

# **Kombinatorische Elektrohydrodimerisierung von elektronenarmen Alkenen**

**Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien**

**Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie**

**2006**

**vorgelegt von**

**Markus Sekler**

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Tübingen, im November 2006

---

Markus Sekler

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Bernd Speiser in der Zeit von April bis November 2006 am Institut für organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

## **Danksagungen**

Herrn Professor Dr. B. Speiser danke ich ganz herzlich für die Vergabe des interessanten Themas und die exzellente Betreuung während meiner Arbeit.

Ebenso gilt mein Dank allen Mitarbeitern des AK Speiser, Filip Novak, Nicolas Plumeré, Kai Ludwig, Elena Popa, Patric Beuter, Sebastian Eil, Bernhard Sandig, Carsten Tittel, Friederike Polster und Britta Rochier für das angenehme Arbeitsklima, die großartige Unterstützung und wertvollen Ratschläge. Besonders danken möchte ich dabei Nicolas Plumeré für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft bei allen chemischen und technischen Problemen.

Paul Schuler (AK Albert) danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Außerdem danke ich Graeme Nicholson (AK Schurig) für die zahlreichen GC-MS-Messungen.

Danke auch an Nora Grimm für das erste Korrekturlesen meiner Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Problemstellung</b> .....	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Resultate und Diskussion</b> .....	<b>9</b>
3.1	Reaktionsmechanismen und mögliche Nebenreaktionen bei der Elektrohydrodimerisierung von aktivierten Alkenen.....	9
3.2	Auswahl der Edukte.....	13
3.3	Cyclovoltammetrische Untersuchung der Reduktionseigenschaften der Alkene 8-20.....	14
3.3.1	Das Potentialfenster.....	15
3.3.2	Cyclovoltammogramme der Edukte.....	16
3.4	<sup>1</sup> H-Kernresonanz-Spektroskopie der Edukte.....	19
3.5	GC-MS-Untersuchung der Edukte.....	20
3.6	Elektrolysen.....	20
3.6.1	Elektrolyse 1: Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2240 mV.....	21
3.6.2	Elektrolyse 2: Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2090 mV.....	31
3.6.3	Elektrolyse 3: Fumarsäuredimethylester + Acrylsäureethylester bei -2090 mV.....	35
3.6.4	Elektrolyse 4: Fumarsäuredimethylester + Acrylsäureethylester bei -2090 mV unter Zusatz von Wasser.....	41
3.6.5	Elektrolyse 5: Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2090 mV.....	43
3.6.6	Elektrolyse 6: Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2390 mV.....	49
3.6.7	Elektrolyse 7: E-Zimtsäuremethylester + 3-Buten-2-on bei -2390 mV.....	53
3.6.8	Elektrolyse 8: E-Zimtsäuremethylester + 3-Buten-2-on bei -3040 mV.....	56
3.6.9	Elektrolyse 9: 9-Benzylidenfluoren + Benzalaceton bei -2340 mV.....	59
3.6.10	Elektrolyse 10: Fumarsäurediethylester + 9-Benzylidenfluoren bei -2340 mV.....	65

3.7 Zusammenfassende Ergebnisse der Elektrolysen und Ausblick.....	70
<b>4 Zusammenfassung.....</b>	<b>72</b>
<b>5 Experimenteller Teil .....</b>	<b>73</b>
5.1 Verwendete Geräte.....	73
5.2 Cyclovoltammogramme der Edukte .....	73
5.2.1 Reinigung des Lösungsmittels (Acetonitril) [21].....	73
5.2.2 Herstellung des Leitsalzes (Tetra(n-butyl)ammonium- hexafluorophosphat) [21] .....	74
5.2.3 Aufbau der elektrochemischen Messzelle [21] .....	74
5.2.4 Vorbereitung und Messbedingungen .....	75
5.2.5 Potentialstandard .....	76
5.3 <sup>1</sup> H-Kernresonanz-Spektroskopie der Edukte .....	76
5.4 GC-MS-Aufnahmen der Edukte .....	76
5.5 Durchführung der Elektrolysen.....	77
5.5.1 Aufbau der Elektrolysezelle .....	77
5.5.2 Vorbereitung und Durchführung der Elektrolyse.....	78
5.6 Vorbereitung der Elektrolysegemische zur GC-MS-Untersuchung .....	79
<b>Anhang.....</b>	<b>80</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>92</b>

# 1 Einleitung

In der Elektrochemie nutzt man ein an Elektroden angelegtes Potential, um Elektronen auf ein in einem Elektrolyten gelöstes Substrat zu übertragen (Reduktion) bzw. von diesem zu entfernen (Oxidation). Oft entstehen dabei reaktive Spezies, die in chemischen Folgereaktionen weiterreagieren können. Ein historisches Beispiel hierfür ist die Kolbe-Synthese, bei der an der Anode ein Carbonsäureanion oxidiert wird, worauf dieses spontan  $\text{CO}_2$  abspaltet. Die gebildeten Alkylradikale dimerisieren schließlich rasch unter Bildung einer neuen C-C-Bindung. Die in der organischen Synthese sehr bedeutende C-C-Bindungsknüpfung kann elektrochemisch aber auch auf anderem Wege erreicht werden. Bei der **Elektrohydrodimerisierung** (EHD) werden an der Kathode Elektronen auf elektronenarme Alkene übertragen. Die entstehenden Radikalanionen sind sehr reaktiv und können unter Bildung einer neuen C-C-Bindung und Aufnahme zweier Protonen zu Hydrodimeren weiterreagieren. Großtechnische Anwendung findet diese Reaktion im Monsanto-EHD-Verfahren [1], bei dem Adiponitril, die Ausgangsverbindung zur Nylonherstellung, aus Acrylnitril synthetisiert wird.

Neben der symmetrischen Elektrohydrodimerisierung, wie sie im Monsanto-Prozess zur Anwendung kommt, ist aber auch eine C-C-Bindungsknüpfung zwischen zwei unterschiedlichen aktivierten Alkenen möglich. Geht man dabei von  $n$  Edukten  $E_1, E_2, \dots, E_n$  aus, so sind  $n$  Kombinationen von Hydrodimeren denkbar, an denen  $E_1$  beteiligt ist:  $D_{11}, D_{12}, \dots, D_{1n}$ . Dabei bezeichnet  $D_{ij}$  das Dimer aus  $E_i$  und  $E_j$ . Ebenso gibt es auch  $n$  Kombinationen von Hydrodimeren unter Beteiligung von  $E_2$ :  $D_{21}, D_{22}, \dots, D_{2n}$ . Da das Hydrodimer  $D_{21} = D_{12}$  allerdings schon berücksichtigt wurde, ergeben sich ausgehend von  $E_2$  nur noch  $(n-1)$  neue Dimerkombinationen, für  $E_3$  sind es entsprechend nur noch  $(n-2)$  neue Kombinationen, usw..

Insgesamt lassen sich aus den  $n$  Edukten also  $n + (n-1) + (n-2) + \dots + 1 = \sum_{i=1}^n i = \frac{n}{2} \cdot (n+1)$

verschiedene Hydrodimere kombinieren [2].

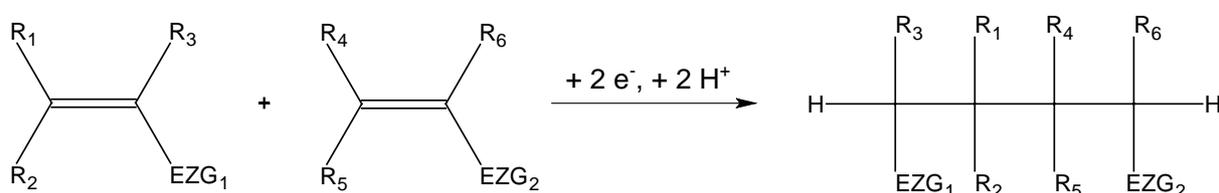
Die Reaktion eignet sich daher als Beispiel für die Konzepte der kombinatorischen Chemie. Ausgehend von geringfügig verschiedenen Edukten wird dabei – meist automatisiert – in kurzer Zeit eine große Anzahl neuer Verbindungen, eine sogenannte Bibliothek oder Kollektion [3], synthetisiert, deren Elemente dann auf gewünschte Eigenschaften hin

untersucht werden können. Vor allem auf dem Gebiet der Wirkstoffforschung kommt der kombinatorischen Chemie aus diesem Grunde eine immer größere Bedeutung zu.

Kombinatorische Elektrochemie war bereits Gegenstand früherer Arbeiten [4, 5]. Die Automatisierung des elektrochemischen Prozesses kann zum Beispiel durch das Combi-SECM (Combinatorial Scanning Electrochemical Microscope) bewerkstelligt werden. Es handelt sich hierbei um eine programmierbare, in allen drei Raumrichtungen bewegliche Elektrodenanordnung, mit welcher die in den Wells einer Mikrotiterplatte befindlichen Eduktkombinationen bei einem vorher eingegebenen Potential elektrolysiert werden können.

## 2 Problemstellung

Bei der Elektrohrodimerisierung elektronenarmer Alkene nutzt man das an einer Arbeitselektrode angelegte negative Potential, um die in einem Grundelektrolyt (Lösungsmittel + Leitsalz) gelösten Edukte zu reduzieren. Die dabei gebildeten Radikalanionen können anschließend unter Aufnahme zweier Protonen zu Hydrodimeren koppeln. Die vorliegende Arbeit widmet sich der Untersuchung dieser Reaktion. Eine erste anschauliche Darstellung liefert Schema 2.1.



Schema 2.1: Elektrohrodimerisierung elektronenarmer Alkene (EZG = elektronenziehende Gruppe).

Dazu soll zunächst eine Gruppe von Alkenen mit verschiedenen Resten  $R_i$  und unterschiedlichen elektronenziehenden Gruppen  $\text{EZG}_i$  an der Doppelbindung ausgesucht werden. Von diesen Verbindungen sollen Cyclovoltammogramme aufgenommen und ihr daraus ermitteltes Reduktionspeakpotential im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Substituenten diskutiert werden.

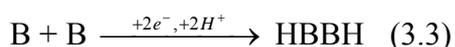
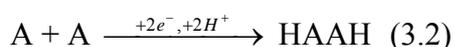
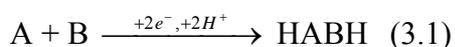
Für möglichst viele verschiedene Kombinationsmöglichkeiten zweier Alkene aus der zuvor festgelegten Edukt-Gruppe soll die Elektrohrodimerisierung in einer Elektrolysezelle durchgeführt werden, um den Einfluss der Substituenten, der Differenz der Reduktionspeakpotentiale, und des Wertes des eingestellten Elektrolysenpotentials zu untersuchen. Die entstandenen Elektrolyseprodukte sollen mittels GC-MS analysiert werden. Zur leichteren Identifizierung der Edukte unter den Elektrolysenprodukten und zur Reinheitskontrolle sollen diese vorab ebenfalls mit Hilfe der GC-MS-Kopplungstechnik untersucht werden.

Für eine spätere Automatisierung der Elektrolysen und Analysen durch das Combi-SECM und eine automatisierbare HPLC-NMR-Untersuchung sollen von den Edukten auch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden.

## 3 Resultate und Diskussion

### 3.1 Reaktionsmechanismen und mögliche Nebenreaktionen bei der Elektrohrodimerisierung von aktivierten Alkenen

Bei der Elektrohrodimerisierung zweier aktivierter Alkene A und B, die gleichzeitig im Elektrolyten vorhanden sind, können grundsätzlich sowohl gemischte (3.1) als auch symmetrische Dimere (3.2, 3.3) gebildet werden, je nachdem, ob das an der Elektrode reduzierte Eduktmolekül mit einer Spezies der anderen oder derselben Ausgangsverbindung weiterreagiert.

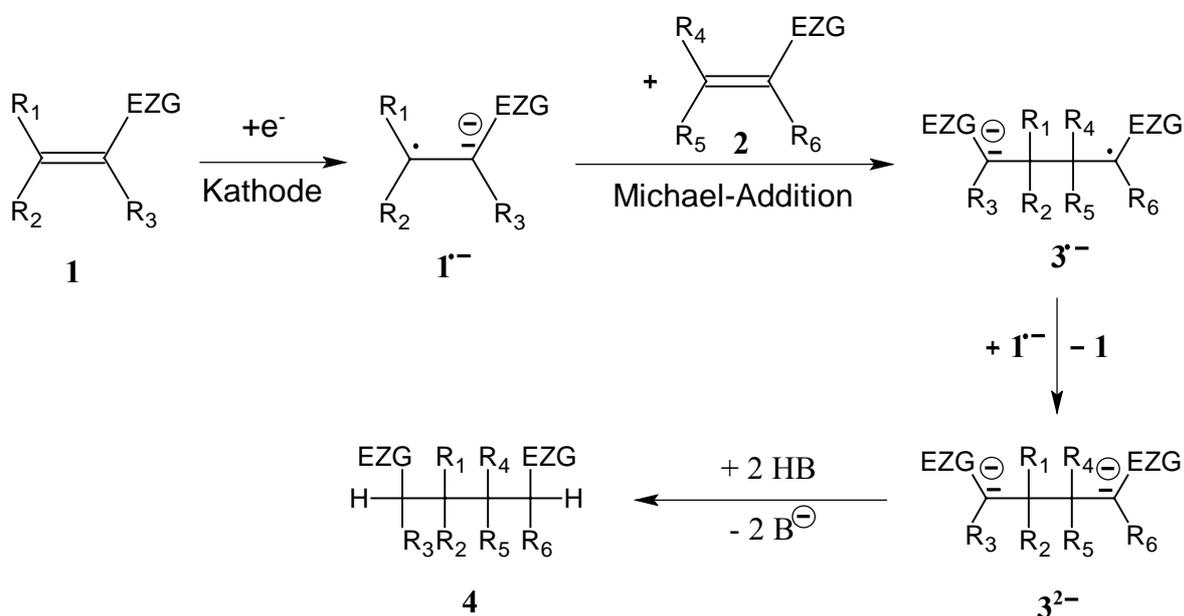


In der Literatur findet man hierzu einige Erkenntnisse aus präparativen Arbeiten:

- bei einem Elektrolysepotential, bei dem Edukt A, nicht aber Edukt B reduziert wird, ist die Bildung von HBBH nicht zu erwarten [6];
- wird A leichter reduziert als B, so wächst das Verhältnis von gebildetem HABH zu HAAH, wenn das angelegte Potential negativer wird [6, 7];
- bei Differenzen der Reduktionspotentiale von A und B, die größer als 400 mV sind, sinkt die Ausbeute an gemischtem Hydrodimer auf Null [7, 8];
- wird die schwerer reduzierbare Komponente im Überschuss eingesetzt, steigt die Ausbeute an gemischtem Hydrodimer [9].

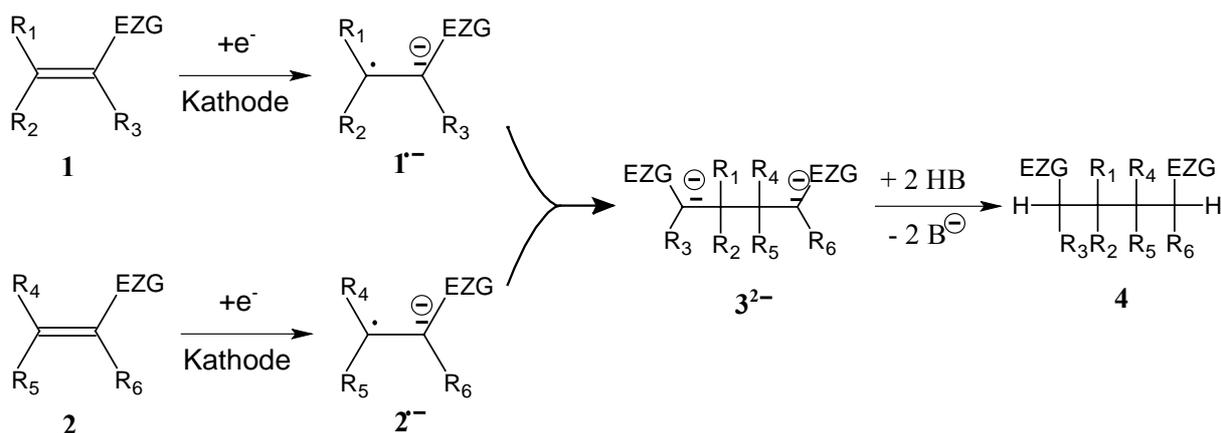
Für die Reaktion zum gemischten Hydrodimer (3.1) werden hauptsächlich 2 Mechanismen vorgeschlagen [9, 10, 11]:

1) Das primär an der Elektrode erzeugte Radikalanion  $1^{\cdot-}$  der leichter reduzierbaren Komponente **1** greift in einer Michael-Addition das andere neutrale Molekül **2** (Michael-Akzeptor) an (Schema 3.1). Auf das dabei gebildete Radikalanion  $3^{\cdot-}$  wird von in der Lösung befindlichem  $1^{\cdot-}$  ein Elektron übertragen, wobei das Dianion  $3^{2-}$  entsteht. Dieses nimmt schließlich von zwei Äquivalenten der Säure HB zwei Protonen auf und ergibt das gemischte Hydrodimer **4**. Als Protonenspender HB kann dabei z.B. Wasser oder Acetonitril fungieren.



Schema 3.1: Michael-Addition des Radikalanions der leichter reduzierbaren Komponente an das andere neutrale Molekül; die Reste R können hierbei auch für Wasserstoffatome stehen; als elektronenziehende Gruppen (EZG) kommen z.B. Keto- oder Estergruppen in Frage.

2) Die an der Elektrode durch Elektronenübertragung auf **1** und **2** erzeugten Radikalanionen  $1^{\cdot-}$  und  $2^{\cdot-}$  koppeln zu  $3^{2-}$ , welches unter Bildung des gemischten Hydrodimers **4** von zwei Äquivalenten der Säure HB zwei Protonen aufnimmt (Schema 3.2).



Schema 3.2: Kupplung zweier Radikalanionen; die Reste R können hierbei auch für Wasserstoffatome stehen; als elektronenziehende Gruppen (EZG) kommen z.B. Keto- oder Estergruppen in Frage.

Der Mechanismus 2 kann dabei als der wahrscheinlichere angenommen werden, worauf folgende Erkenntnisse aus experimentellen Arbeiten hindeuten:

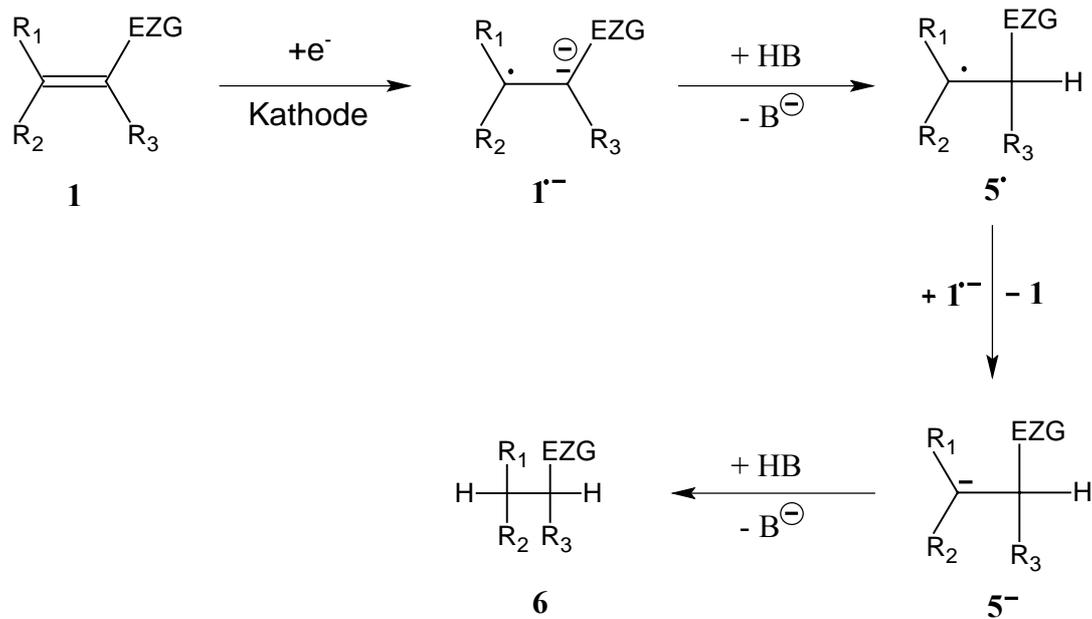
Die Ausbeute an gemischtem Hydrodimer steigt bei Potentialen, bei denen beide Edukte reduziert werden [6, 7], das heißt, dass an der Arbeitselektrode beide Radikalanionen **1** $^{\cdot-}$  und **2** $^{\cdot-}$  gebildet werden. Die Bildung von **2** $^{\cdot-}$  ist aber nur bei einem Ablauf der Reaktion nach Mechanismus 2 notwendig.

Bei Potentialen, bei denen nur das leichter reduzierbare Edukt **1** $^{\cdot-}$  an der Elektrode reduziert wird, ist die Ausbeute an gemischtem Hydrodimer größer, wenn die Differenz der Reduktionspotentiale der Edukte möglichst klein ist [7, 8] oder die schwerer reduzierbare Verbindung **2** im Überschuss eingesetzt wird [9]. Da **2** in der Lösung auch durch **1** $^{\cdot-}$  reduziert werden kann („cross reaction“), wird dabei in beiden Fällen die Bildung von **2** $^{\cdot-}$  begünstigt, welche nur für eine Reaktion nach Mechanismus 2 entscheidend ist.

