPLC-MS-Daten sind uneindeutig, scheinen aber auf eine erfolgreiche Knüpfung einer C-C-Bindung hinzuweisen, wobei die anschließende Eliminierung scheinbar nicht stattgefunden hat. Künftig muss also einerseits eine Analysemöglichkeit gefunden werden, die eindeutigere Ergebnisse liefert und andererseits eine deutlich längere Reaktionsdauer gewählt werden, ebenso wie eine höhere HCl-Konzentration. Weiterhin muss die tatsächliche Herstellung von Melitracen aus 10,10-Dimethylanthron erfolgen.

Mit diesen Synthesen wurden also verschiedene neue Perspektiven dargestellt, wie Bereiche der Chemie mithilfe elektrochemischer Methoden optimiert und nachhaltiger gestaltet werden können. Dadurch könnte es künftig möglich werden, nicht nur Treibstoffe ohne den Einsatz von Erdöl, sondern auch Medikamente mithilfe elektrischer Energie herzustellen.

## 8 Quellen- und Literaturverzeichnis

### 8.1 Abbildungen und Tabellen

- [1] Abbildung 1: Wang, Hongyu et al.: *Electrochemical Deoxygenative Barbier-Type Reaction*, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.2c01286> [Zugriff am 25.01.2026]
- [2] Abbildung 2: Liu, Ye; Xiong, Yuanqiang: *Alectinib synthetic routes, Route 2*, [https://www.medkoo.com/drug\\_syntheses/5](https://www.medkoo.com/drug_syntheses/5) [Zugriff am 28.12.2025]
- [3] Abbildung 3: Dr. Crasto, Anthony *Melitracen*, <https://newdrugapprovals.org/2022/02/04/melitracen/> [Zugriff am 25.01.2025]
- [4] Abbildung 4: eigene Darstellung, erstellt mit Goodnotes
- [5] Abbildung 5: eigene Darstellung, erstellt mit ChemSketch
- [6] Abbildung 6: eigene Darstellung, erstellt mit ChemSketch
- [7] Abbildung 7: eigene Darstellung, erstellt mit ChemSketch
- [8] Abbildung 8: eigene Darstellung, erstellt mit ChemDraw
- [9] Abbildung 9: eigene Darstellung, erstellt mit ChemDraw
- [10] Abbildung 10: eigene Darstellung, erstellt mit ChemDraw
- [11] Abbildung 11: eigene Darstellung
- [12] Abbildung 12: eigene Darstellung, erstellt mit Python
- [13] Tabelle 1: Aral Aktiengesellschaft Forschung und Technik: *Dieselkraftstoff, Anforderungen, Qualität, Perspektiven*, [https://www.fip.de/fileadmin/user\\_data/downloads/broschueren/Aral-Dieselkraftstoff.pdf](https://www.fip.de/fileadmin/user_data/downloads/broschueren/Aral-Dieselkraftstoff.pdf), S. 7 [Zugriff am 19.05.2024]

## 8.2 Gedruckte Literaturquellen

- [14] GRIMSHAW, JAMES: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, 1. Auflage, Amsterdam, Elsevier Science Amsterdam, 2000, S. 312 f.
- [15] PROF. DR. WIBERG, NILS; PROF. DR. WIBERG, EGON; PROF. DR. HOLLEMAN, ARNOLD F.: *Holleman/Wiberg Anorganische Chemie, Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, 103. Auflage, Berlin, DE GRUYTER, 2017, S. 2042
- [16] LEBEDEVA, N. D.: *Heats of combustion of monocarboxylic acids*, Russian Journal of Physical Chemistry, 1964

## 8.3 Internetquellen

- [17] Dr. Acker, Andrea et al.: *Stromausbeute*, <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/stromausbeute/8789> [Zugriff am 08.04.2025]
- [18] Aral Aktiengesellschaft Forschung und Technik: *Dieselkraftstoff, Anforderungen, Qualität, Perspektiven*, [https://www.fip.de/fileadmin/user\\_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselkraftstoff.pdf](https://www.fip.de/fileadmin/user_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselkraftstoff.pdf), S. 7 [Zugriff am 19.05.2024]
- [19] Boles, Eckhart; Reifenrath, Mara: *Engineering of hydroxymandelate synthases and the aromatic amino acid pathway enables de novo biosynthesis of mandelic and 4-hydroxymandelic acid with Saccharomyces cerevisiae*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S109671761730407X?via%3Dihub> [Zugriff am 25.11.2024]
- [20] Carl Roth Blog: *12 Prinzipien der grünen Chemie*, <https://carlroth.blog/12-prinzipien-der-gruenen-chemie/> [Zugriff am 09.09.2024]
- [21] Chen, Season S. et al.: *Advances in electrosynthesis for a greener chemical industry*, <https://www.osti.gov/pages/biblio/2438542> [Zugriff am 12.01.2026]
- [22] Dr. Crasto, Anthony: *Melitracen*, <https://newdrugapprovals.org/2022/02/04/melitracen/> [Zugriff am 20.01.2026]
- [23] DEKRA Automobil GmbH: *GC/MS-Analyse (Gaschromatographie/Massenspektrometrie)*, <https://k-labor.de/gc-ms-analyse-gaschromatographie-massenspektrometrie/> [Zugriff am 07.07.2024]
- [24] Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie e.V.: *Massenspektrum*, <https://dgms.eu/de/ueber-uns-dgms/das-ist-massenspektrometrie/massenspektrum/> [Zugriff am 24.07.2024]
- [25] Europäische Kommission: *Folgen des Klimawandels*, [https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change\\_de](https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_de) [Zugriff am 18.12.2024]
- [26] Gabrielli, Paolo et al.: *Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590332223002075> [Zugriff am 12.01.2026]
- [27] Gajewski, Jan; Pavlovic, Renata; Fischer, Manuel; Boles, Eckhard; Grininger, Martin: *Engineering fungal de novo fatty acid synthesis for short chain fatty acid production*, <https://www.nature.com/articles/ncomms14650> [Zugriff am 25.11.2024]
- [28] Gu, Shanna; et al.: *Mid-Long Chain Dicarboxylic Acid Production via Systems Metabolic Engineering: Progress and Prospects*, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/38442481/> [letzter Zugriff am 18.12.2024]

