

Eine kleine Elektrolysezelle für organische Synthesen Versuch einer Standardisierung

Dierk Knittel* und **Almut Henning**

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 2. Mai 1983. Angenommen 4. Oktober 1983)

A Small Electrolysis Cell for Organic Syntheses; an Approach Towards Standardization

A versatile electrolysis cell is presented, stable to common organic solvents and easy to handle, which allows organic electrosyntheses to be performed in rather short time under conditions of low voltage, exact separation of anode and cathode compartment and good potential control. Test examples of performance are given.

(Keywords: Electroorganic syntheses; Electrolysis cell; Aprotic solvents)

Einleitung

Synthesechemiker, die elektrochemische Methoden einsetzen oder nachvollziehen wollen, finden meist die Angabe der verwendeten Elektrolysezelle „as described elsewhere“. Weiterhin besteht noch ein Mangel an einem „Gattermann“-ähnlichem Handbuch, das für diese Arbeitstechniken korrektes Arbeiten zu vermitteln vermag. Als Beispiel einer Zelle, die kaum neue Freunde für elektroorganische Synthesen zu gewinnen vermag, sei hier die Zellenbeschreibung von *Manousek et al.* angeführt¹.

Folge der unterschiedlichen verwendeten Zelltypen ist, daß es oft zwecklos ist, fremde Ergebnisse reproduzieren zu wollen. Trotz einer Vielfalt wertvoller Literatur², teils auch wieder mit mehr technischen Aspekten³, wird organische Präparation mit Hilfe von Elektrolysen daher zuwenig geschätzt.

Elektrolysen als Heterogenreaktionen sind von der apparativen Seite her gesehen ohnedies von mehreren Parametern abhängig (hauptsächlich Potentialsteuerung und Stofftransport, weitere Details in³).

Um so eher ist es nötig, möglichst in allen Laboratorien eine einheitliche Vorgangsweise einzuhalten, um die Reproduzierbarkeit der Synthesen auch anderen Arbeitsgruppen einfach zu ermöglichen.

So sei ein häufiger Fehler kurz erläutert, der bei anfänglich aprotonischen Bedingungen oft bei kathodischen Reduktionen auftritt, wenn Perchlorate als Leitsalze verwendet werden (stellvertretend Lit.⁴). Ein

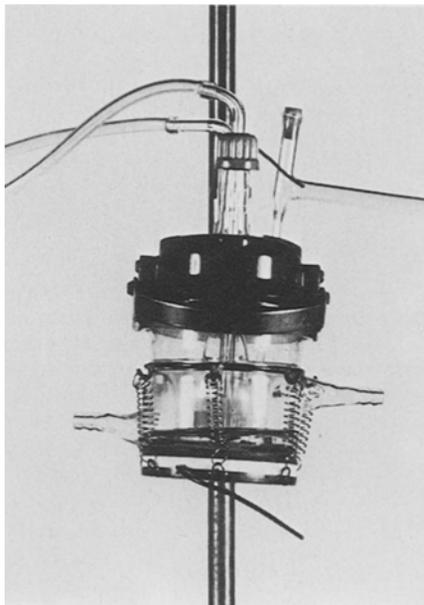


Abb. 1. Gesamtansicht der Zelle

Vergleich der verfügbaren Ladungsträger in Anoden- und Kathodenraum mit dem gewünschten Stoffumsatz zeigt oft, daß zum Stromtransport Unmengen von Protonen — aus der Anodenreaktion des Perchlorates stammend — in den Kathodenraum eindringen, wenn nicht Sorgfalt auf sichere Trennung der beiden Räume gelegt wird und nicht auch der von der Synthese her „uninteressante“ Anodenraum gelegentlich mit unverbrauchtem Elektrolyten neu beschickt wird.

Die vorliegende Arbeit wendet sich in erster Linie an synthetisch arbeitende Organiker als an die an mechanistischen Problemen Interessierten, aber auch auf solchen Gebieten ist rasche Produktdarstellung wertvoll. Wir stellen hier eine Elektrolysezelle vor, die unsrer Meinung nach gut geeignet wäre, Standardausrüstung zu werden.