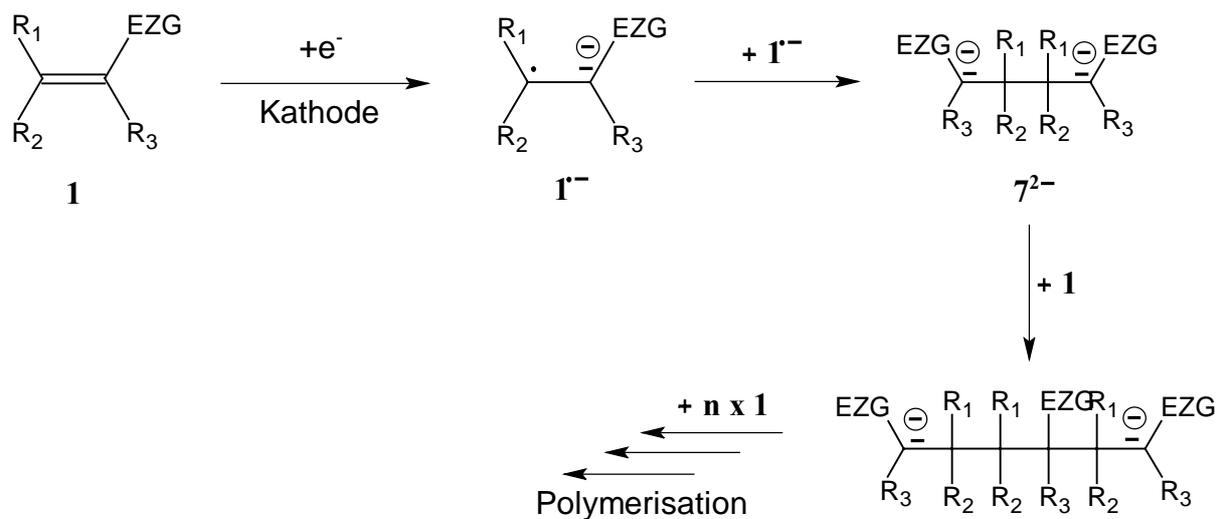
Außer der Hydrodimerisierung können bei der Elektrolyse auch Nebenreaktionen wie Hydrierung (Schema 3.3) oder Polymerisation (Schema 3.4) der Edukte auftreten.

Die Hydrierung wird dabei durch hohe Konzentrationen an Protonenspende HB begünstigt, die Polymerisation durch kleine. Betrachtet man die für die Umsetzung eines Mols Eduktmoleküle benötigte Ladungsmenge der verschiedenen Reaktionen, so ergibt sich für die Hydrodimerisierung ein Wert von 1 F, für die Hydrierung 2 F und für die Polymerisation

$\frac{2}{n}$  F, wobei n für die Anzahl der Eduktmoleküle des Polymers steht.



Schema 3.3: Hydrierung der Edukte; die Reste R können hierbei auch für Wasserstoffatome stehen; als elektronenziehende Gruppen (EZG) kommen z.B. Keto- oder Estergruppen in Frage.



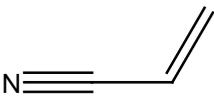
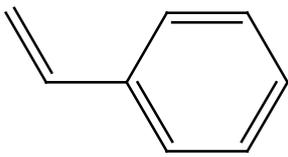
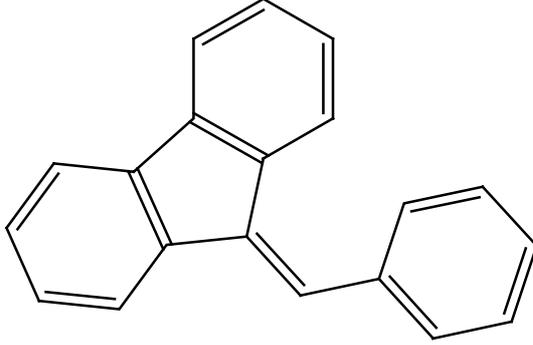
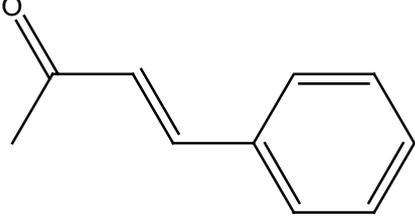
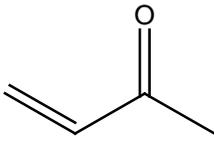
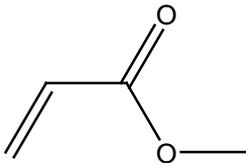
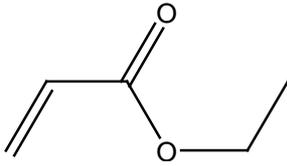
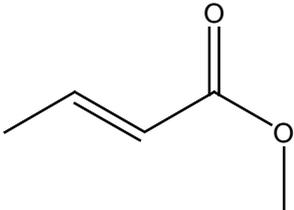
Schema 3.4: Polymerisation der Edukte; die Reste R können hierbei auch für Wasserstoffatome stehen; als elektronenziehende Gruppen (EZG) kommen z.B. Keto- oder Estergruppen in Frage.

Neben den Edukten können aber auch das verwendete Lösungsmittel bzw. das Leitsalz an den elektrochemischen Reaktionen in der Zelle beteiligt sein, so dass eine Vielzahl weiterer Elektrolysenprodukte denkbar ist.

## 3.2 Auswahl der Edukte

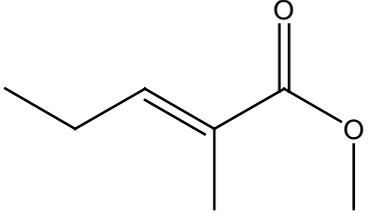
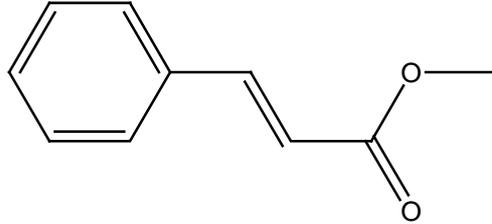
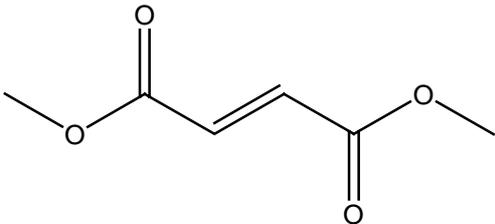
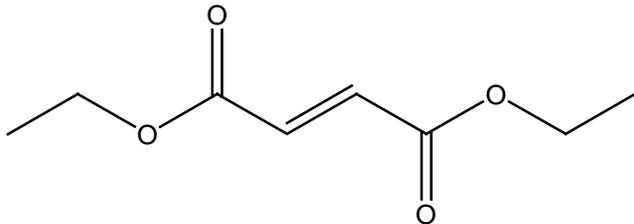
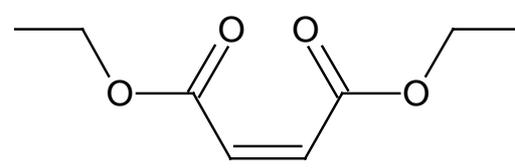
Für die kombinatorische Elektrohydrodimerisierung von elektronenarmen Alkenen wurden 13 Edukte ausgewählt, welche eine Doppelbindung mit elektronenziehenden Substituenten unterschiedlicher Art, Größe und Anzahl aufweisen (Tab. 3.1), um deren Einfluss auf den Ablauf der Elektrolyse zu untersuchen.

Tabelle 3.1: Namen und Strukturformeln der eingesetzten Edukte

 Acrylnitril <b>8</b>	 Styrol <b>9</b>
 9-Benzylidenfluoren <b>10</b>	 Benzalaceton <b>11</b> (E-4-Phenyl-3-buten-2-on)
 3-Buten-2-on <b>12</b>	 Acrylsäuremethylester <b>13</b>
 Acrylsäureethylester <b>14</b>	 E-Crotonsäuremethylester <b>15</b>

(Fortsetzung auf S. 14)

Tabelle 3.1: (Fortsetzung)

 <p>E-2-Methyl-2-pentensäuremethylester <b>16</b></p>	 <p>E-Zimtsäuremethylester <b>17</b></p>
 <p>Fumarsäuredimethylester <b>18</b></p>	 <p>Fumarsäurediethylester <b>19</b></p>
 <p>Maleinsäurediethylester <b>20</b></p>	

Dafür sollen diese Edukte zunächst mittels Cyclovoltammetrie,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC-MS näher untersucht werden. Dies erlaubt einerseits Aufschluss über wichtige Eigenschaften wie Reduktionspeakpotentiale und erleichtert andererseits die spätere Identifizierung eventuell noch vorhandener Edukte unter den Elektrolyseprodukten.

### 3.3 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Reduktionseigenschaften der Alkene 8-20

Um das elektrochemische Verhalten der eingesetzten Edukte (Tab. 3.1) zu untersuchen, wurden von diesen Cyclovoltammogramme im reduktiven Potentialbereich aufgenommen. Die Lage des Reduktionspeaks gibt dabei das Potential an, bei dem das jeweilige Edukt reduziert wird. Die Kenntnis dieses Reduktionspeakpotentials ist für die Wahl des angelegten Potentials bei den später durchgeführten Elektrolysen von Bedeutung.

### 3.3.1 Das Potentialfenster

Bevor eine Substanz cyclovoltammetrisch charakterisiert werden kann, muss der dazu verwendete Grundelektrolyt (Lösungsmittel + Leitsalz) auf seine elektrochemische Reinheit hin untersucht werden. Man ermittelt das sogenannte Potentialfenster. Das ist der Potentialbereich, in dem keine nennenswerten Ströme im Cyclovoltammogramm des Grundelektrolyten auftreten. Nur in diesem Bereich macht die Aufzeichnung einer Strom/Spannungs-Kurve der zu untersuchenden Substanz Sinn.

Abbildung 3.1(a) zeigt die Grundstromkurve des  $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M } (\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$ -Elektrolyten in dem für die Untersuchungen von Reduktionseigenschaften der Edukte interessanten negativen Potentialbereich. Bis zu einem Potential von ca.  $-3000 \text{ mV}$  tritt kein nennenswerter Strom auf. In diesem Bereich können also im Grundelektrolyten gelöste Substanzen auf ihre Redox-Eigenschaften untersucht werden. Bei noch negativeren Potentialen steigt der Strom schließlich stark an, da an der Elektrode ein Potential erreicht ist, bei dem der Grundelektrolyt zersetzt wird. Die in Abbildung 3.1(a) auftretenden Re-Oxidationspeaks bei  $-1250 \text{ mV}$  und  $-500 \text{ mV}$  resultieren dabei aus Spezies, die aus dem Elektrolyten bei Potentialen kleiner  $-2840 \text{ mV}$  gebildet werden. Wie man Abbildung 3.1(b) entnehmen kann, treten sie nicht auf, wenn der Spannungsvorschub schon bei weniger negativen Potentialen, hier  $-2840 \text{ mV}$ , umgekehrt wird.

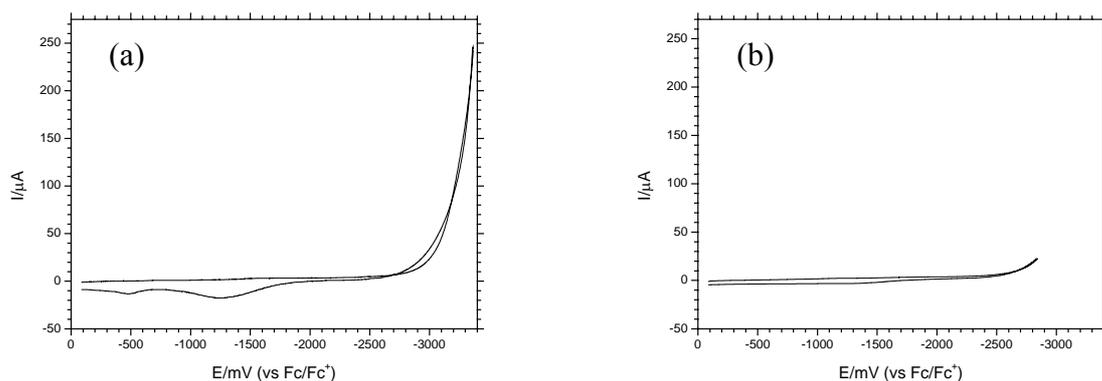


Abb. 3.1: Grundstromkurve des  $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M } (\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$ -Elektrolyten im negativen Potentialbereich bis  $-3366 \text{ mV}$  (a) bzw. bis  $-2840 \text{ mV}$  (b);  $3\text{mm}$ -Scheibenarbeits Elektrode,  $v = 200 \text{ mV/s}$ .

### 3.3.2 Cyclovoltammogramme der Edukte

Von allen Edukten wurden Strom/Spannungskurven im  $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M } (\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$ -Elektrolyten bei verschiedenen Eduktkonzentrationen aufgenommen. Da die Intensität eines Peaks von der Konzentration der dabei umgesetzten Spezies im Elektrolyten abhängt, können die Peaks, welche aus der zu untersuchenden Substanz resultieren, dieser eindeutig zugeordnet werden. Abbildung 3.2 zeigt die Cyclovoltammogramme von Acrylnitril bei den Konzentrationen 1 mM, 5 mM bzw. 10 mM und einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von  $v = 200 \text{ mV/s}$ . Die Kurven unterscheiden sich nur in der Intensität des Peaks bei  $-2900 \text{ mV}$ . Dieser tritt im Fall von  $c = 1 \text{ mM}$  nur als Schulter des ansteigenden Grundstromes auf. Die kleinen Re-Oxidationssignale zwischen  $-2000 \text{ mV}$  und  $0 \text{ mV}$  haben bei den drei verschiedenen Substrat-Konzentrationen gleichbleibende Intensitäten, sind also Reaktionen von Reduktionsprodukten des Grundelektrolyten und nicht des Substrates zuzuordnen.

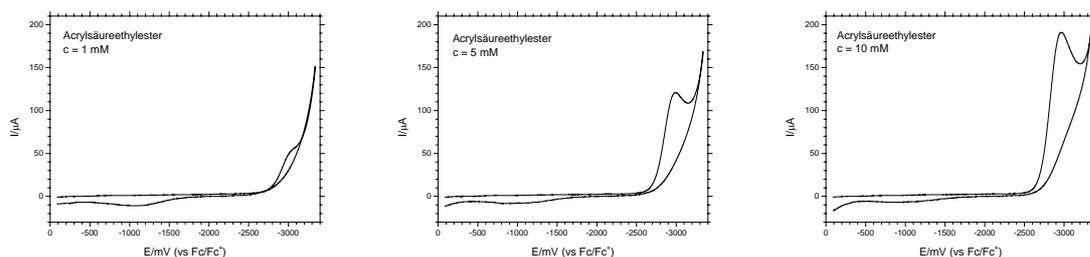


Abb. 3.2: Cyclovoltammogramme verschiedener Konzentrationen von Acrylsäureethylester;  $\text{CH}_3\text{CN} / 0.1 \text{ M } (\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$ -Elektrolyt, 3mm-Scheibenarbeits Elektrode,  $v = 200 \text{ mV/s}$ .

Abbildung 3.3 zeigt die Strom/Spannungskurven der 13 Edukte für eine jeweils genügend hohe Konzentration, um ein akzeptables Verhältnis von Substrat-Peakstrom/Grundstrom zu erhalten. Die Kurven weisen entweder keine (z.B. Fumarsäurediethylester) oder nur sehr kleine (z.B. Benzalaceton) Re-Oxidationpeaks auf. Dies bedeutet, dass die primären Reduktionsprodukte im Verhältnis zur Zeitskala der Cyclovoltammetrie schnell in einer chemischen Folgereaktion zu Produkten abreagieren, welche im untersuchten Potentialbereich an der Elektrode nicht mehr oxidiert werden. Die Reduktion ist also ein irreversibler Prozess [12].

Die Potentialwerte der für diese Arbeit interessanten Reduktionspeaks sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Bei den mit \* versehenen Werten ist das Reduktionspeakpotential negativer als  $-3000 \text{ mV}$  und aufgrund des stark anwachsenden Grundstromes nur schwer aus

den abgebildeten Cyclovoltammogrammen zu bestimmen. Diese Potentiale wurden daher aus grundstromkorrigierten Kurven ermittelt.

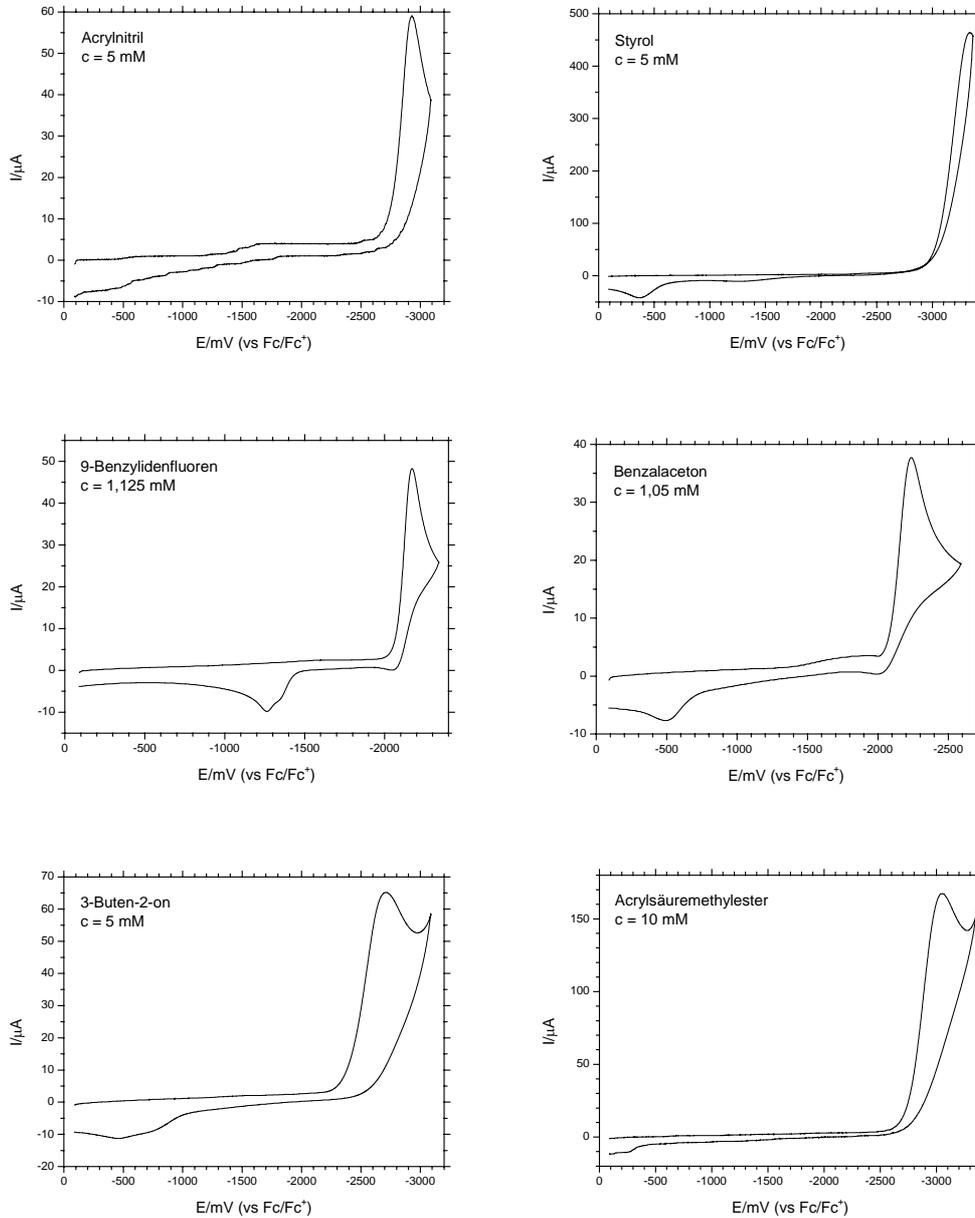


Abb. 3.3: Cyclovoltammogramme der Edukte im reduktiven Bereich; CH<sub>3</sub>CN / 0.1 M (n-Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-Elektrolyt, 3mm-Scheibenarbeitslektrode,  $\nu = 200$  mV/s. (Fortsetzung auf S. 18)