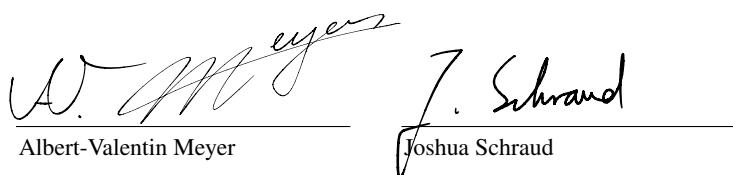
- [29] Holzhäuser, F. Joshka; et al.: *Electrochemical cross-coupling of biogenic di-acids for sustainable fuel production*, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/gc/c8gc03745k> [Zugriff am 25.11.2024]
- [30] Holzhäuser, F. Joshka; et al.: *Intramolecular Biradical Recombination of Dicarboxylic Acids to Unsaturated Compounds: A New Approach to an Old Kolbe Reaction*, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celc.202001256> [Zugriff am 08.12.2024]
- [31] Klüh, Daniel; Waldmüller, Wolfgang; Gaderer, Matthias: *Kolbe Electrolysis for the Conversion of Carboxylic Acids to Valuable Products - A Process Design Study*, <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1592059/document.pdf>, S. 1, S. 9 f. [Zugriff am 14.02.2024]
- [32] Kraftfahrt-Bundesamt: *Der Fahrzeugbestand im Überblick am 01. Januar 2024 gegenüber dem 01. Januar 2023*, [https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Jahresbilanz\\_Bestand/2024/2024\\_b\\_ueberblick\\_pdf.pdf;jsessionid=48D30F72FBEB577FD735237FBF9F2283.live11314?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Jahresbilanz_Bestand/2024/2024_b_ueberblick_pdf.pdf;jsessionid=48D30F72FBEB577FD735237FBF9F2283.live11314?__blob=publicationFile&v=4) [Zugriff am 14.12.2024]
- [33] Lapicque, F.: *ELECTROCHEMICAL REACTORS*, <https://www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-34-04-07.pdf> [Zugriff am 04.02.2024]
- [34] Dr. Lautenschläger, Hans: *Pflanzenöle*, <https://dermaviduals.de/deutsch/publikationen/inhaltsstoffe/pflanzenoelle.html> [Zugriff am 18.12.2024]
- [35] Liu, Sihang; Govindarajan, Nitish; Prats, Hector; Chan, Karen: *Understanding the reaction mechanism of Kolbe electrolysis on Pt anodes*, <https://chemrxiv.org/engage/api-gateway/chemrxiv/assets/orp/resource/item/616d6f650ad1ff264b999215/original/understanding-the-reaction-mechanism-of-kolbe-electrolysis-on-pt-anodes.pdf> [Zugriff am 26.11.2024]
- [36] Metoree: *Hersteller von Phenylessigsäuren im Jahr 2024*, <https://de.metoree.com/categories/6428/> [Zugriff am 25.11.2024]
- [37] Mettler Toledo: *Prozesskontrolle für exotherme Reaktionen*, [https://www.mt.com/de/de/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/Grignard\\_application.html](https://www.mt.com/de/de/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/Grignard_application.html) [Zugriff am 20.01.2026]
- [38] Meyer, Albert-Valentin; Schraud, Joshua: *Protokolle zur Projektarbeit: "Von Treibstoff bis Therapie: Optimierung klassischer Synthesen mittels Elektrochemie"*, <https://github.com/JoshuaSchraud/Jugend-forscht-Projekt-2026> [Zugriff am 19.12.2025]
- [39] Mukai, Shoma; Yamada, Yusuke: *Catalyst Recycling in the Suzuki Coupling Reaction: Toward a Greener Synthesis in the Pharmaceutical Industry* <https://www.mdpi.com/2673-9585/3/1/1> [Zugriff am 28.12.2025]
- [40] Oetken, M. J.; Quarthal, D., Friedrich, J.: *Synthese von Oktan durch Kolbe Elektrolyse – Biokraftstoffe der Zukunft?!*, [https://www.researchgate.net/publication/311150534\\_Synthese\\_von\\_Oktan\\_durch\\_Kolbe\\_Elektrolyse\\_-\\_Biokraftstoffe\\_der\\_Zukunft](https://www.researchgate.net/publication/311150534_Synthese_von_Oktan_durch_Kolbe_Elektrolyse_-_Biokraftstoffe_der_Zukunft) [Zugriff am 18.12.2024]
- [41] Oki, Tomohiro et al.: *Development of a Scalable Manufacturing Process for Alectinib with a Concise Preparation of the Indole-Containing Tetracyclic Core*, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.oprd.4c00376> [Zugriff am 28.12.2025]
- [42] Perry, Samuel C.; et. al.: *Review—The Design, Performance and Continuing Development of Electrochemical Reactors for Clean Electrosynthesis*, <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/abc58e> [Zugriff am 14.02.2024]