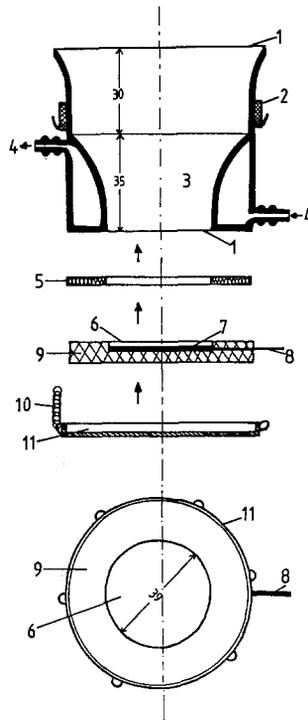


Abb. 2. Zellenunterteil. 1 Planschleife, 2 Feder-Halterungsring, 3 Arbeits-Elektrodenraum, 4 Thermostatanschlüsse, 5 Silikonkautschukring, 6 Arbeits-elektrode, 7 Cu-Blech-Untergrund, 8 Stromzuführung, 9 Zellboden aus glasfaser-verstärktem Teflon, 10 Haltefeder, 11 Bodenplatte (alle Maßangaben in mm)

Ergebnisse und Diskussion

Als Anforderungen für die Konstruktion der Zelle haben wir gewählt:

a) Exakte Trennung gegen Durchmischung zwischen Anoden- und Kathodenraum.

b) Schnelle Abreaktion eines eingesetzten Substrates, um Neben- oder Folgereaktionen gering zu halten, durch günstiges Verhältnis von Elektrodenfläche zu Zellvolumen, und um wiederholte Zugaben des Substrates rasch zu ermöglichen.

c) Kleiner bis mäßiger Zellwiderstand auch bei mittleren Stromstärken, um auch bei schlecht leitfähigen Elektrolyten im Rahmen der Leistungsfähigkeit üblicher Strom- bzw. Potentialregelgeräten zu bleiben.

d) Weitgehende Chemikalienfestigkeit, damit viele Lösungsmittel zum Einsatz gelangen können.

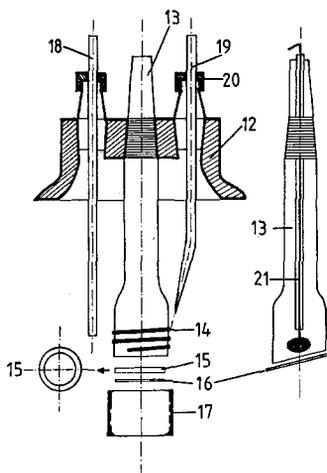


Abb. 3. Oberteil der Zelle. 12 Titriergefäßdeckel der Fa. Methrom EA 665, 4 Schliffbohrungen NS 14/23, 1 Bohrung NS 29/26, 1 Bohrung 6 mm Ø, 13 Gegenelektrodenraum mit NS 19/26, 14 Gewinde, Quickfit SQ 24, 15 Silikonkautschukdichtung, 16 Ionenaustauschmembran (z. B. Nafion, Du Pont oder P 1025 von RAI), 17 Gewindeschraube, verstärktes Teflon, 18, 19 Ansaug- bzw. Auslaufrohr für Elektrolytumwälzung mittels Schlauchpumpe, 20 Schraubkapfen, 21 Pt-Netz-Gegenelektrode

- e) Kleines Arbeitsvolumen, um Chemikalien nicht zu verschwenden.
- f) Aufbau weitgehend aus käuflichen Teilen bzw. aus glastechnisch einfach herzustellenden.
- g) Einfache Montage und Handhabung sowie Flexibilität bei der Auswahl der einzusetzenden Elektrodenmaterialien.
- h) Visuelle Beobachtungsmöglichkeit.

Abb. 1 zeigt die Fotografie der gesamten Konstruktion, deren Details in den darauffolgenden Abbildungen angeführt sind.