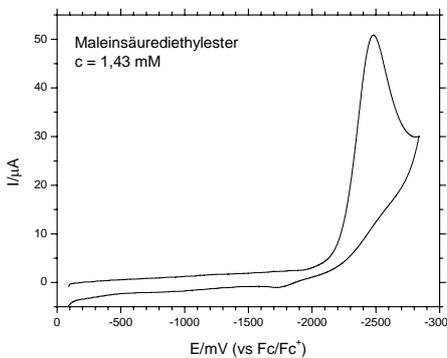
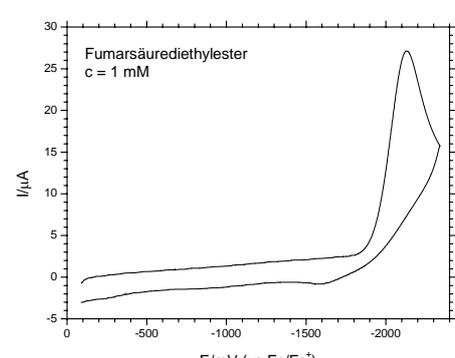
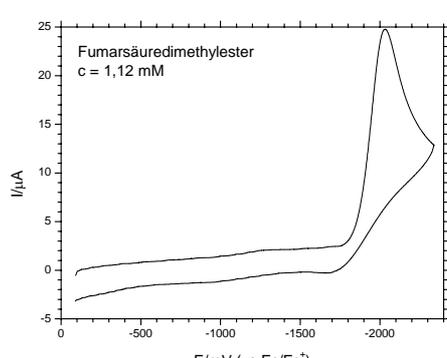
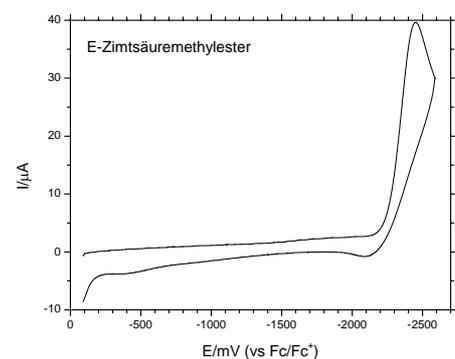
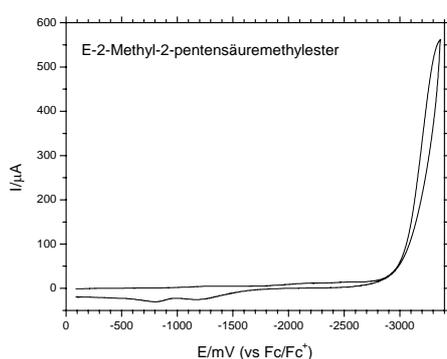
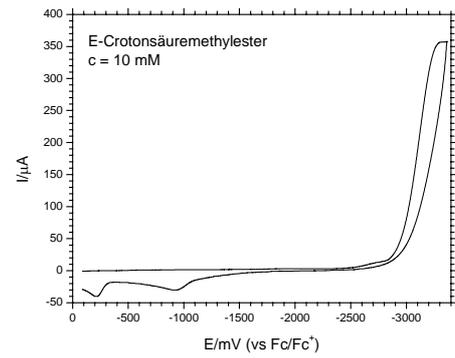
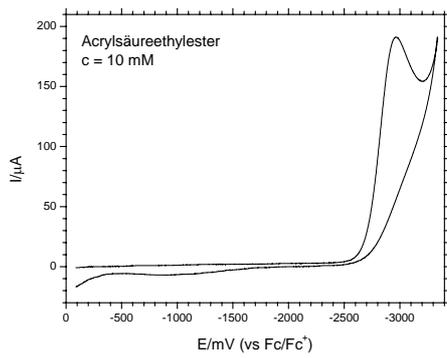


Abb. 3.3: (Fortsetzung)

Tabelle 3.2: Reduktionspeakpotentiale der Edukte (vs Fc/Fc<sup>+</sup>)

Acrylnitril	-2928 mV	Styrol	-3336 mV *
9-Benzylidenfluoren	-2172 mV	Benzalaceton	-2237 mV
3-Buten-2-on	-2721 mV	Acrylsäuremethylester	-3050 mV
Acrylsäureethylester	-2967 mV	E-Crotonsäuremethylester	-3239 mV *
E-2-Methyl-2-pentensäuredimethylester	-3333 mV *	E-Zimtsäuremethylester	-2451 mV
Fumarsäuredimethylester	-2033 mV	Fumarsäurediethylester	-2131 mV
Maleinsäurediethylester	-2481 mV		

Die Lage der Reduktionspeakpotentiale hängt von der Stärke des elektronenziehenden Charakters der Substituenten am Alken ab. Dieser kann durch Hammett-Konstanten charakterisiert werden. Hierzu soll ein Beispiel ausgehend von Acrylsäuremethylester (-3050 mV) diskutiert werden: Ist an der Doppelbindung des Alkens ein zweiter elektronenziehender Substituent wie z.B. eine weitere Estergruppe (Hammett-Konstanten:  $\sigma_{\text{induktiv}} = 0,3$ ,  $\sigma_{\text{mesomer}} = 0,06$  [13]) bei Fumarsäuredimethylester (-2033 mV) vorhanden, so liegt das Reduktionspeakpotential bei positiveren Werten. Kommt hingegen ein elektronenschiebender Substituenten wie z.B. eine Methylgruppe (Hammett-Konstanten:  $\sigma_{\text{induktiv}} = -0,01$ ,  $\sigma_{\text{mesomer}} = -0,13$  [13]) bei E-Crotonsäuremethylester (-3239 mV) hinzu, so verschiebt sich das Reduktionspeakpotential zu negativeren Werten.

Ebenso spielen sterische Effekte eine Rolle. Ein Beispiel hierfür sind die Diastereomere Maleinsäurediethylester (-2481 mV) und Fumarsäurediethylester (-2131 mV), welche dieselben Substituenten an der Doppelbindung haben und sich nur in ihrer Stereochemie unterscheiden. Dennoch tritt ein erheblicher Unterschied beim Reduktionspeakpotential auf. Neben der Thermodynamik hat auch die Kinetik der z.T. komplexen Prozesse an der Elektrode Einfluss auf die Lage der Reduktionspeakpotentiale, so dass diese mit induktiven, mesomeren und sterischen Effekten allein nicht immer erschöpfend diskutiert werden kann.

### 3.4 <sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie der Edukte

Die wohl beste und deshalb auch am häufigsten angewandte Analysemethode zur strukturellen Charakterisierung von organischen Substanzen ist die <sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie. Aus diesem Grund wurden von den 13 Edukten aus Tabelle 3.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in deuteriertem Acetonitril an einem 600 MHz-Gerät aufgenommen. Die Spektren

sind im Anhang abgebildet. Da die zeitliche Beschränkung dieser Arbeit eine Untersuchung der Elektrolyseprodukte mittels HPLC-NMR nicht zuließ, sind die Aufnahmen der Edukte vor allem als Grundlage für nachfolgende Projekte von Interesse.

### **3.5 GC-MS-Untersuchung der Edukte**

Die Auftrennung und Charakterisierung der Produktgemische der Elektrolysen erfolgte in dieser Arbeit mittels GC-MS-Analyse. Deshalb wurden unter den gleichen Bedingungen wie später bei der Analyse der Elektrolysegemische alle Edukte mit Hilfe der GC-MS-Kopplungstechnik untersucht, um ihre Retentionszeit zu ermitteln und die Reinheit der Substanzen zu prüfen. Damit können die Elektrolysegemische einfach und zuverlässig auf eventuell noch vorhandene Edukte untersucht werden. Fünf der 13 Edukte sind so flüchtig, dass sie die Säule zusammen mit dem verwendeten Lösungsmittel (Hexan) passierten und damit nicht detektiert werden konnten. Von den restlichen acht sind die Gaschromatogramme im Anhang abgebildet. Die zugehörigen Massenspektren sind mit den üblichen Fragmentierungen zu erklären [14].

### **3.6 Elektrolysen**

In diesem Teil der Arbeit soll nun auf die durchgeführten Elektrolysen eingegangen werden. Alle angegebenen Potentiale beziehen sich auf den externen Standard Ferrocen/Ferrocinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) (s. Abschnitt 5.2.5). Da sich das experimentelle Vorgehen sowie die Interpretation der Analysen bei den einzelnen Elektrolysen wiederholen, soll das Vorgehen zunächst für das Beispiel der Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2240 mV genauer diskutiert werden.

## 3.6.1 Elektrolyse 1: Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2240 mV

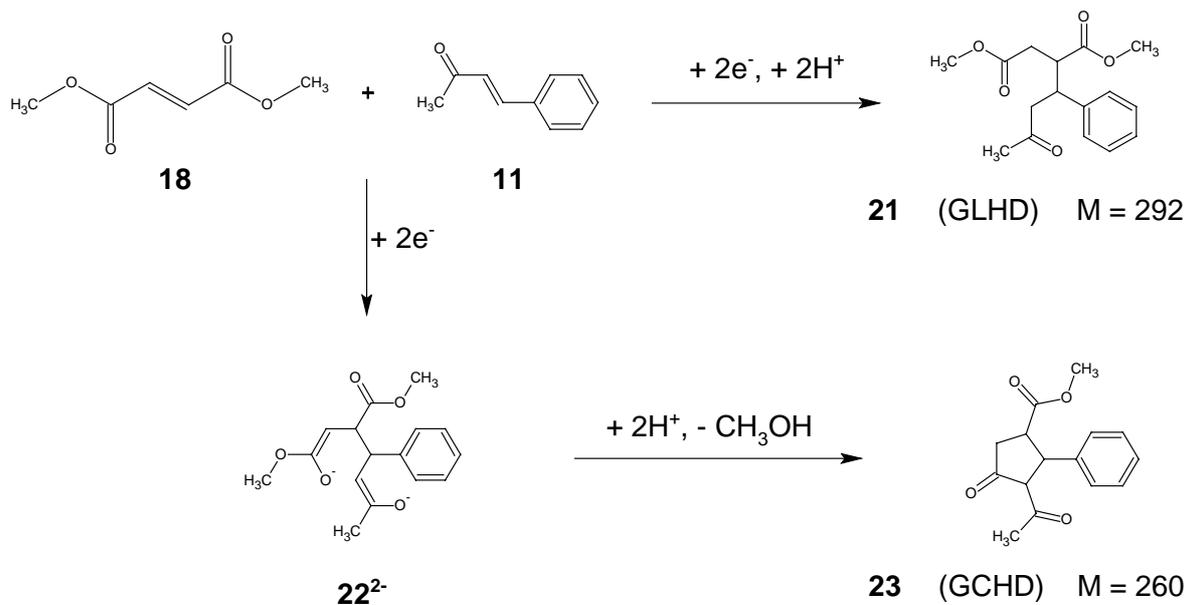
In diesem ersten Experiment wurden zwei Edukte mit einer nach Literaturangaben [7, 8] moderaten Reduktionspeakpotentialdifferenz von ca. 200 mV ausgewählt, um ein gemischtes Hydrodimer zu erhalten. Es wurde auch darauf geachtet, dass die Edukte nicht zu negative Reduktionspeakpotentiale aufweisen, so dass sie bei Potentialen reduziert werden können, bei denen der Grundelektrolyt möglichst nicht umgesetzt wird. Das angelegte Potential wurde so gewählt, dass an der Elektrode beide Edukte reduziert werden.

### 3.6.1.1 Mögliche Reaktionswege

Die in Abschnitt 3.1 diskutierten allgemeinen Reaktionsmechanismen sollen an dieser Stelle am Beispiel der Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton konkretisiert werden, um eine Liste möglicher und erwarteter Produkte zu erhalten. In den Massenspektren der GC-MS-Analyse kann anschließend gezielt nach den für diese Verbindungen erwarteten Fragmentierungsmustern gesucht werden.

In Schema 3.5 sind Reaktionswege zu gemischten Hydrodimeren zu sehen. Es ist sowohl eine lineare Verbindung der beiden Monomere **18** und **11** zu **21**, als auch eine zyklische Verbindung unter Abspaltung von Methanol möglich (**23**). Bei letzterem Produkt sind durch cis- bzw. trans-Stellung der Reste am Fünfring zahlreiche Stereoisomere denkbar.

Die Bildung der neuen C-C-Bindung findet, wie in Schema 3.5 gezeigt, meist an den  $\beta$ -Positionen statt, ist aber auch am Carbonylkohlenstoffatom oder an der  $\alpha$ -Position möglich [9]. Die zweite neue C-C-Bindung im zyklischen Produkt **23** bildet sich zwischen dem  $\alpha$ -C-Atom des einen Eduktes und dem Carbonylkohlenstoffatom des anderen aus. Ein negativiertes  $\alpha$ -C-Atom in **22<sup>2-</sup>** greift dabei das Carbonylkohlenstoffatom des anderen Eduktes nukleophil an, wobei von diesem Methanol abgespalten wird ( $S_N$ -Reaktion).

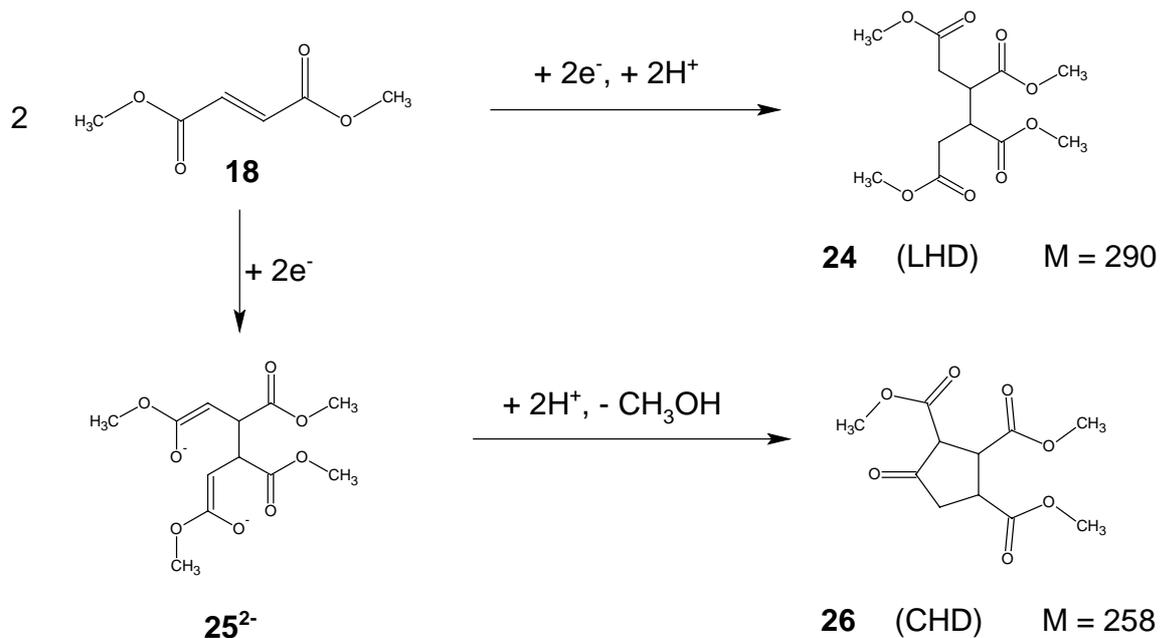


Schema 3.5: Bildung des gemischten linearen Hydrodimers (GLHD) und des gemischten cyclischen Hydrodimers (GCHD) aus Fumarsäuredimethylester und Benzalacetone.

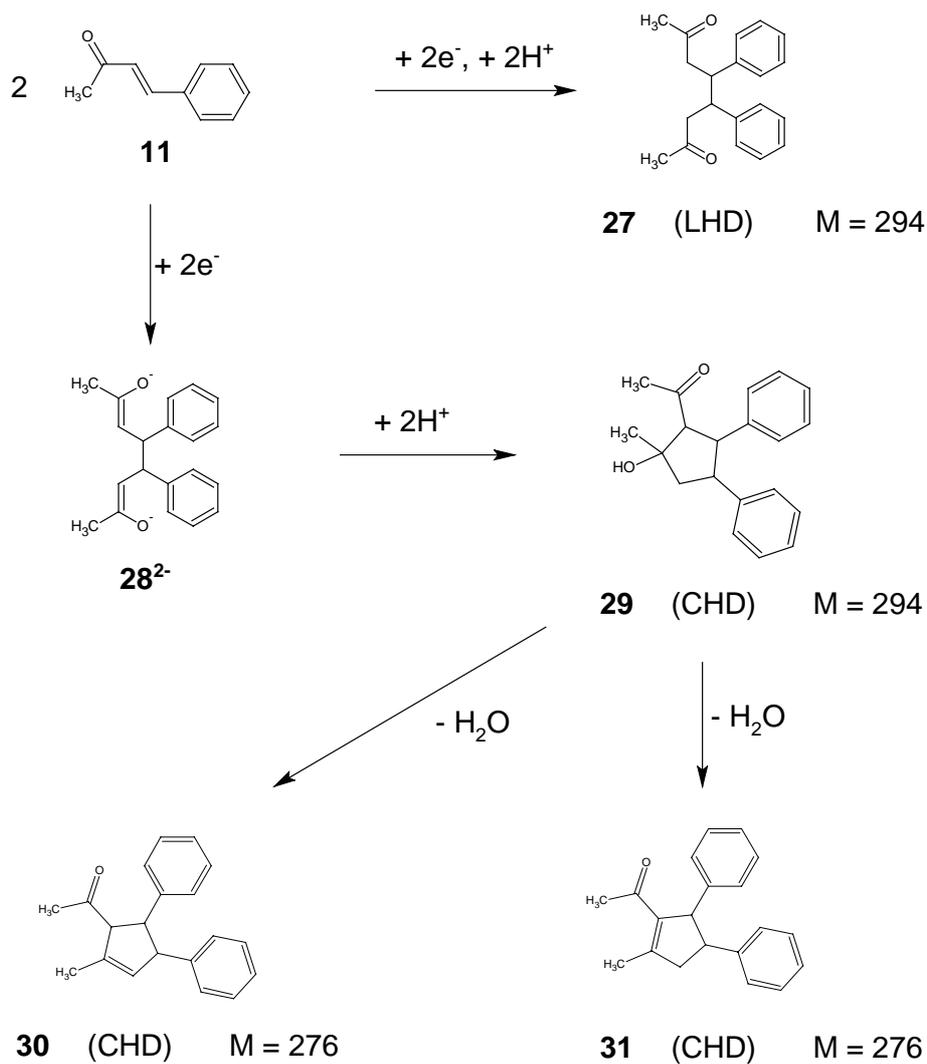
Schema 3.6 und 3.7 zeigen die Mechanismen der Bildung der (symmetrischen) Hydrodimere von **18** bzw. **11**. Auch hier sind lineare und zyklische Dimere, Reaktionswege ohne und mit Abspaltung kleiner Moleküle sowie zahlreiche Stereoisomere denkbar.

Die Reaktion von **25<sup>2-</sup>** zu **26** verläuft analog dem oben beschriebenen Ringschluss von **22<sup>2-</sup>** zu **23**.

Der Ringschluss von **28<sup>2-</sup>** zu **29** erfolgt dabei wieder durch einen nukleophilen Angriff eines  $\alpha$ -C-Atoms auf das Carbonylkohlenstoffatom des anderen Eduktmoleküls unter Verlust der Doppelbindung und Ausbildung einer Hydroxylgruppe an diesem. **29** kann schließlich unter Eliminierung von Wasser zu **30** oder **31** weiterreagieren.



Schema 3.6: Bildung eines linearen Hydrodimers (LHD) und eines Cyclohydrodimers (CHD) aus Fumarsäuredimethylester.



Schema 3.7: Bildung eines linearen Hydrodimers (LHD) und dreier Cyclohydrodimere (CHD) aus Benzalacetone.

### 3.6.1.2 Diskussion der Elektrolysedaten und GC-MS-Spektren

Die Elektrolyse wurde auf die unter Abschnitt 5.5 beschriebene Weise durchgeführt. Den Strom/Zeit-Verlauf während der Elektrolyse zeigt Abbildung 3.4(a). Der zu Beginn große Strom resultiert aus der Reduktion der noch in großer Konzentration vorhandenen Edukte. Er hat zur Folge, dass pro Zeiteinheit viele Eduktmoleküle umgesetzt werden, wodurch deren Konzentration und damit auch der Strom schnell abnimmt. Es resultiert ein exponentieller Abfall der Strom/Zeit-Kurve. Durch stetige geringfügige Zersetzung des Grundelektrolyten während der Elektrolyse sinkt der Strom jedoch nicht auf Null ab, sondern bleibt auf einem kleinen konstanten Wert, dem Grundstrom. Die Elektrolyse wurde nach einer Stunde beendet, da der Strom nicht mehr merklich abnahm und man daher von einer vollständigen Umsetzung der Edukte ausgehen konnte.

Die während der gesamten Elektrolyse geflossene Ladung  $Q_{\text{ges}} = 19,5 \text{ C}$  lässt sich aus der Ladungs/Zeit-Kurve (Abb. 3.4(b)) ablesen. Darin ist auch die Ladungsmenge enthalten, die dem Grundstrom zuzuschreiben ist und nicht zur Umsetzung von Eduktmolekülen führte. Deshalb berechnet man die grundstromkorrigierte Nettoladungsmenge durch  $Q_{\text{net}} = Q_{\text{ges}} - Q_{\text{Grundstrom}}$ , wobei  $Q_{\text{Grundstrom}} = \text{Grundstrom} * \text{Elektrolysezeit}$ . Sie beträgt hier  $Q_{\text{net}} = 15,9 \text{ C}$ .

Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  nötig.