- [43] Prof. Baran, Phil et al.: *Accelerating Medicinal Chemistry: A C(sp<sub>3</sub>)-Rich Fragment Toolbox for Redox-Neutral Cross-Coupling*, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202517207> [Zugriff am 11.04.2025]
- [44] Prosen, E. J.; Rossini, F. D.: *Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25° C*, [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263_A1b.pdf) [Zugriff am 26.11.2024]
- [45] Quarks: *Diesel und Benzin - woraus besteht Kraftstoff?*, <https://www.quarks.de/technik/mobilitaet/diesel-und-benzin-woraus-bestehet-kraftstoff/> [Zugriff am 11.04.2025]
- [46] Qian, Yong; Qiu, Yue; Zhang, Yahui; Xingcai, Lu *Auswirkungen verschiedener Aromatenmischungen mit Diesel auf die Verbrennungs- und Emissionseigenschaften eines Common-Rail-Dieselmotors* [https://www.sciencedirect.com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?\\_x\\_tr\\_sl=en&\\_x\\_tr\\_tl=de&\\_x\\_tr\\_hl=de&\\_x\\_tr\\_pto=rq](https://www.sciencedirect.com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=de&_x_tr_hl=de&_x_tr_pto=rq) [Zugriff am 12.04.2025]
- [47] Roche: *European Commission approves Roche's Alecensa as the first and only targeted adjuvant treatment for people with ALK-positive early-stage lung cancer*, <https://www.roche.com/media/releases/med-cor-2024-06-10> [Zugriff am 28.12.2025]
- [48] Schotten, C.; Nicholls, T. P.; Bourne, R. A.; Kapur, N.; Nguyen, B. N.; Willans, C. E.: *Making electrochemistry easily accessible to the synthetic chemist*, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/gc/d0gc01247e> [Zugriff am 19.01.2026]
- [49] Sigma Aldrich: *Tetradecan*, <https://www.sigmapellicular.com/AT/de/product/aldrich/172456?srsltid=AfmB0op1H6D1jUH1VJ3VGFhCPjiKsdFyAGfwwUR4xaWXyoQFe9Yjtvq2> [Zugriff am 11.05.2025]
- [50] Stark, Alexander: *Durchflussreaktor statt Rührkessel: Probleme bei Grignard-Reaktionen beseitigt*, <https://www.process.vogel.de/durchflussreaktor-statt-ruehrkessel-probleme-bei-grignard-reaktionen-beseitigt-a-989911/> [Zugriff am 20.01.2026]
- [51] Statista Research Departement: *Weltweite Erdölproduktion in den Jahren 1965 bis 2016*, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/40306/umfrage/welt-insgesamt-erdoelproduktion-in-millionen-tonnen/> [Zugriff am 17.12.2024]
- [52] Thermo Fisher Scientific: *SAFETY DATA SHEET, n-Butyllithium, 1.6M solution in hexanes*, <https://www.fishersci.fi/store/msds?countryCode=FI&language=en&partNumber=10161902> [Zugriff am 28.12.2025]
- [53] Wang, Hongyu et al.: *Electrochemical Deoxygenative Barbier-Type Reaction* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.orglett.2c01286> [Zugriff am 28.12.2025]
- [54] Watts, Kevin; Baker, Alastair; Wirth, Thomas: *Electrochemical Synthesis in Microreactors*, <https://link.springer.com/content/pdf/10.1556/JFC-D-13-00030.pdf> [Zugriff am 04.02.2024]
- [55] Yang, Kai; Lu, Jiaqing; Dr. Li, Liubo; Prof. Luo, Sanzhong; Prof. Fu, Niankai: *Electrophotochemical Metal-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Aliphatic Carboxylic Acids*, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202202370> [Zugriff am 26.01.2026]

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichern wir an Eides statt, dass wir die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt haben und alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht haben.

Erfurt, 26. Januar 2026



The image shows two handwritten signatures side-by-side. The signature on the left is "A. V. Meyer" and the signature on the right is "J. Schraud". Both signatures are written in black ink on white paper. Below each signature is a horizontal line and the name of the person.

A. V. Meyer  
Albert-Valentin Meyer

J. Schraud  
Joshua Schraud