Alternativ zum Schraubgewinde 14–17 für die Befestigung kann die Ionenaustauschermembran mittels Araldit Kleber AV 138 M und Abdeckung der Klebnaht mit Silikonkleber angebracht werden, wodurch ein größerer Diaphragmaquerschnitt und damit kleinere *Ohm*'sche Widerstände ermöglicht werden. Nicht gezeigt sind Gaseinleitungsrohr und Thermometer, sowie nicht die *Haber-Luggin*-Kapillare, die durch eine der freien Bohrungen mit gerader Spitze (ausgezogenes Schmelzpunktsröhrchen oder ein zum Elektrodenmittelpunkt gebogener, dünner Polyethylschrumpfschlauch) bis etwa auf 1 mm an die Elektrode herangeführt wird. Die Position der Kapillare hatte in den folgenden Beispielen keinen nennenswerten Einfluß auf das Elektrolyseverhalten.

Tabelle 1. *Elektrolysebeispiele an einfachen Substraten*^a

Test-Nr.	Elektrode; Elektrolyt	Arbeitsvolumen (in ml)	Substrat (mmol)	Strom (in mA) ^b Zellspannung (in V)	Halbwertszeit (in s)
1	Pt; 1 m KCl/H ₂ O	7	HCl; (1)	1 200; 4-5	50-55
2	Au; 1 m KCl/H ₂ O	10	HCl; (1)	920; 6-7	65-80
3	Glas-C; KCl/H ₂ O	25 ^c	HCl; (1)	680; 4-5	100-120
4	Pt; Phosphat-puffer, pH 6	7	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ ; (1)	250; 10-11	260-280
5	Pt; Phosphat-puffer, pH 6	15 ^c	Fe(CN) ₆ ³⁻ ; (1)	180; 4-5	360-390
6	Pt; 0,2 m TEAB/DMF	25 ^c	SO ₂ ; (2)	200; 12-14	350-400
7	Pt; 0,2 m TEAP/AN	25 ^c	Ferrocen; (1)	260; 18-20	150-170
8	Pt; 0,2 m TEAP/AN	25 ^c	Ferrocenium; (1)	320; 12-14	160-180
9	Au; 0,2 m TEAP/AN	25 ^c	Dibromstyrol; (0,5)	360; 16-18	170-190
10	Glas-C; Puffer, pH 13/AN	10 + 25 ^c	Hydrabenzol; (0,5)	80; 4-5	400-450

^a Alle Elektrolysen wurden potentiostatisch beim Potential des voltammetrisch ermittelten Grenzstromes durchgeführt; gesättigte Kalomelektrode als Bezugspunkt; Salzbrücke mit Elektrolyt der Zelle gefüllt; thermostatisiert auf 298 K; Magnetrührstab 1 cm, 500 U/min.

Glas-C = glasartiger Kohlenstoff, Fa. Deutsche Carbone; TEAB = Tetraethylammoniumbromid; TEAP = Tetraethylammoniumperchlorat; DMF = *N,N*-Dimethylformamid; AN = Acetonitril.

^b Anfangswerte, nicht optimierter Elektrodenabstand.

^c Verwendung einer Schlauchpumpe Typ Mini, Fa. Deuster.

Ausbeuten: Tests 1-8 nahezu quantitativ (gasechromatographisch bzw. voltammetrisch bzw. titrimetrisch bestimmt), Test 9 Styrol, 91%, Test 10 Azobenzol 78%.

Tabelle 2. *Kathodische Reduktion in aprotomischen Elektrolyten, Mehrfachzugabe der Substrate^a*

Test-Nr.	Substrat (mmol)	Elektrode; Elektrolyt (je 0,1 m)	Strom (in mA) ^b ; Zellspannung	Reaktionszeit (in Min.) ^c	Produkte (Ausbeuten in %)
11	Dibrom-4-methylstyrol (2 × 2)	Cu-Amalgam; 30 ml TEAB/AN	650; 34—36	50	4-Methylstyrol (56)
12	Dibromzimsäureethylester (3 × 2)	Cu-Amalgam; 30 ml TEAB/AN	200; 23—26	130	Zimsäureethyl-ester (90)
13	Dibromzimsäureethylester (10) ^d	Cu-Amalgam; 150 ml TEAB/AN	180; 23—25	240	Zimsäureethyl-ester (71)
14	β -Azidostyrol (14 × 0,83)	Hg; 20 ml TEAB/AN + 2 ml Acetanhydrid	800; 40—45	200	N- β -styrylaceta- mid (56) ^e
15	4-Toluolsulfonchlorid (3 × 0,5)	Cu-Amalgam; 25 ml TEAP/AN, CH ₃ I	340; 22—25	50	4-Tolymethylsulfon (43); Di-4-tolyldi- sulfid (11); 4-Tolyl- methylsulfid (2,8)