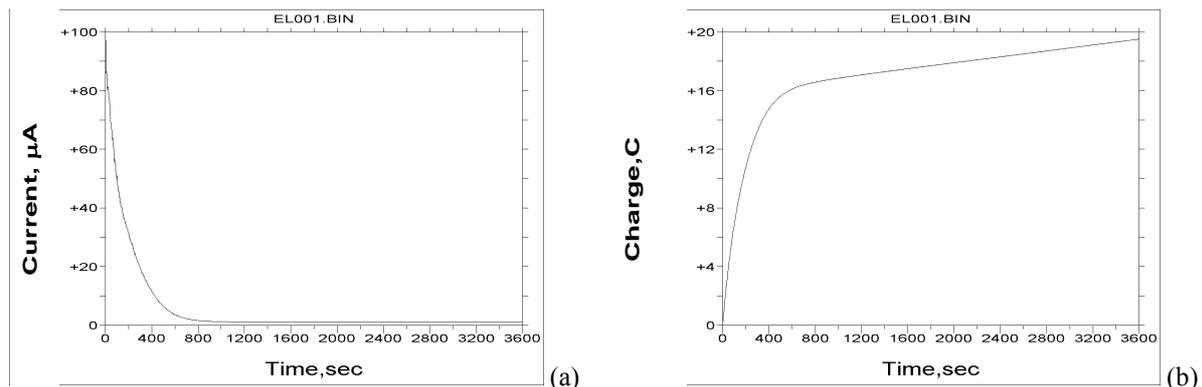


Abb. 3.4: Strom/Zeit-Kurve der Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2240 mV.

Unmittelbar vor und nach der Elektrolyse wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen (Abb. 3.5), um einerseits die Reduktionspeakpotentiale der Edukte unter den Bedingungen in der Elektrolysezelle zu bestimmen und andererseits eine Kontrolle zu haben, inwieweit die Edukte umgesetzt wurden. Die vor der Elektrolyse aufgenommene, durchgezogene

Strom/Spannungs-Kurve zeigt 2 Peaks bei -1994 mV und -2200 mV, die den Reduktionspeakpotentialen von Fumarsäuredimethylester und Benzalaceton entsprechen. In der gestrichelten, nach der Elektrolyse aufgenommenen Kurve sind bei diesen Potentialen keine Peaks mehr zu erkennen, was auf eine vollständige Umsetzung der beiden Edukte schließen lässt. Da aber die Nettoladungsmenge  $Q_{\text{net}} = 15,9 \text{ C}$  kleiner als die für eine vollständige Hydrodimerisierung notwendige Ladungsmenge  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  ist, müssen auch Reaktionen stattgefunden haben, welche weniger als 1 F benötigen, wie z.B. die in Schema 3.4 diskutierten. Die entstehenden hypothetischen Polymere sind im Gaschromatogramm jedoch nicht nachzuweisen, da ihre Retentionszeit aufgrund ihrer großen Molekülmasse vermutlich außerhalb des registrierten Bereichs liegt.

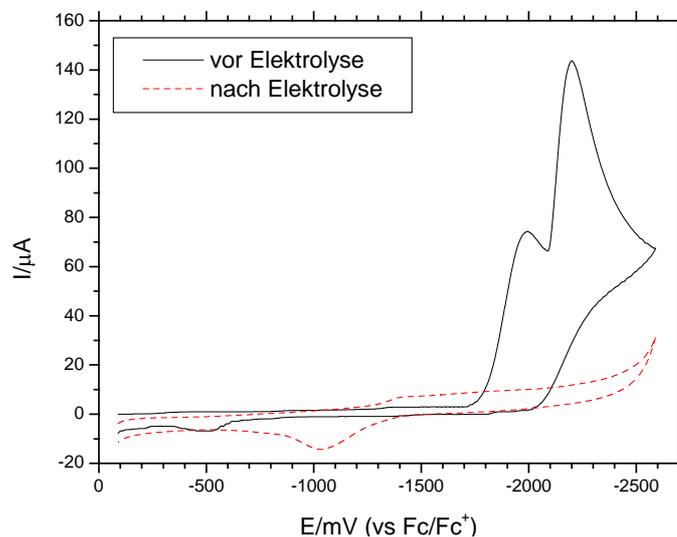


Abb. 3.5: Cyclovoltammogramme der Elektrolytlösung vor und nach der Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2240 mV.

Das bei der Elektrolyse entstandene Produktgemisch wurde mittels GC-MS analysiert. Eine direkte Untersuchung des Elektrolyten ist aufgrund des Leitsalzes nicht möglich, da es einmal in die Kapillarsäule eingebracht nicht mehr eluiert werden könnte, und diese dadurch unbrauchbar machen würde. Daher wurden die Elektrolysenprodukte mit Hexan extrahiert, in welchem sich das Leitsalz nicht löst, und der Hexanextrakt untersucht.

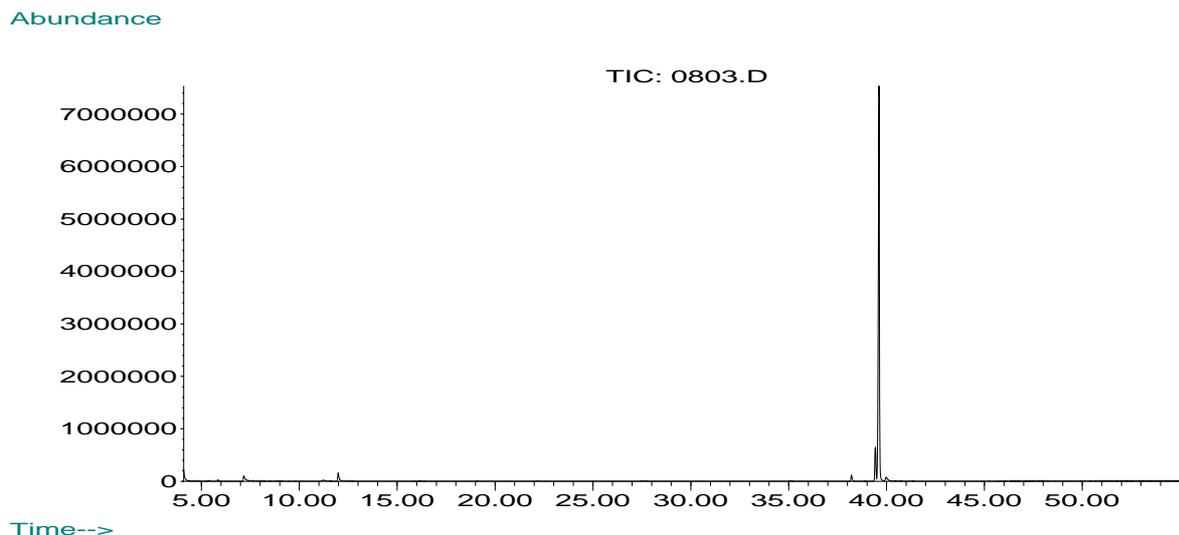


Abb. 3.6: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2240 mV.

Abbildung 3.6 zeigt das Gaschromatogramm des Hexanextraktes. Die Intensität der Peaks lässt dabei Rückschlüsse auf die Konzentration des entsprechenden Stoffes in der Hexanlösung zu, nicht aber auf deren Konzentration im Elektrolyt. Die Konzentrationsverhältnisse im Hexanextrakt hängen nämlich nicht nur von den Konzentrationsverhältnissen im Elektrolyt ab, sondern auch von der Löslichkeit der einzelnen Stoffe in Hexan.

Durch das an den Gaschromatographen gekoppelte Massenspektrometer können die aus der Säule austretenden Stoffe charakterisiert werden. Allerdings stellt die Massenspektrometrie nur beschränkte Informationen zur Verfügung, so dass sich die Interpretation der Massenspektren schwierig gestaltet und die Zuordnung zu einer bestimmten Verbindung immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Die Retentionszeiten der Peaks im Gaschromatogramm und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Die vier Peaks zwischen 38 min und 40 min haben alle bei  $\frac{m}{z} = 276$  das Signal höchster

Masse (Abb. 3.7 – 3.10). Ebenso treten in allen vier Massenspektren die beiden Massenpaare

$\frac{m}{z} = 91$  ( $C_7H_7^+$ ) und  $\frac{m}{z} = 65$  ( $C_5H_5^+$ ) sowie  $\frac{m}{z} = 77$  ( $C_6H_6^+$ ) und  $\frac{m}{z} = 51$  ( $C_4H_4^+$ ) auf – ein

Hinweis auf Phenylgruppen. Dies lässt zunächst vermuten, dass es sich dabei um Isomere von **30** bzw. **31** handelt.

Tabelle 3.3: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.6) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

t / min	Zuordnung
4,069	2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (Trimer von Acetonitril; aus dem Lösungsmittel) *
5,857	Dekan (Verunreinigung des Hexans) *
7,163	2-Ethyl-1-hexanol (Verunreinigung des Hexans) *
11,989	Tributylamin (aus Leitsalz entstanden) *
38,205	Isomer eines Cyclohydrodimers von Benzalacetone
39,426	Isomer des Cyclohydrodimers <b>31</b> von Benzalacetone
39,614	Isomer des Cyclohydrodimers <b>31</b> von Benzalacetone
39,982	Isomer des Cyclohydrodimers <b>29</b> von Benzalacetone

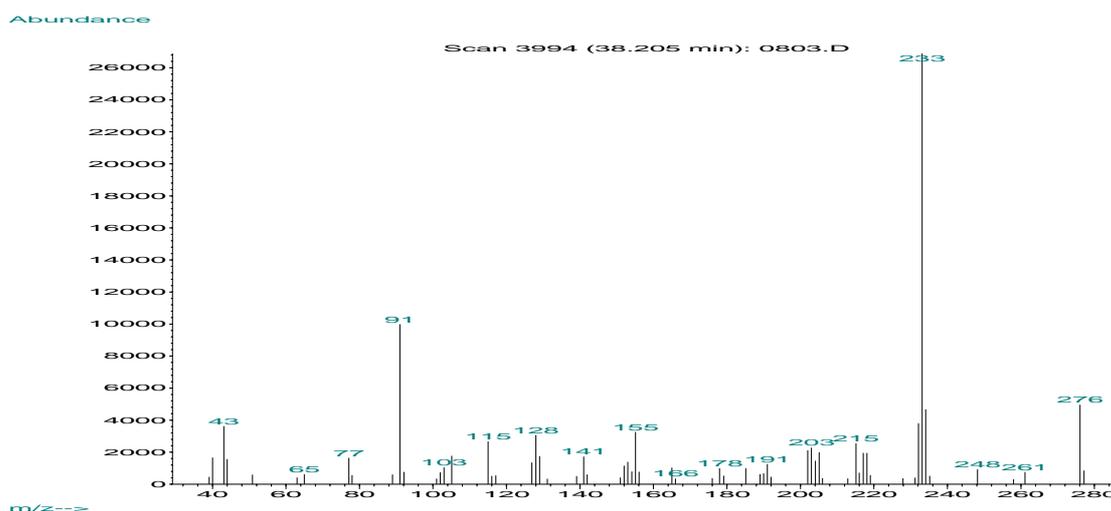


Abb. 3.7: Massenspektrum zu Peak bei 38,205 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 1.

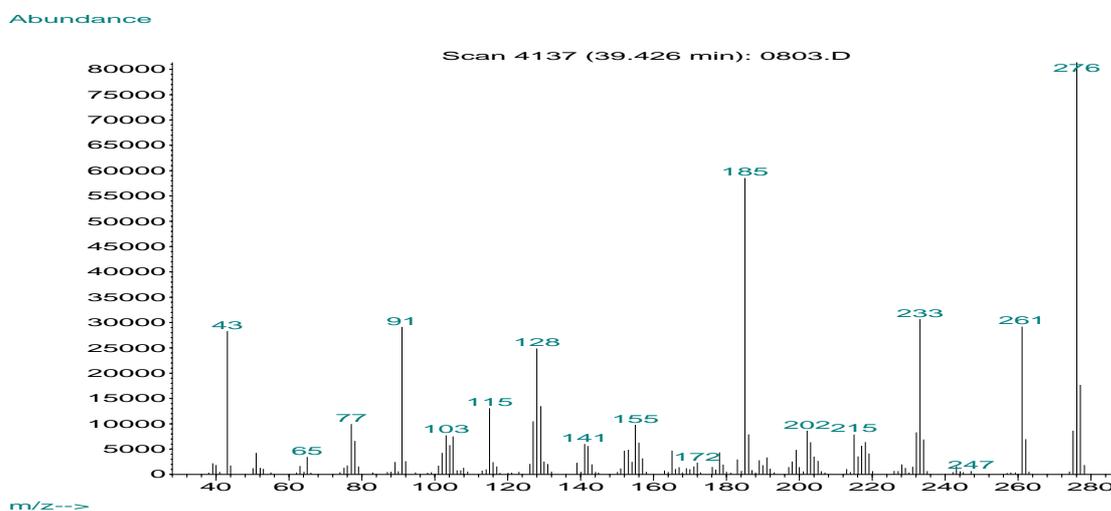


Abb. 3.8: Massenspektrum zu Peak bei 39,426 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 1.

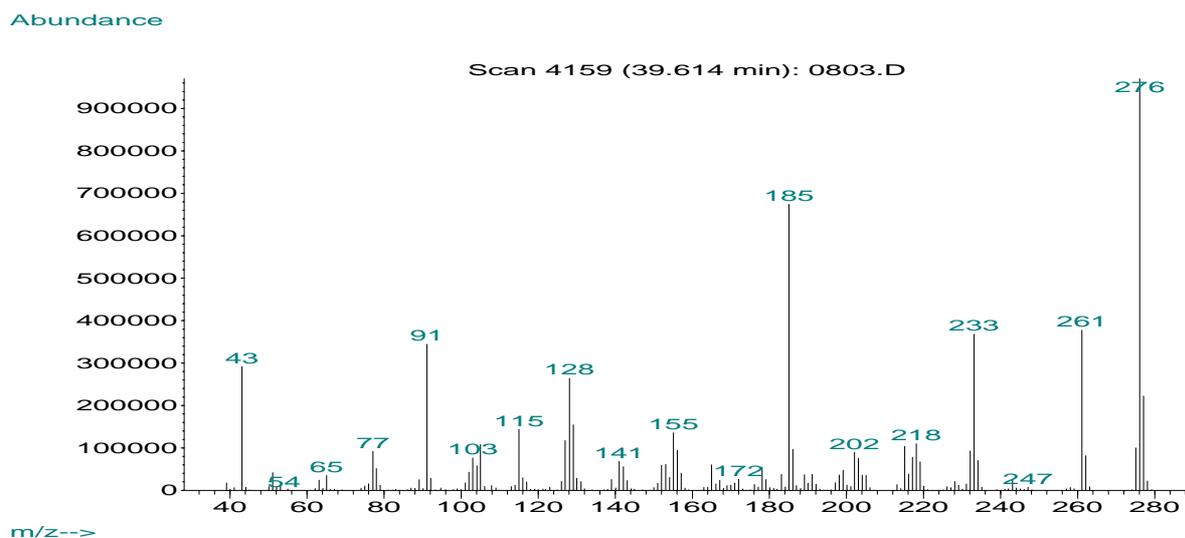


Abb. 3.9: Massenspektrum zu Peak bei 39,614 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 1.

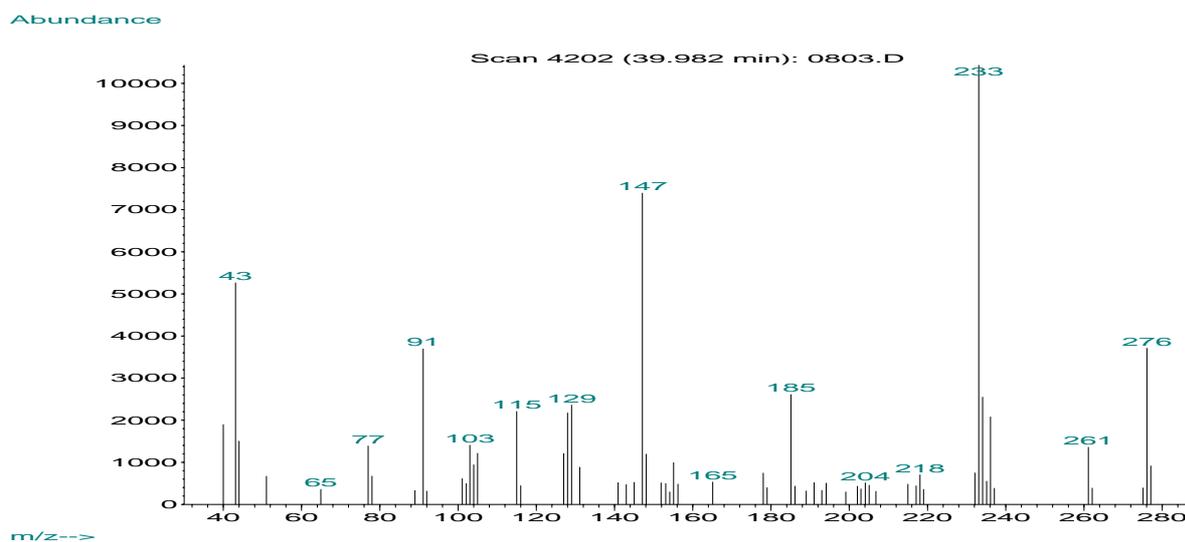
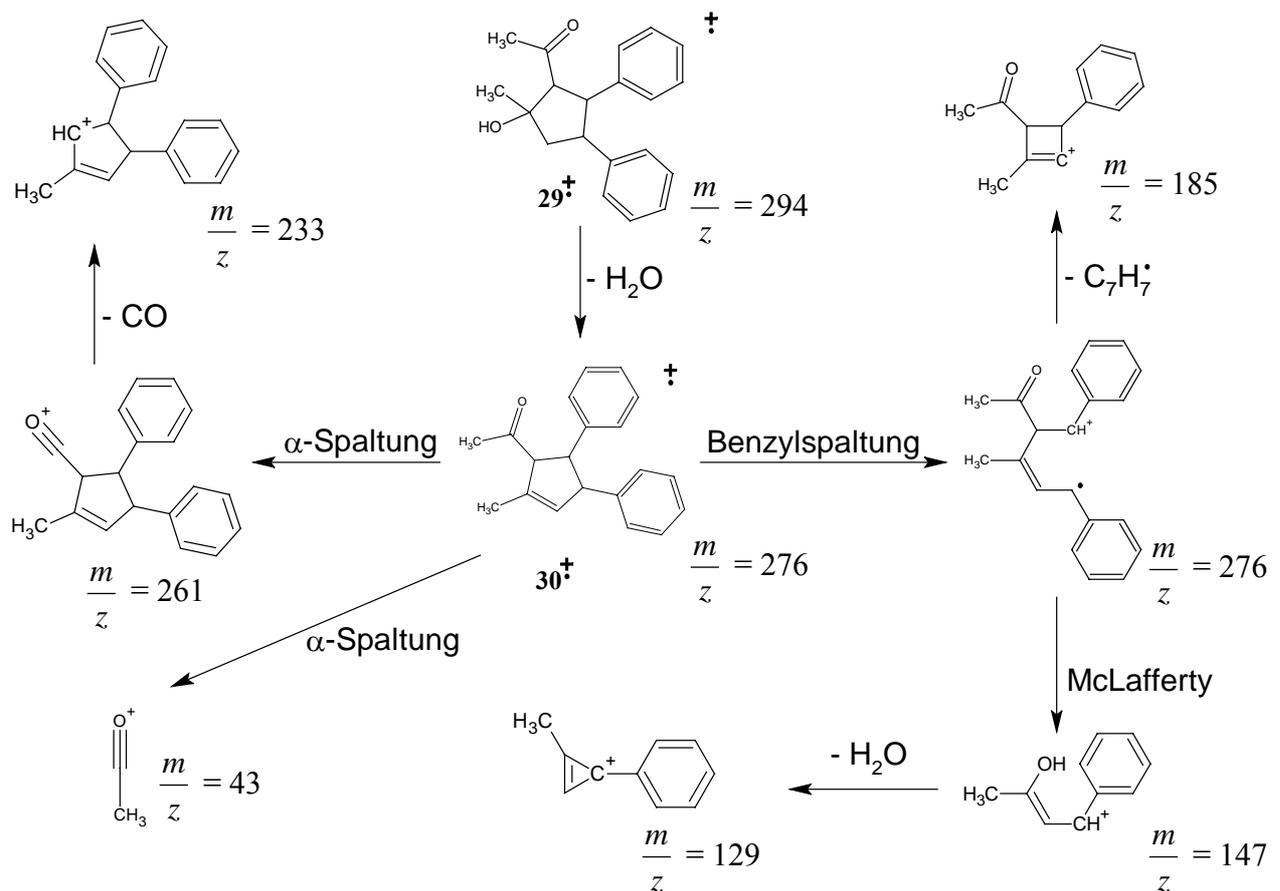


Abb. 3.10: Massenspektrum zu Peak bei 39,982 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 1.

Ein Vergleich mit den GC-MS-Daten der Elektrolysen 2 (s. Abschnitt 3.6.2) und 9 (s. Abschnitt 3.6.9) zeigt, dass dem Peak bei 39,426 min in Elektrolyse 1 und dem Peak bei 40,085 min in Elektrolyse 9 dasselbe Produkt zugrunde liegt. Ebenso verhält es sich mit dem Peak bei 39,614 min in Elektrolyse 1, dem Peak bei 39,594 min in Elektrolyse 2 und dem Peak bei 40,503 min in Elektrolyse 9 sowie mit dem Peak bei 39,982 min in Elektrolyse 1 und dem Peak bei 39,944 min in Elektrolyse 2. Dieser Vergleich mit den GC-MS-Daten der anderen durchgeführten Elektrolysen ist sehr aufschlussreich. Zum einen kann bei den Peaks, die auch in Elektrolyse 9 auftreten, ausgeschlossen werden, dass Fumarsäuredimethylester an der Bildung der zugehörigen Produkte beteiligt war. Zum anderen kann durch Vergleich der MS-Spektren des sehr kleinen Peaks bei 39,982 min in Elektrolyse 1 und des sehr großen

Peaks bei 39,944 min in Elektrolyse 2 gefolgert werden, dass beiden Peaks dasselbe Produkt zugrunde liegen muss. Denn die Massenpeaks und ihre relativen Intensitäten in den zugehörigen MS-Spektren sind nahezu identisch. Einzige Ausnahme ist das Signal  $\frac{m}{z} = 294$ , welches im Massenspektrum des Peaks bei 39.944 min in Elektrolyse 2 mit einer Intensität von 1,3% des Basispeaks auftritt, im Massenspektrum des Peaks bei 39,982 min in Elektrolyse 1 aber fehlt. Dieses Fehlen könnte an der kleinen Intensität des zugrundeliegenden GC-Peaks liegen.

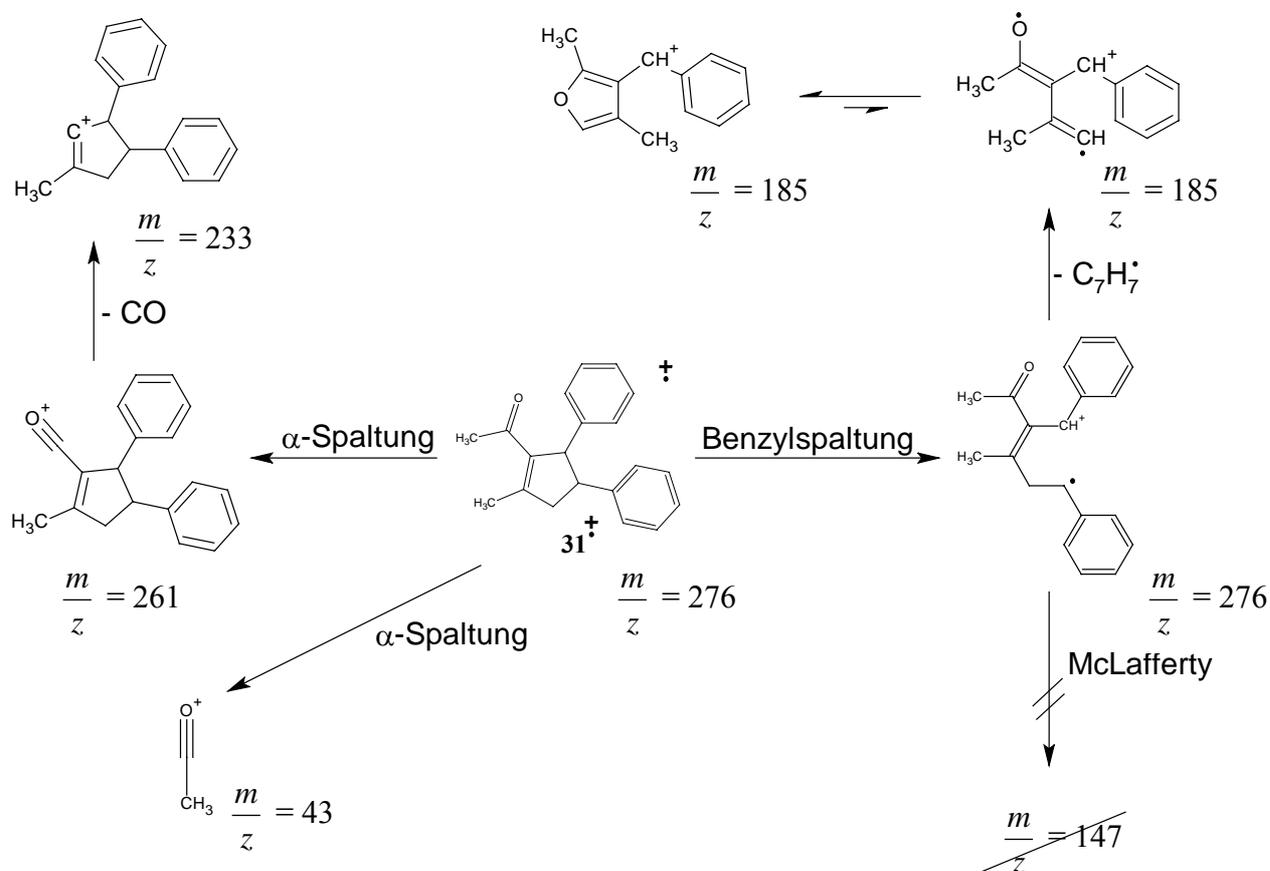
Die im Massenspektrum des Peaks bei 39,982 min auftretenden Massen (zusammen mit dem nicht vorhandenen Molekülionenpeak  $\frac{m}{z} = 294$ ) deuten auf die Verbindung **29** hin, deren Hauptfragmentierungen in Schema 3.8 gezeigt sind.



Schema 3.8: Hauptfragmentierungen von **29**.

Die in den Massenspektren der Peaks bei 39,614 min (Abb. 3.9) und 39,424 min (Abb. 3.10) auftretenden Massen sind in ihren Intensitäten nahezu identisch. Es handelt sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Stereoisomere. Die Masse 147 tritt hier im Gegensatz zum Massenspektrum des Peaks bei 39,982 min nicht auf. Mit der Annahme, dass es sich um

Stereoisomere der Verbindung **31** handelt, lassen sich all diese Daten in Einklang bringen (s. Schema 3.9).



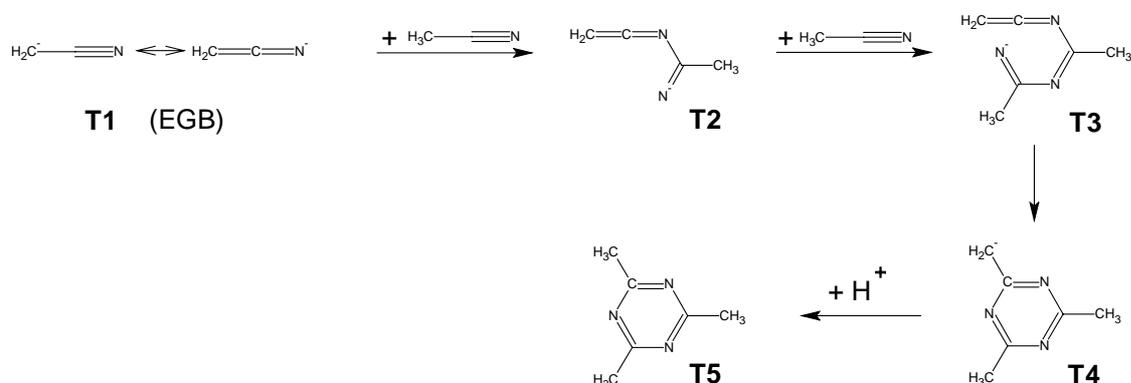
Schema 3.9: Hauptfragmentierungen von **31**.

Auch die im Massenspektrum des Peaks bei 38,205 min (Abb. 3.7) auftretenden Massen deuten auf ein Stereoisomer von **29**, **30** oder **31** hin.

Die Entstehung von Tributylamin ist durch Hofmann-Eliminierung aus dem Leitsalz Tetra(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphat in Gegenwart einer Base zu erklären. Bei dem angelegten Potential kann an der Kathode über anionische Intermediate aus dem Lösungsmittel Acetonitril die Base  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  entstehen („electrogenerated base“ (EGB) [15], [9, S. 803]). Tributylamin wurde außerdem noch in den Gaschromatogrammen der Elektrolysen 2, 4, 9 und 10 detektiert.

Die Bildung von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (**T5**) könnte ebenfalls über die Base  $\text{CNCH}_2^-$  (**T1**) ablaufen, welche nukleophil an einem weiteren Acetonitril-Molekül angreift (Schema 3.10). Das entstehende Anion (**T2**) kann in gleicher Weise an einem dritten Molekül Acetonitril angreifen (**T3**). Zwischenstufe **T3** zyklisiert anschließend (**T4**). Durch Aufnahme

eines Protons entsteht schließlich 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (**T5**). Das Trimer von Acetonitril trat auch bei den Elektrolysen 2, 4, 9 und 10 auf.



Schema 3.10: Reaktionsmechanismus zur Bildung des Trimers von Acetonitril.

2-Ethyl-1-hexanol und Dekan wurden auch in einer Blindprobe detektiert, bei der man das verwendete Hexan (n-Hexan für GC, Fluka 52767) mit Hilfe der GC-MS-Kopplungstechnik untersuchte, nachdem es in gleicher Weise wie bei den Elektrolysen eingeeengt worden war (Abb. A-22).

Die Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester und Benzalacetone bei -2240 mV, einem Potential, bei dem beide Edukte reduziert werden, ergab also vier Isomere des Cyclohydrodimers (CHD) von Benzalacetone, der schwerer reduzierbaren Komponente, kein gemischtes Hydrodimer und auch kein Hydrodimer von Fumarsäuredimethylester.

## 3.6.2 Elektrolyse 2: Fumarsäuredimethylester + Benzalacetone bei -2090 mV

Bei der Elektrohydrodimerisierung von Fumarsäuredimethylester (-2057 mV<sup>1</sup>) und Benzalacetone (-2266 mV<sup>1</sup>) bei -2090 mV könnten prinzipiell die bereits in Abschnitt 3.6.1 erwähnten Hydrodimere **21**, **22**, **24**, **26**, **27**, **29**, **30** und **31** entstehen. Im Unterschied zu Elektrolyse 1 ist bei einem Elektrolysepotential von -2090 mV damit zu rechnen, dass an der Kathode hauptsächlich der leichter reduzierbare Fumarsäuredimethylester umgesetzt wird,

<sup>1</sup> Reduktionspeakpotential gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  unter den Bedingungen in der Elektrolysezelle unmittelbar vor Beginn der Elektrolyse (auch bei den folgenden Elektrolysen angegeben)

aber kein oder nur wenig Benzalacetone, da dessen Reduktionspeakpotential um ca. 150 mV negativer als das angelegte Potential ist.

Bei der Elektrolyse floss eine Nettoladungsmenge  $Q_{\text{net}} = 15,2 \text{ C}$ . Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  nötig. Die Cyclovoltammogramme vor und nach der Elektrolyse lassen auf eine vollständige Umsetzung der Edukte schließen, da nach der Elektrolyse nur ein sehr flacher, breiter und um ca. 100 mV positiverer Peak als der von Fumarsäuredimethylester vor der Elektrolyse zu sehen ist (s. Abb. 3.11). Sowohl dieser breite Peak als auch der Re-Oxidationspeak bei -970 mV in der Strom/Spannungskurve nach der Elektrolyse scheinen ihren Ursprung in einer während der Elektrolyse neu gebildeten Spezies zu haben, da sie im Cyclovoltammogramm vor der Elektrolyse nicht vorhanden sind.

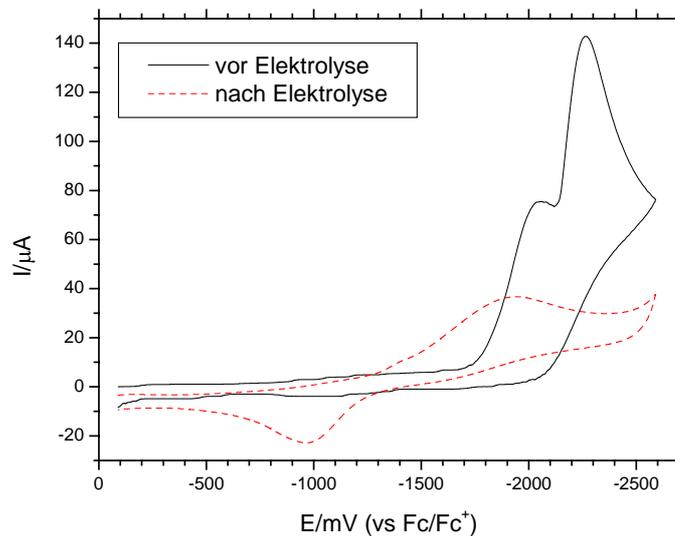
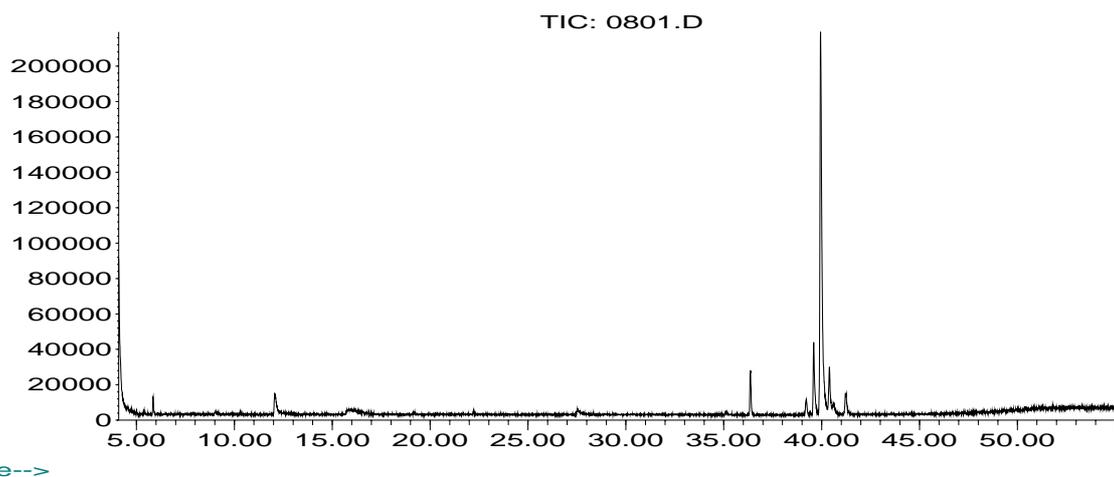


Abb. 3.11: Cyclovoltammogramme der Elektrolytlösung vor und nach der Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester + Benzalacetone bei -2090 mV.

Auch im Gaschromatogramm (Abb. 3.12) sind keine Eduktpeaks vorhanden. Bei der Umsetzung der Edukte müssen also Prozesse stattgefunden haben, bei denen weniger als 1 F verbraucht wird (z.B. Polymerisation, Schema 3.4).

Abundance



Time-->

Abb. 3.12: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäuredimethylester + Benzalaceton bei -2090 mV.

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.4: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.12) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

t / min	Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse
4,093	2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (Trimer von Acetonitril; aus dem Lösungsmittel) *
5,853	Dekan (Verunreinigung des Hexans) *
12,080	Tributylamin (aus Leitsalz entstanden) *
36,374	233
39,210	233
39,594	Isomer des Cyclohydrodimers <b>31</b> von Benzalaceton
39,944	Isomer des Cyclohydrodimers <b>29</b> von Benzalaceton
40,397	Isomer eines Cyclohydrodimers von Benzalaceton
41,243	Isomer eines Cyclohydrodimers von Benzalaceton

Der Peak bei 39,594 min weist ein dem Peak bei 39,614 min in Elektrolyse 1 und dem Peak bei 40,503 min in Elektrolyse 9 analoges Massenspektrum auf. Wie in Abschnitt 3.6.1.2 diskutiert, handelt es sich um ein Stereoisomer von **31**.

Das Massenspektrum des größten Peaks bei 39,944 min ist bis auf das schwache Signal höchster Masse bei 294, welches im Massenspektrum vom Peak bei 39,982 in Elektrolyse 1

nicht vorhanden ist, mit diesem identisch. Es kann also der Verbindung **29** zugeordnet werden (s. Abschnitt 3.6.1.2).

Die Massenspektren der Peaks bei 40,397 min und 41,243 min haben beide das Signal bei höchster Masse bei  $\frac{m}{z} = 276$ . Auch die übrigen Massen entsprechen denen, die auch bei den Peaks bei 39,594 min und 39,944 min auftreten, allerdings mit anderen Intensitätsverteilungen. Vermutlich handelt es sich ebenfalls um Isomere des Cyclohydrodimers von Benzalaceton.

Damit sind die größten Peaks im Gaschromatogramm wie in Elektrolyse 1 auf Hydrodimere des Benzalaceton zurückzuführen, obwohl hier bei einem positiveren Potential als dem zuvor gemessenen Reduktionspeakpotential von Benzalaceton elektrolysiert wurde. Gründe dafür könnten sowohl Potentialinhomogenitäten in der Nähe der Netz-Kathode und die nur geringe Differenz von Elektrolysenpotential und Reduktionspeakpotential von 110 mV sein, als auch eine in der Lösung stattfindende Reduktion von Benzalaceton durch zuvor an der Elektrode reduzierten Fumarsäuredimethylester.

Bei den Peaks bei 36,374 min und 39,210 min deuten Massensignale bei 91, 65, 77 und 51 auf eine Phenylgruppe und ein Signal bei 43 auf eine Acetylgruppe hin. Dass es sich hierbei um ein gemischtes Hydrodimer (**21**, **23**) handelt, kann ausgeschlossen werden, da bei der Masse 59 ( $\text{CH}_3\text{OCO}^+$  aus  $\alpha$ -Spaltung) kein Signal vorhanden ist. Um welche Verbindungen es sich hierbei handelt, konnte anhand der Massenspektren aber nicht ermittelt werden.

Das Trimer von Acetonitril konnte ebenfalls bei den Elektrolysen 1, 4, 9 und 10 nachgewiesen werden.

Wie in Elektrolyse 1 beschrieben (Abschnitt 3.6.1.2), wurde Dekan auch in einer Blindprobe des Hexans detektiert (Abb. A-22).

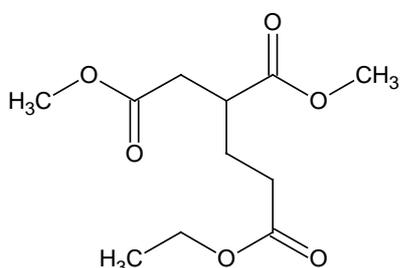
Das durch Hofmann-Eliminierung entstehende Tributylamin (s. Abschnitt 3.6.1.2) wurde außerdem noch in den Gaschromatogrammen der Elektrolysen 4, 1, 9 und 10 detektiert.

Die Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester und Benzalaceton bei -2090 mV, einem Potential, das negativer als das Reduktionspeakpotential von Fumarsäuredimethylester und positiver als das von Benzalaceton ist, ergab Cyclohydrodimere (CHD) von Benzalaceton, jedoch kein gemischtes Hydrodimer und auch kein Hydrodimer von Fumarsäuredimethylester. Die Bildung der Cyclohydrodimere von Benzalaceton steht dabei im Widerspruch zu der Aussage, dass man bei einem Elektrolysenpotential, das positiver als

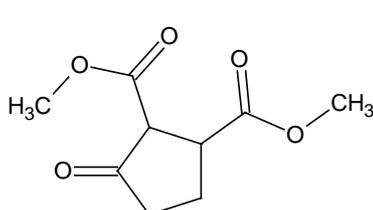
das Reduktionspotential der schwerer reduzierbaren Komponente ist, nicht mit der Bildung von symmetrischen Hydrodimeren derselben rechnen kann [6].

### 3.6.3 Elektrolyse 3: Fumarsäuredimethylester + Acrylsäureethylester bei -2090 mV

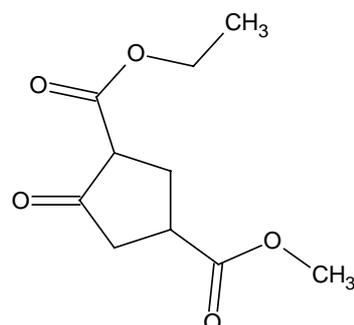
Im Gegensatz zu Elektrolyse 1 und 2 sollten bei der Elektrohydrodimerisierung von Fumarsäuredimethylester (-2011 mV) und Acrylsäureethylester (-3010 mV) zwei Edukte mit einer großen Reduktionspeakpotentialdifferenz elektrolysiert werden. Bei einem angelegten Potential von -2090 mV ist an der Arbeitselektrode nur eine Umsetzung von Fumarsäuredimethylester zu erwarten. Prinzipiell könnten die gemischten Hydrodimere **32**, **33** und **34** sowie die symmetrischen Hydrodimere **35** und **36** von Fumarsäuredimethylester und **37** und **38** von Acrylsäureethylester entstehen.



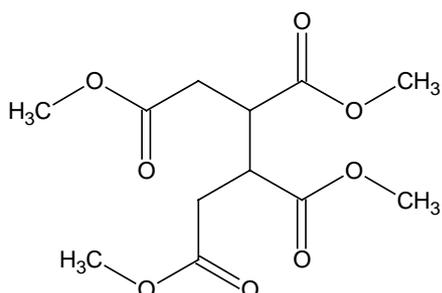
**32** (GLHD) M = 246



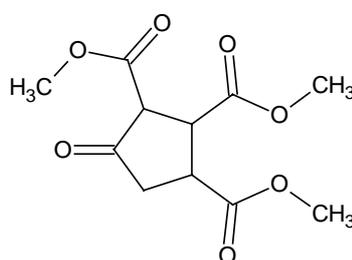
**33** (GCHD) M = 200



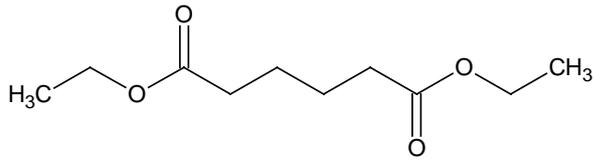
**34** (GCHD) M = 214



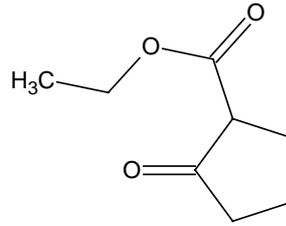
**35** (LHD) M = 290



**36** (CHD) M = 258



**37** (LHD) M = 202



**38** (LHD) M = 156

Im Unterschied zum in 5.5 beschriebenen Vorgehen wurde die Extraktion der Elektrolyseprodukte in Elektrolyse 3 mit n-Pentan statt n-Hexan durchgeführt.