^a Anolytlösung wurde wiederholt abgesaugt und frisch ergänzt; sonst wie in Tab. 1.

^b Anfangswerte bei Zugabe einer Portion.

^c Reaktionsende bei Unterschreiten von 10% des Stroms der letzten Zugabe.

^d Als Durchflußreaktor mit Schlauchpumpe und Lösungsreservoir.

^e Isolierte Ausbeute.

Temperaturmessungen in der Nähe der größten *Joule*'schen Wärmeentwicklung — unter der Membran — geben selbst bei einer Verlustleistung von 20–30 W in 25 ml Elektrolytvolumen nur eine Abweichung von +2 K gegenüber dem Wert des Kühlmantels.

In den folgenden Tabellen sind Beispiele für Elektrolysen verschiedener Art zusammengestellt, aus denen das Verhalten der Zelle ersichtlich werden soll.

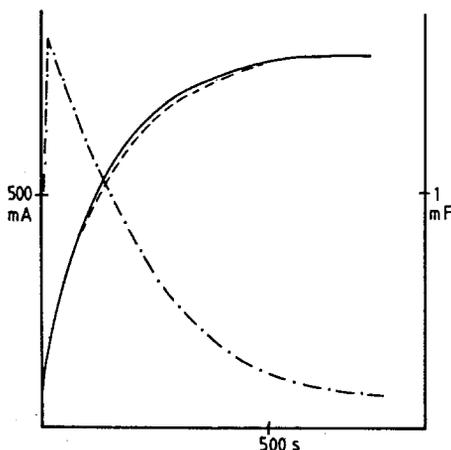


Abb. 4. Strom-Zeitverlauf (— · — ·) zu Test 14 und Ladungs-Zeitverlauf für die erste (—) und vorletzte (— —) Substratzugabe

Die Tests 1–5 sollen die Schnelligkeit des Reaktionsgefäßes von minimalen Füllvolumen an bis zum praktikabelsten Volumen von 25 ml bei Substraten verschiedener Größe demonstrieren. Die Tests 4 und 5 lassen die erheblich beschleunigte Umsetzung bei Umwälzung des Elektrolyten mittels einer einfachen Schlauchpumpe (wie in Abb. 2 eingezeichnet) gegenüber der gewöhnlichen Magnetrührung abschätzen (geringe Erhöhung der Zeit, trotz Verdopplung des Volumens).

Die zweite Tabelle bringt Beispiele bekannter kathodischer Reduktionen unter schlechten Leitfähigkeitsverhältnissen, bei denen hier Substrat in mehreren Portionen zugesetzt wurde. Abb. 4 illustriert, daß auch bei derartigem vielfachen Umsatz das zeitliche Verhalten der Elektrolyse unverändert ist. Die angegebenen Reaktionszeiten sind wesentlich zu verkürzen, wenn nicht vor jeder Neuzugabe das Abklingen des Stromes abgewartet wird. Das Produktspektrum von Test 15,

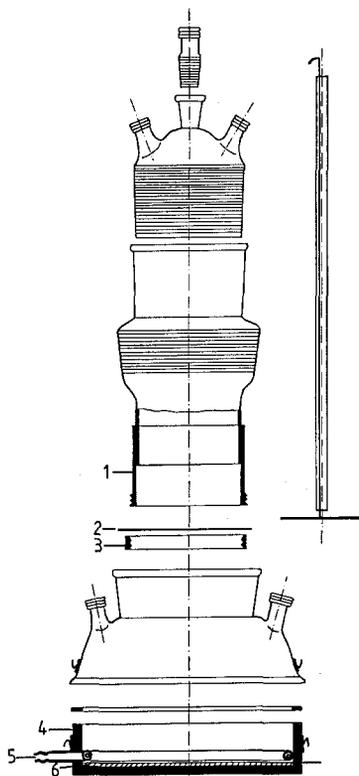


Abb. 5. Große Laborzelle: 1 Teflonhülse mit Gewinde, in der Höhe verschiebbar, 2 Ionenaustauschermembran, 3 Überwurfgewinde, Teflon, 4 Zellenunterteil, Teflon, 5 Kühlschlange, 6 eingebettete Arbeitselektrode