Die Nettoladungsmenge bei dieser Elektrolyse betrug  $Q_{\text{net}} = 8,5 \text{ C}$ . Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  nötig gewesen. In dem vor der Elektrolyse aufgenommenen Cyclovoltammogramm ist ein Peak bei  $-2011 \text{ mV}$  (Fumarsäuredimethylester) und eine Schulter bei  $-3010 \text{ mV}$  (Acrylsäureethylester) zu sehen. Nach der Elektrolyse bei  $-2090 \text{ mV}$  war in der Strom/Spannungskurve nur noch ein kleiner Peak bei  $-3087 \text{ mV}$  vorhanden. Daraus lässt sich folgern, dass Fumarsäuredimethylester im Gegensatz zu Acrylsäureethylester praktisch vollständig umgesetzt wurde. Die Diskrepanz zwischen  $Q_{\text{net}}$  und  $Q_{\text{Hydrodim.}}$  kann also nicht allein durch eine unvollständige Umsetzung der Edukte erklärt werden. Vielmehr müssen wieder Prozesse, die weniger als 1 F benötigen, stattgefunden haben (z.B. Polymerisation, Schema 3.4). Im Gaschromatogramm (Abb. 3.13) ist kein Peak von Acrylsäureethylester zu sehen, da diese Verbindung so flüchtig ist, dass sie schon mit der Lösungsmittelfront aus der Säule eluiert wird und deshalb nicht detektiert werden kann.

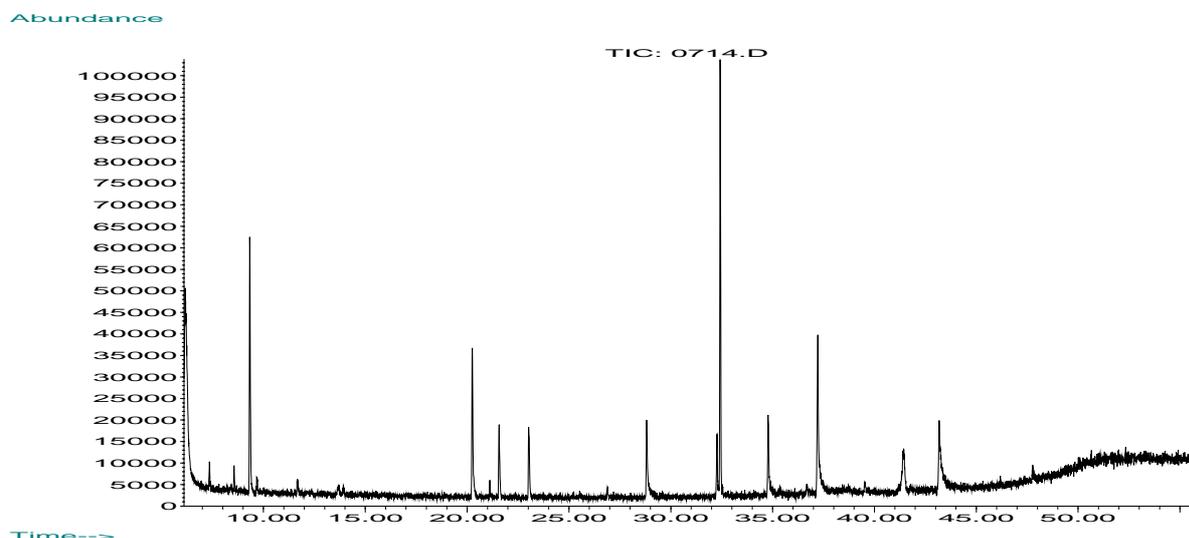


Abb. 3.13: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäuredimethylester + Acrylsäureethylester bei  $-2090 \text{ mV}$ .

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.5 zu entnehmen.

Tabelle 3.5: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.13) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

<b>t / min</b>	<b>Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse</b>
6,165	277
9,325	Fumarsäuredimethylester *
20,276	170
21,575	Cyclohydrodimer von Acrylsäureethylester ( <b>38</b> )
23,027	Gemischtes Hydrodimer ( <b>33</b> )
28,810	173
32,269	Tetradekansäure *
32,432	Cyclohydrodimer von Fumarsäuredimethylester ( <b>36</b> )
34,781	242
37,215	Hexadekansäure *
41,450	Dioktylphthalat *
43,178	226

Der höchste Peak des Gaschromatogramms bei 32,432 min kann anhand des zugehörigen Massenspektrums (Abb. 3.14) dem Cyclohydrodimer von Fumarsäuredimethylester zugeordnet werden. Das Signal bei höchster Masse ist 259, ein  $[M + 1]^+$ -Signal, welches durch Anlagerung eines Protons an das Molekül **36** zustande kommt [14]. Die Hauptfragmentierungen von **36** sind in Schema 3.11 gezeigt.

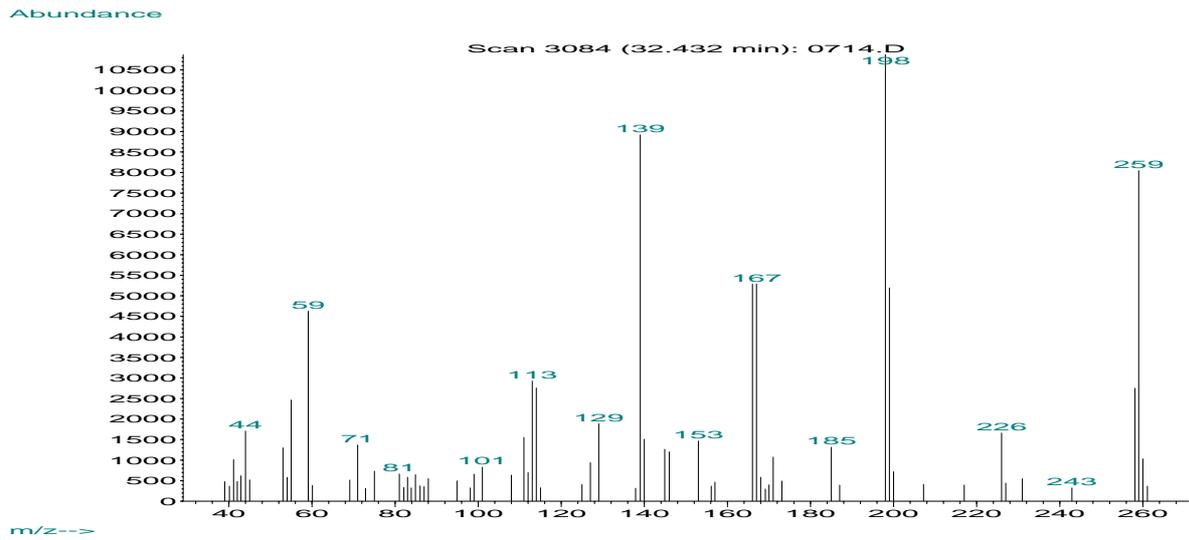
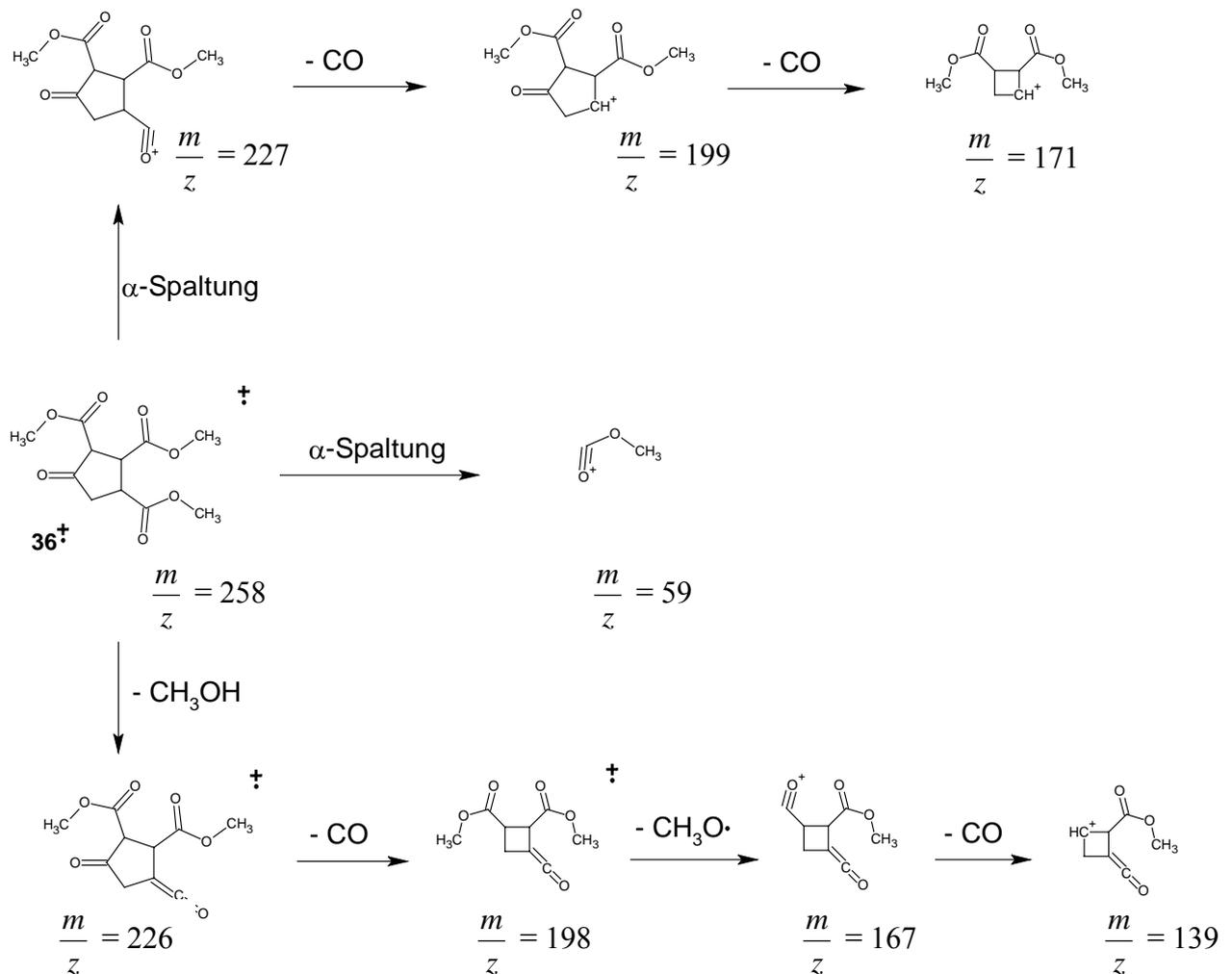


Abb. 3.14: Massenspektrum zu Peak bei 32,432 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 3.



Schema 3.11: Hauptfragmentierungen von **36**.

Das Massenspektrum zum Peak bei 21,575 min ist in Abbildung 3.15 zu sehen. Die Massen der erwarteten Fragmentationen des Cyclohydrodimers von Acrylsäureethylester (**38**) stimmen

mit den Signalen im Massenspektrum überein (Schema 3.12). Das Signal bei höchster Masse ist 157, das heißt wieder ein  $[M + 1]^+$ -Signal.

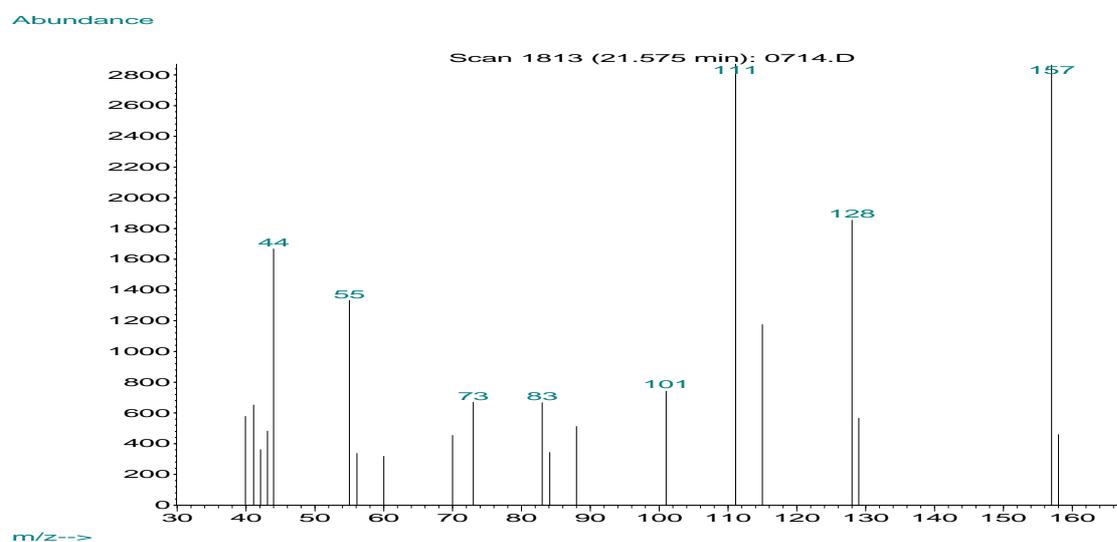
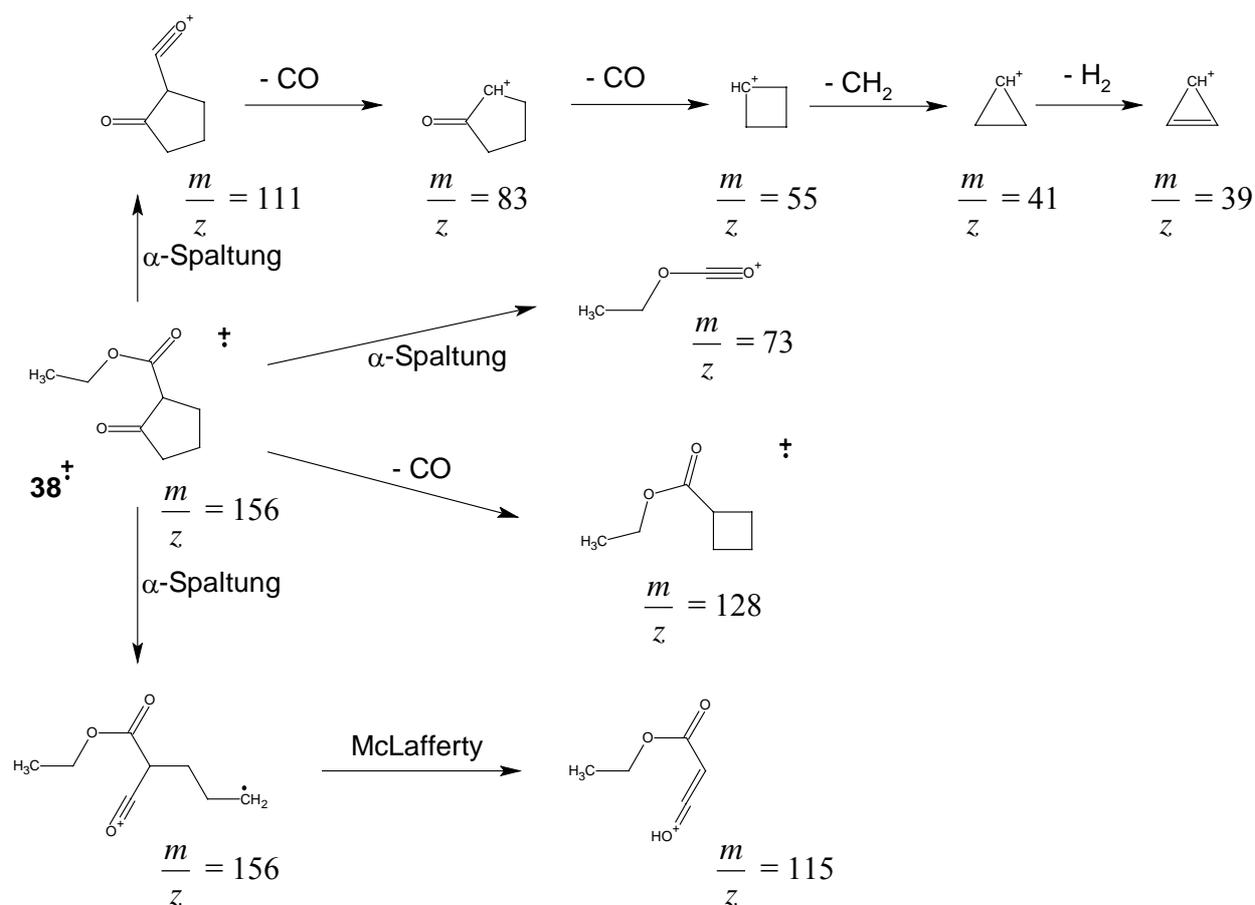


Abb. 3.15: Massenspektrum zu Peak bei 21,575 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 3.



Schema 3.12: Hauptfragmentierungen von **38**.

Der Peak bei 23,027 min kann dem gemischten Cyclohydrodimer **33** zugeordnet werden. Abbildung 3.16 zeigt das Massenspektrum und Schema 3.13 die Hauptfragmentierungen.

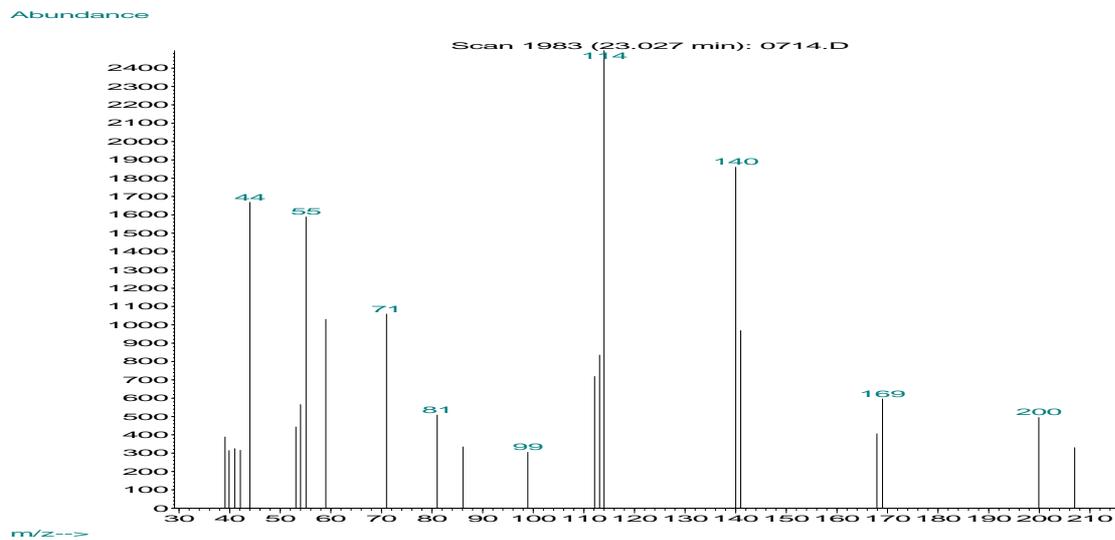
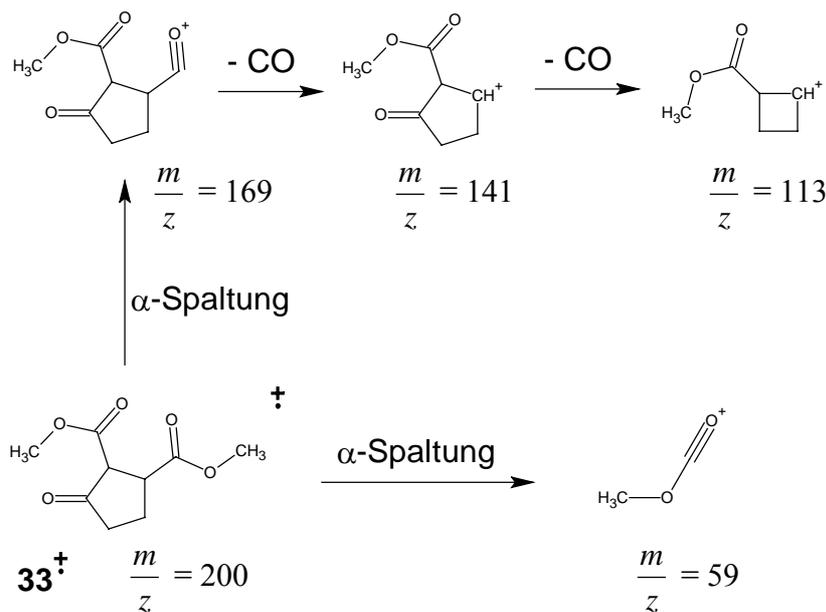


Abb. 3.16: Massenspektrum zu Peak bei 23,027 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 3.



Schema 3.13 Hauptfragmentierungen von **33**.

Man kann annehmen, dass Tetradekansäure, Hexadekansäure und Dioktylphthalat<sup>1</sup> als Verunreinigungen in Pentan enthalten sind, und durch das Einengen des Lösungsmittels aufkonzentriert wurden.

<sup>1</sup> Phthalate sind in den meisten Kunststoffteilen – wie zum Beispiel Verschlusskappen von Flaschen – als Weichmacher enthalten. Sie können leicht aus dem Kunststoff diffundieren und sich dann in Pentan lösen.

Die Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester und Acrylsäureethylester bei -2090 mV, einem Potential, das negativer als das Reduktionspeakpotential von Fumarsäuredimethylester und ca. 900 mV positiver als das von Acrylsäureethylester ist, ergab damit sowohl Cyclohydrodimere (CHD) beider Edukte als auch das gemischte Cyclohydrodimer. Dessen Entstehung widerlegt die in der Literatur [7, 8] gemachte Behauptung, dass ab einer Differenz der Reduktionspotentiale der Edukte von mehr als 400 mV keine Bildung von gemischtem Hydrodimer zu erwarten ist. Die Bildung von **38** steht im Widerspruch zu der Aussage, dass man bei einem Elektrolysenpotential, das positiver als das Reduktionspotential der schwerer reduzierbaren Komponente ist, nicht mit der Bildung von symmetrischen Hydrodimeren derselben rechnen kann [6].

In einem separaten Versuch wurde die Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester + Acrylsäureethylester auch bei -2990 mV, einem Potential, bei dem beide Edukte reduziert werden, gestartet. Aufgrund starker Gasentwicklung musste das Experiment allerdings schon nach kurzer Zeit abgebrochen werden. Bei diesem stark negativen Potential wird offensichtlich der Grundelektrolyt zersetzt. Dafür spricht auch die tiefe Braunfärbung der Lösung.

### **3.6.4 Elektrolyse 4: Fumarsäuredimethylester + Acrylsäureethylester bei -2090 mV unter Zusatz von Wasser**

Die Bedingungen und die Zusammensetzung der Eduktlösung bei Elektrolyse 4 unterscheiden sich von denen bei Elektrolyse 3 ausschließlich in der Zugabe von 1 ml Wasser zu den 35 ml Elektrolyt im Kathodenraum der Elektrolysezelle. Das Ziel dieses Experiments war, den Einfluss des Protonenspenders H<sub>2</sub>O auf die Produktzusammensetzung zu untersuchen. In vielen älteren Artikeln zur Elektrohydrodimerisierung elektronenarmer Alkene wird nämlich von einer Unterdrückung der Polymerisation und Steigerung der Ausbeute an Hydrodimer durch Zugabe einer kleinen Menge Wasser zum Elektrolyten berichtet [16, 17, 18, 6, 7, 8].

Die Nettoladungsmenge ließ sich bei dieser Elektrolyse nicht bestimmen, da bei dem angelegten Potential auch das zugefügte Wasser reduziert wurde. Neben der

Blasenentwicklung am Kathodennetz (Wasserstoffgas) konnte dies auch aus den sehr großen Strömen in den ersten zehn Minuten der Elektrolyse gefolgert werden. Die Aufnahme von Strom/Spannungskurven vor und nach der Elektrolyse, wie sie bei allen anderen Elektrolysen gemacht wurde, war aufgrund der damit verbundenen Blasenentwicklung an der Arbeitselektrode nicht möglich.

Abbildung 3.17 zeigt das Gaschromatogramm des Hexanextraktes aus der Produktlösung dieser Elektrolyse.

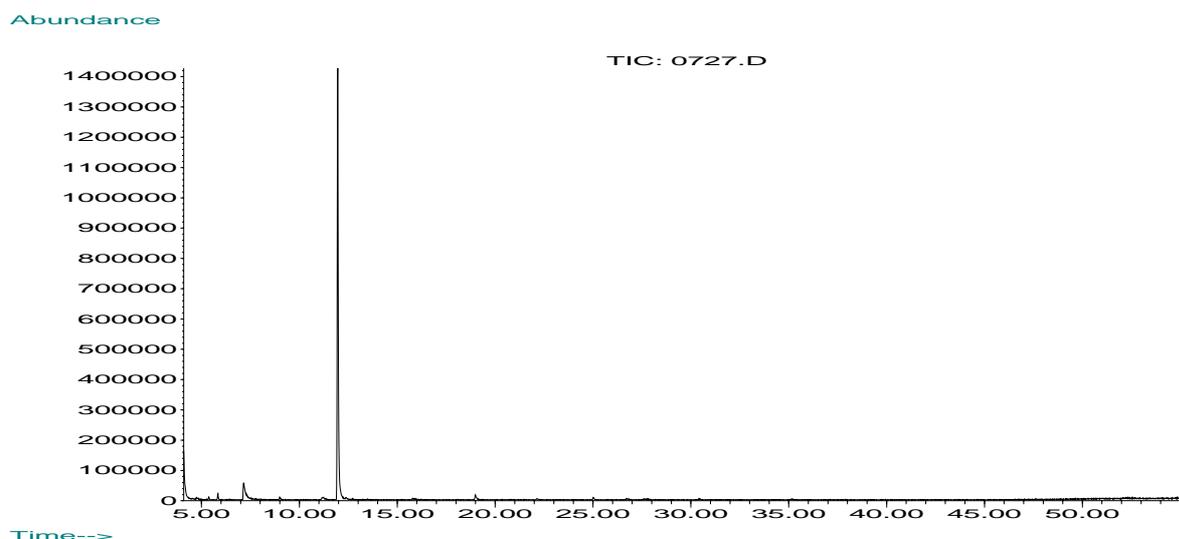


Abb. 3.17: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäuredimethylester + Acrylsäureethylester bei -2090 mV unter Zusatz von Wasser.

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.6 zu entnehmen.

Der mit Abstand größte Peak im Gaschromatogramm der Produkte von Elektrolyse 4 bei 11,961 min kann anhand des zugehörigen Massenspektrums und Abgleich mit der NIST98-Datenbank Tributylamin zugeordnet werden. Wie schon in Abschnitt 3.6.1.2 diskutiert, entsteht diese Verbindung aus dem Leitsalz in Gegenwart einer Base durch Hofmann-Eliminierung. Da bei dieser Elektrolyse dem Elektrolyten außer den Edukten auch Wasser zugesetzt wurde, aus dem an der Kathode Hydroxidionen entstehen, war hier eine große Konzentration an Basenmolekülen vorhanden, so dass entsprechend viel Tributylamin aus Tetra(n-butyl)ammonium-Ionen gebildet werden konnte.

Außer im Gaschromatogramm dieser Elektrolyse wurde Tributylamin sowie das Trimer von Acetonitril (Peak bei 4,094 min) noch bei den Elektrolysen 2, 1, 9 und 10 detektiert.

Tabelle 3.6: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.17) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

t / min	Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse
4,094	2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (Trimer von Acetonitril; aus dem Lösungsmittel) *
5,375	71
5,845	Dekan (Verunreinigung des Hexans) *
7,152	2-Ethyl-1-hexanol *
8,997	85
11,209	112
11,961	Tributylamin (aus Leitsalz entstanden) *
18,991	198
25,013	98

In der Blindprobe, bei der das verwendete Hexan (n-Hexan für GC, Fluka 52767) mit Hilfe der GC-MS-Kopplungstechnik untersucht wurde, nachdem es in gleicher Weise wie bei den Elektrolysen eingeeengt wurde (Abb. A-22) stellte man ebenfalls Dekan, 2-Ethyl-1-hexanol und die Verbindung mit einem Signal bei höchster Masse 85 (Peak bei 8,997 min) fest.

Einige Peaks des Gaschromatogramms konnten anhand der MS-Daten keinen bestimmten Verbindungen zugeordnet werden. Zu diesen Peaks sind in Tabelle 3.6 daher nur die Signale bei höchster Masse angegeben.

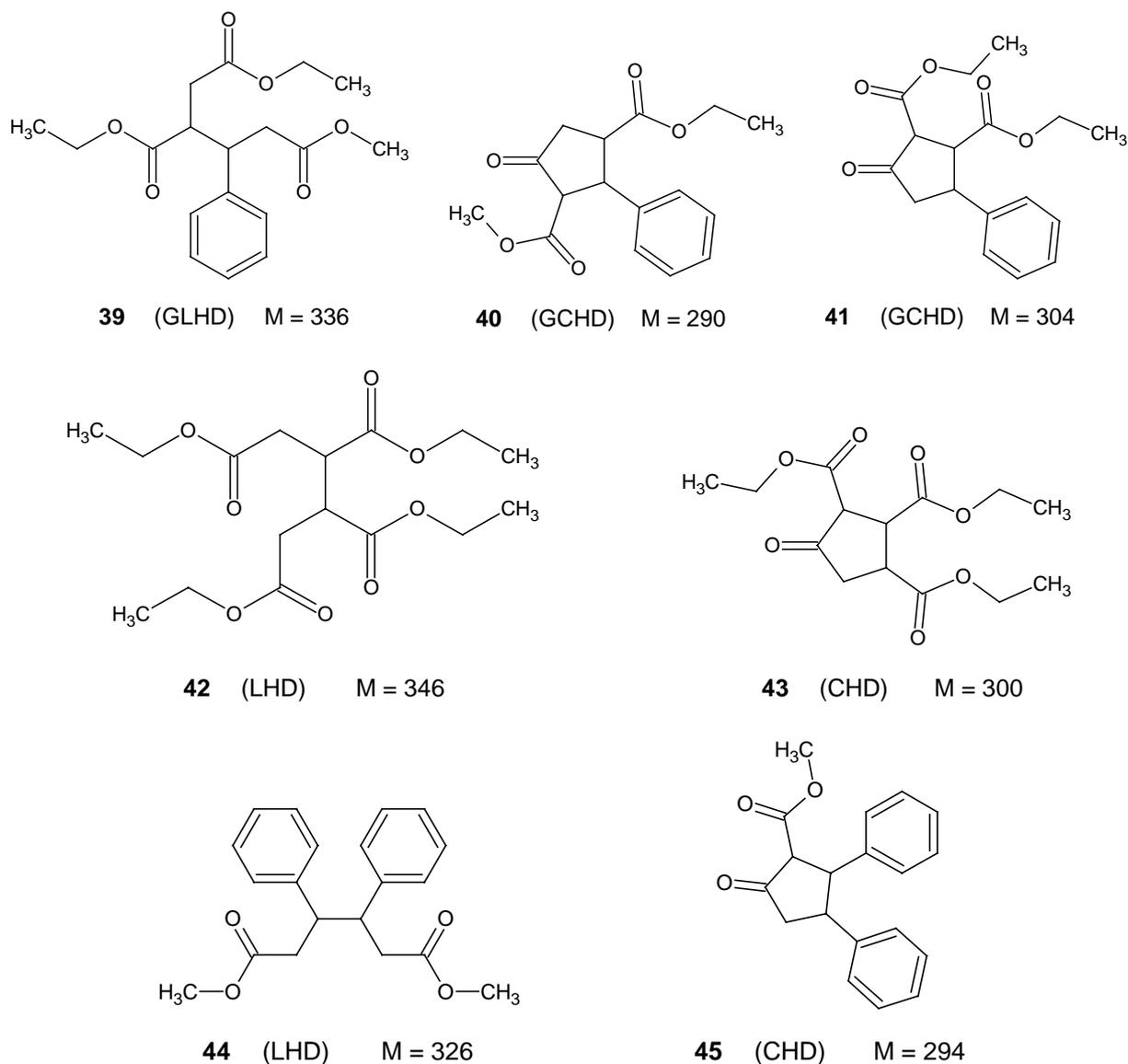
Die Elektrolyse von Fumarsäuredimethylester und Acrylsäureethylester bei -2090 mV unter Zusatz von Wasser ergab als weitaus größten Peak im Gaschromatogramm Tributylamin aber weder gemischte noch symmetrische Hydrodimere. Die Zugabe von Wasser hatte also keine Steigerung der Ausbeute an Hydrodimeren, sondern ein Ausbleiben ihrer Bildung zur Folge.

### **3.6.5 Elektrolyse 5: Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2090 mV**

Mit den Elektrolysen 5 und 6 sollte in Anknüpfung an die Elektrolysen 1 und 2 eine weitere Eduktkombination mit moderater Reduktionspeakpotentialdifferenz elektrolysiert werden. In

Elektrolyse 5 wurde dazu ein Elektrolysepotential (-2090 mV) zwischen den Reduktionspeakpotentialen von Fumarsäurediethylester (-2042 mV) und E-Zimtsäuremethylester (-2382 mV) gewählt.

Prinzipiell könnten die gemischten Hydrodimere **39**, **40** und **41** sowie die symmetrischen Hydrodimere **42** und **43** von Fumarsäurediethylester und **44** und **45** von E-Zimtsäuremethylester entstehen.



Die Nettoladungsmenge bei dieser Elektrolyse betrug  $Q_{\text{net}} = 8,25 \text{ C}$ . Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  nötig. Im vor der Elektrolyse aufgenommenen Cyclovoltammogramm ist bei -2042 mV der Reduktionspeak von Fumarsäurediethylester und bei -2382 mV der Reduktionspeak von E-Zimtsäuremethylester zu sehen (Abb. 3.18). In der

Strom/Spannungskurve, die nach der Elektrolyse aufgenommen wurde, ist bei -2042 mV kein Peak mehr vorhanden. Der Reduktionspeak von E-Zimtsäuremethylester (-2428 mV) hat hingegen noch die gleiche Intensität wie vor der Elektrolyse. Daraus lässt sich folgern, dass Fumarsäurediethylester vollständig abreagiert hat und E-Zimtsäuremethylester nicht umgesetzt wurde, wie man es bei einem Elektrolysepotential von -2090 mV auch erwarten würde.

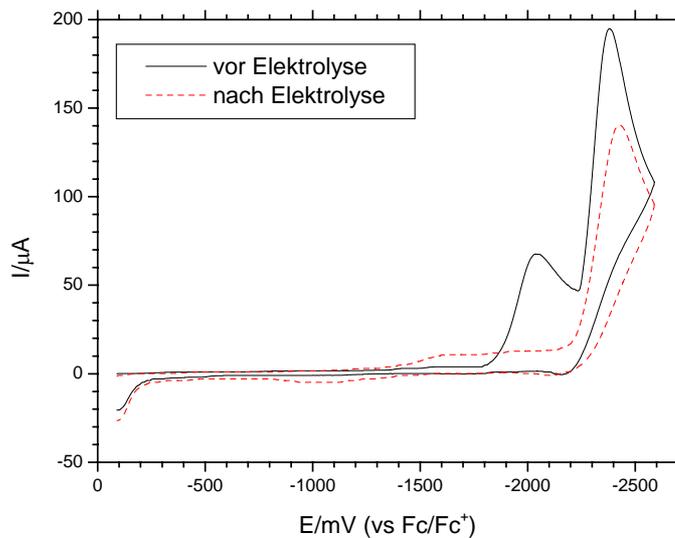


Abb. 3.18: Cyclovoltammogramme der Elektrolytlösung vor und nach der Elektrolyse von Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2090 mV.

Durch das Gaschromatogramm (Abb. 3.19), in dem der mit Abstand größte Peak E-Zimtsäuremethylester zuzuordnen ist, während Fumarsäurediethylester nicht detektiert wurde, wird obige Folgerung bestätigt. Aufgrund der kleinen geflossenen Ladungsmenge  $Q_{\text{net}}$  müssen bei der Umsetzung von Fumarsäurediethylester auch Prozesse stattgefunden haben, bei denen weniger als 1 F verbraucht wird (z.B. Polymerisation, Schema 3.4).

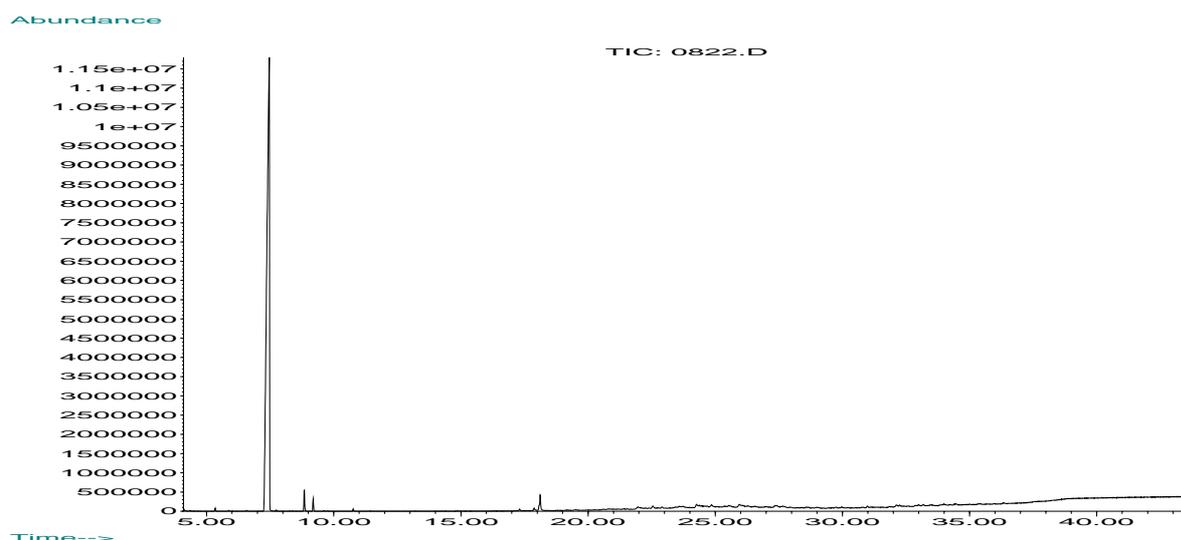
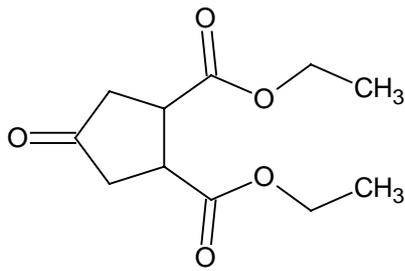


Abb. 3.19: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2090 mV.

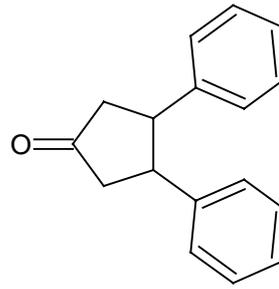
Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.7 zu entnehmen.

Tabelle 3.7: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.19) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

t / min	Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse
4,111	185
4,341	142
5,341	3-Phenylpropansäuremethylester *
5,879	162
6,579	429
7,468	Zimtsäuremethylester *
8,843	Zimtsäureethylester *
9,193	186
10,765	3,4-Di(ethoxycarbonyl)cyclopentanon ( <b>46</b> ) *
17,308	Dibutylphthalat (Verunreinigung des Hexans)*
17,880	3,4-Phenylcyclopentanon ( <b>47</b> ) *
18,111	Cyclohydrodimer von Fumarsäurediethylester ( <b>43</b> )



**46** M = 228



**47** M = 236

Anhand der Hauptfragmentierungen (Schema 3.14) des Cyclohydrodimers von Fumarsäurediethylester (**43**) lässt sich dieser Verbindung der Peak bei 18,111 min zuordnen. Im Massenspektrum (Abb. 3.20) ist das Signal bei höchster Masse 301, ein  $[M + 1]^+$ -Signal, welches durch Anlagerung eines Protons an das Molekül **43** zustande kommt [14].