entsprechend den Angaben von *Jeminet et al.*⁵ durchgeführt, sieht gegenüber dem dort angegebenen (35% Sulfon, 30% Methylsulfid, 35% Thiol, kein Disulfid) deutlich verändert aus; ein Befund, der die Notwendigkeit einer Vereinheitlichung der Arbeitsweise illustriert.

Sollen aus Gründen der Löslichkeit oder der Verfügbarkeit von vornehmlich größere Elektrolytvolumina eingesetzt werden und spielt längerer Zeitbedarf keine Rolle, so kann eine Zelle (Arbeitsvolumen 150–200 ml) herangezogen werden, die in Grundzügen von *Kastening*⁶ bereits beschrieben wurde. Mit wenigen Änderungen kann sie ebenfalls zu großer Flexibilität und sicherer Trennung der Elektrolyträume geführt werden. Abb. 5 gibt die wichtigsten Merkmale dieser Änderungen an.

Tests mit dieser Zelle bei Verwendung von 200 ml Katholyt (50% Ethanol in 1 m NaOH) ergeben bei der reduktiven Dimerisierung von Benzaldehyd (20 mmol, Anfangsströme um 1,2 A bei Zellspannungen von 12–15 V) Hydrobenzoin in Ausbeuten von 75–82% in Reaktionszeiten von etwa 4 Stunden (vgl. Syntheszeit von 20 Stunden bei *Stocker et al.*⁷).

Die Vielseitigkeit der hier vorgestellten Elektrolysezellen ist unserer Ansicht nach durch die Beispiele ausreichend belegt, wenngleich die Zellen nicht für hohe Temperaturen einzusetzen sind, da bisher keine Kühlung des Gegenelektrodenraumes vorgesehen ist.

Der Synthetiker benötigt ein verlässliches Elektrolysewerkzeug — wir hoffen, daß unsre Konstruktionen dies werden können und daß sie einen Anfang zur Schaffung vergleichbarer Arbeitsweisen darstellen. Für Kritik und für Mithilfe bei Verbesserungen sind wir jederzeit dankbar.

Literatur

- ¹ *Manousek O., Volke J., Hlatvatý J.*, *Electrochim. Acta* **25**, 515 (1980).
- ² *Baizer M. M.* (Hrsg.), *Organic Electrochemistry*. Marcel Dekker. 1972; *Beck F.*, *Elektroorganische Chemie*. Weinheim: Verlag Chemie. 1974; *Ebersson L., Schäfer H.*, *Organic Electrochemistry*, in: *Fortschritte der chemischen Forschung*, Band 21. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1971; *Gileadi E., Kirowa-Eisner E., Penciner J.*, *Interfacial Electrochemistry*. Reading, Mass.: Addison-Wesley. 1975; *Weinberg N. L.* (Hrsg.), *Techniques of Electroorganic Synthesis*, in *Techniques of Chemistry*, Vol. V. Wiley. 1974; u. v. a.
- ³ *Graff G. M.*, *Chem. Engn.* **90**, 14 (1983).
- ⁴ *Kistenbrügger L., Voß J.*, *Annalen* **1980**, 472.
- ⁵ *Jeminet G., Simonet J., Gourcy J. G.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1102.
- ⁶ *Kastening B., Gostiša-Mihelčić B., Divišek J.*, *Faraday Discuss., Chem. Soc.* **56**, 341 (1973).
- ⁷ *Stocker J. H., Jenevein R. M.*, *J. Org. Chem.* **33**, 2145 (1969).