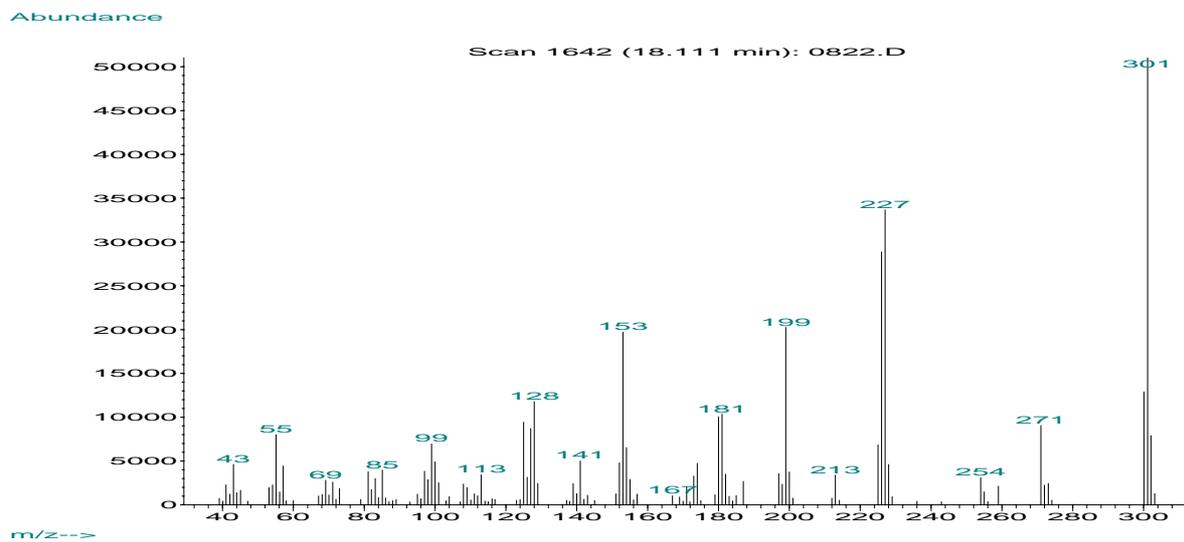
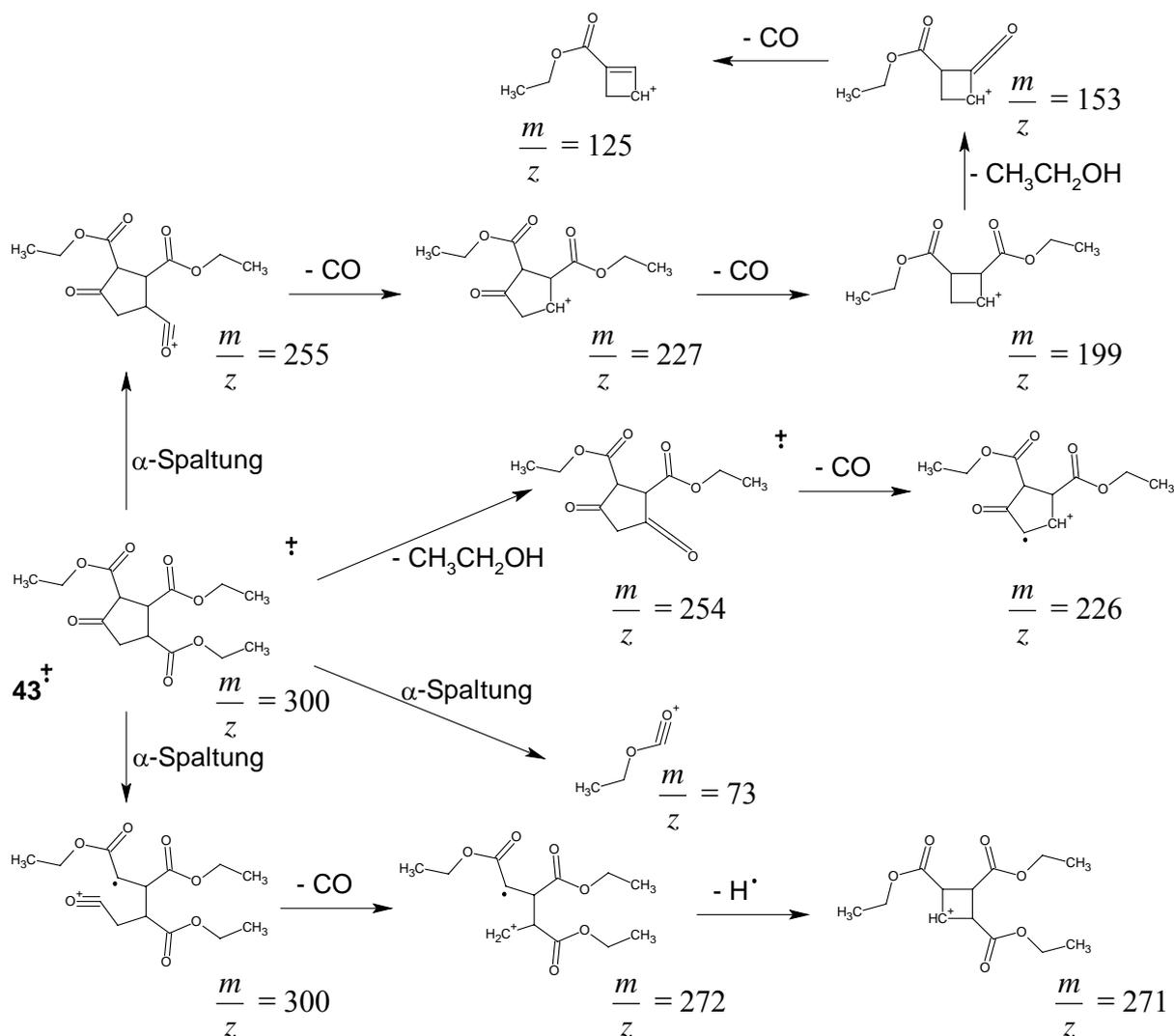


Abb. 3.20: Massenspektrum zu Peak bei 18,111 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 5.



Schema 3.14: Hauptfragmentierungen von **43**.

Die Untersuchung des Eduktes E-Zimtsäuremethylester mit Hilfe der GC-MS-Kopplungstechnik zeigt (Abb. A-18), dass die Substanz nicht mit Zimtsäureethylester verunreinigt ist. Der Ethylester muss folglich während der Elektrolyse gebildet worden sein. Durch das stark negative Potential können sich an der Kathode auch Basen bilden (electrogenerated base, [15]), welche eine Umesterung vom Methyl- zum Ethylester katalysieren [19].

Die Verbindungen **46** und **47** scheinen aus je 2 Äquivalenten der Edukte Fumarsäurediethylester bzw. E-Zimtsäuremethylester entstanden zu sein und können daher als Cyclohydrodimere betrachtet werden. Ein genauer Bildungsmechanismus kann allerdings nicht angegeben werden. **46** wurde auch im Produktgemisch von Elektrolyse 6, **47** auch in dem von Elektrolyse 6, 7 und 8 – also allen in denen E-Zimtsäuremethylester als Edukt eingesetzt wurde – detektiert. In Elektrolyse 6 und 7 war der Peak von **47** jeweils der größte. Bei Potentialen, die etwas negativer als das Reduktionspeakpotential von

E-Zimtsäuremethylester sind, scheint dieses Cyclohydrodimer daher das bevorzugt gebildete Elektrolyseprodukt zu sein.

3-Phenylpropansäuremethylester ist das Hydrierungsprodukt (Schema 3.3) von E-Zimtsäuremethylester. Es wurde ebenfalls in allen Elektrolysen, in denen man E-Zimtsäuremethylester als Edukt eingesetzt hatte, gebildet.

Dibutylphthalat konnte auch in einer Blindprobe detektiert werden, bei der das verwendete Hexan (n-Hexan für GC, Fluka 52767) mit Hilfe der GC-MS-Kopplungstechnik untersucht wurde, nachdem man es in gleicher Weise wie bei den Elektrolysen eingeengt hatte (Abb. A-22). Es trat außerdem noch in den Gaschromatogrammen der Elektrolysen 6, 7 und 8 auf.

Die Elektrolyse von Fumarsäurediethylester und E-Zimtsäuremethylester bei -2090 mV, einem Potential, das negativer als das Reduktionspeakpotential von Fumarsäurediethylester und positiver als das von E-Zimtsäuremethylester ist, ergab das erwartete Cyclohydrodimer (CHD) von Fumarsäurediethylester (**43**), die Cyclohydrodimere **46** und **47**, aber kein gemischtes Hydrodimer. An E-Zimtsäuremethylester fand außerdem auch eine Hydrierung zu 3-Phenylpropansäuremethylester und eine Umesterung zum Ethylester statt.

### **3.6.6 Elektrolyse 6: Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2390 mV**

Bei der Elektrohydrodimerisierung von Fumarsäurediethylester (-1972 mV) und E-Zimtsäuremethylester (-2331 mV) könnten die schon unter 3.6.5 erwähnten Hydrodimere **39** – **47** entstehen. Im Unterschied zu Elektrolyse 5 jedoch ist bei dem Potential -2390 mV an der Kathode auch eine direkte Umsetzung der schwerer reduzierbaren Substanz E-Zimtsäuremethylester zu erwarten.

Die Nettoladungsmenge bei dieser Elektrolyse betrug  $Q_{\text{net}} = 34,3 \text{ C}$  und kommt damit dem berechneten Wert für eine vollständige Hydrodimerisierung der Edukte von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  sehr nahe. Im vor der Elektrolyse aufgenommenen Cyclovoltammogramm sind die Reduktionspeaks der beiden Edukte gut zu erkennen (s. Abb. 3.21). Die Strom/Spannungskurve, die nach der Elektrolyse aufgenommen wurde, weist in diesem

Bereich keine Peaks mehr auf. Wie erwartet sind demnach beide Edukte praktisch vollständig umgesetzt worden.

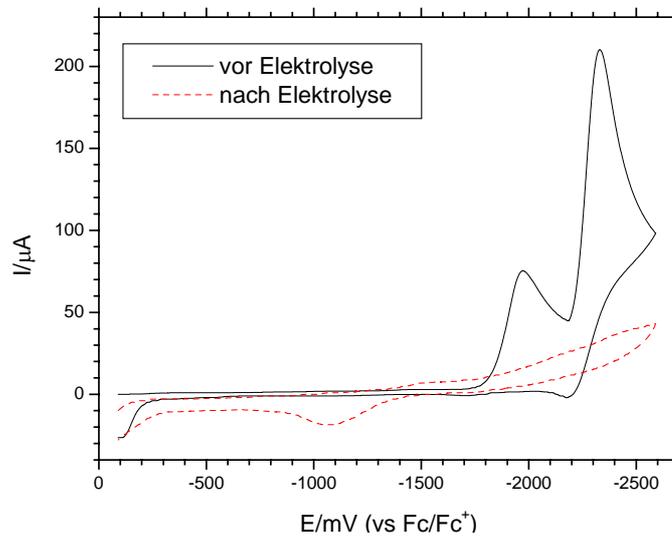


Abb. 3.21: Cyclovoltammogramme der Elektrolytlösung vor und nach der Elektrolyse von Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2390 mV.

Im Gaschromatogramm (Abb. 3.22) ist kein Peak von Fumarsäurediethylester und nur ein sehr kleiner Peak von E-Zimtsäuremethylester zu sehen.

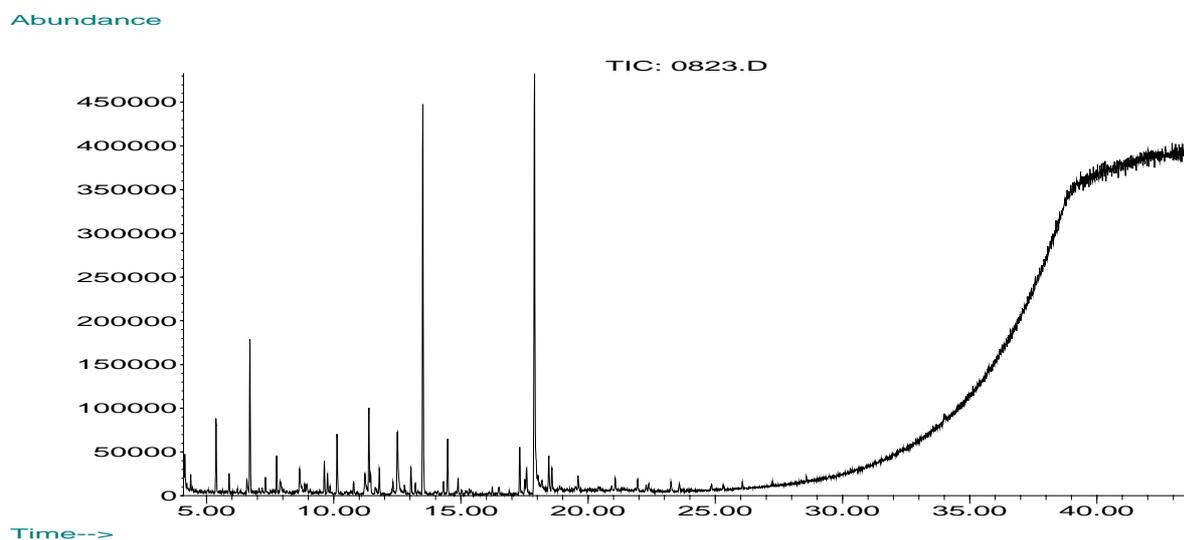


Abb. 3.22: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäurediethylester + E-Zimtsäuremethylester bei -2390 mV.

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe können Tabelle 3.8 entnommen werden.

Tabelle 3.8: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.22) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

<b>t / min</b>	<b>Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse</b>
4,147	Dodekan *
4,378	2,6-Dimethylundekan *
5,368	3-Phenylpropansäuremethylester *
5,889	Tridekan *
6,590	429
6,701	3-Phenylpropansäureethylester *
7,316	Zimtsäuremethylester *
7,752	Tetradekan *
8,657	183
9,631	Pentadekan *
9,759	220
10,126	220
10,776	3,4-Dicarbonsäurediethylestercyclopentanon (46) *
11,228	203
11,382	234
11,450	Nonadekan *
11,792	220
12,501	216
13,031	234
13,501	244
14,474	262
14,884	Octadekan *
17,308	Dibutylphthalat (Verunreinigung des Hexans) *
17,575	Isomer von 3,4-Phenylcyclopentanon (47) *
17,891	Isomer von 3,4-Phenylcyclopentanon (47) *
18,455	299
18,575	318

(Fortsetzung auf S. 52)

Tabelle 3.8: (Fortsetzung)

19,600	267
21,060	236
21,940	366

Dem größten Peak im Gaschromatogramm (17,891 min) ist ein Isomer des Cyclohydrodimers **47** zuzuordnen, welches auch in Elektrolyse 5, 7 und 8 detektiert wurde. Daneben hat sich hier noch ein weiteres Isomer von **47** gebildet (17,575 min). Die von Fumarsäurediethylester ausgehende analoge Verbindung **46** ist wie in Elektrolyse 5 auch hier im Produktgemisch enthalten.

Eine Substanz mit Signal bei höchster Masse 244 und einem großen Peak im Gaschromatogramm konnte anhand der MS-Daten allein nicht identifiziert werden. Auch den Massenspektren von vielen kleineren Peaks im Gaschromatogramm konnten keine Verbindungen zugeordnet werden. In Tabelle 3.8 sind daher nur die Signale bei höchster Masse zu diesen Substanzen angegeben.

Die Entstehung von 3-Phenylpropansäureethylester kann man wie in Abschnitt 3.6.5 durch eine basenkatalysierte Umesterung des ebenfalls detektierten Hydrierungsproduktes 3-Phenylpropansäuremethylester oder des Eduktes E-Zimtsäuremethylester mit anschließender Hydrierung erklären.

Die in zahlreichen kleinen Peaks detektierten langkettigen Kohlenwasserstoffe traten auch in den Gaschromatogrammen anderer Elektrolysegemische auf und können nur als Verunreinigungen des Lösungsmittels oder eines verwendeten Gerätes interpretiert werden.

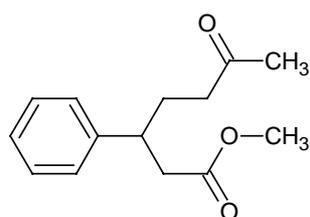
Die Gegenwart von Dibutylphthalat wurde bereits in Abschnitt 3.6.5 besprochen.

Im Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäurediethylester und E-Zimtsäuremethylester bei -2390 mV, einem Potential bei dem an der Kathode beide Edukte reduziert werden, konnte der größte Peak dem Cyclohydrodimer von E-Zimtsäuremethylester (**47**) und ein kleiner Peak auch der analogen Verbindung von Fumarsäurediethylester (**46**) zugeordnet werden. Es wurde aber kein gemischtes Hydrodimer gebildet. An E-Zimtsäuremethylester fand außerdem eine Hydrierung zu 3-Phenylpropansäuremethylester und eine Umesterung zum 3-Phenylpropansäureethylester statt.

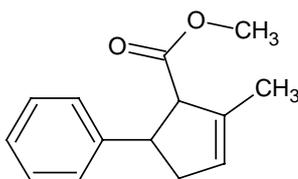
### 3.6.7 Elektrolyse 7: E-Zimtsäuremethylester + 3-Buten-2-on bei -2390 mV

In Anknüpfung an Elektrolyse 3 sollte bei den Elektrolysen 7 und 8 eine weitere Eduktkombination mit großer Reduktionspeakpotentialdifferenz elektrolysiert werden. Zunächst sollte dazu ein Elektrolysepotential (-2390 mV) zwischen den Reduktionspeakpotentialen von E-Zimtsäuremethylester (-2360 mV) und 3-Buten-2-on (-2993 mV) gewählt werden.

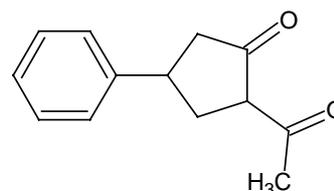
Es könnten prinzipiell die gemischten Hydrodimere **48**, **49** und **50** sowie die symmetrischen Hydrodimere **44** und **45** von E-Zimtsäuremethylester und **51**, **52** und **53** von 3-Buten-2-on entstehen.



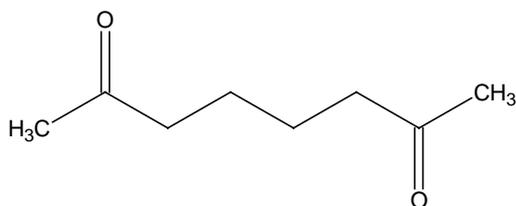
**48** (GLHD) M = 234



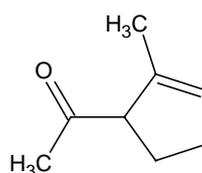
**49** (GCHD) M = 216



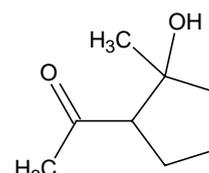
**50** (GCHD) M = 202



**51** (LHD) M = 142



**52** (CHD) M = 124



**53** (CHD) M = 142

Die Nettoladungsmenge bei dieser Elektrolyse betrug  $Q_{\text{net}} = 17,9$  C. Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7$  C nötig. Der Reduktionspeak von E-Zimtsäuremethylester im Cyclovoltammogramm vor der Elektrolyse ist in der Strom/Spannungskurve nach der Elektrolyse nicht mehr vorhanden, sodass von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen werden kann. Beim Reduktionspeakpotential von 3-Buten-2-on war hingegen sowohl vor als auch nach der Elektrolyse eine Schulter im ansteigenden Grundstrom zu erkennen, was auf eine höchstens teilweise Umsetzung schließen lässt. Im Gaschromatogramm (Abb. 3.23) kann 3-Buten-2-on jedoch nicht detektiert werden,

da es so flüchtig ist, dass es schon mit der Lösungsmittelfront eluiert wird. Geht man davon aus, dass an der Kathode nur E-Zimtsäuremethylester reduziert wurde, stimmt die geflossene Nettoladungsmenge mit der für eine Hydrodimerisierung benötigten Ladungsmenge überein.

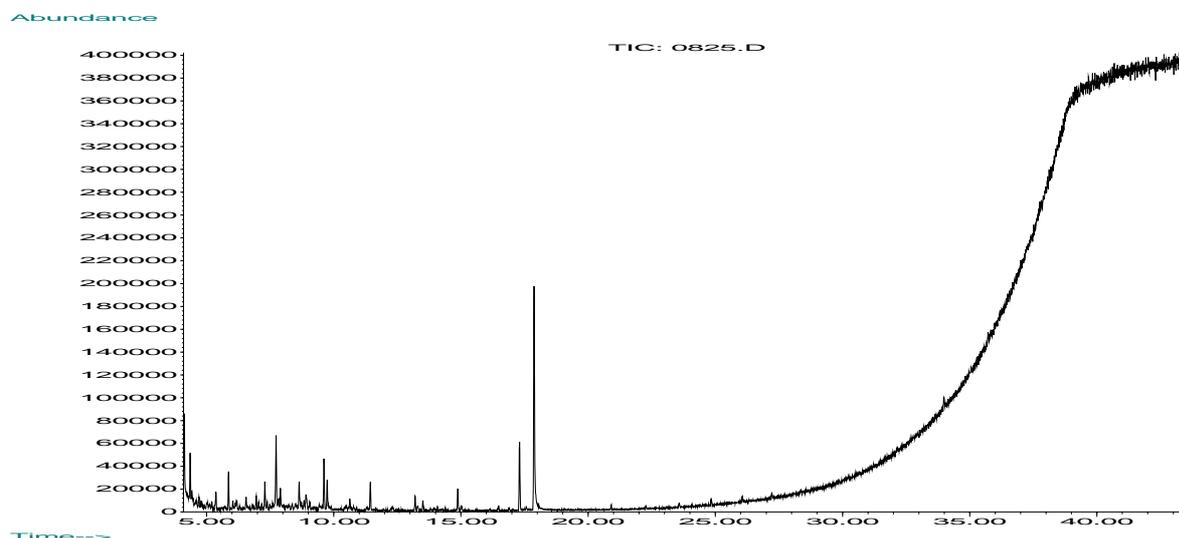


Abb. 3.23: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von E-Zimtsäuremethylester + 3-Buten-2-on bei -2390 mV.

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.9 zu entnehmen.

Tabelle 3.9: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.23) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

t / min	Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse
4,121	Dodekan *
4,352	2,4-Dimethylundekan *
5,368	3-Phenylpropansäuremethylester *
5,864	Tridekan *
6,565	429
7,290	Zimtsäuremethylester *
7,735	Tetradekan *
7,905	176
8,640	183
9,614	Pentadekan *

(Fortsetzung auf S. 55)

Tabelle 3.9: (Fortsetzung)

9,742	220
10,630	176
11,442	Hexadekan *
13,193	99
13,509	244
14,876	Henikosan *
17,302	Dibutylphthalat (Verunreinigung des Hexans) *
17,874	3,4-Phenylcyclopentanon ( <b>47</b> ) *

Wie in Elektrolyse 6 ist der größte Peak im Gaschromatogramm (17,874 min) dem Cyclohydrodimer **47** zuzuordnen, welches außerdem auch noch im Produktgemisch der Elektrolysen 5 und 8 detektiert wurde. Das Edukt E-Zimtsäuremethylester selbst sowie sein Hydrierungsprodukt konnten hier, wie in allen anderen durchgeführten Elektrolysen, in denen man E-Zimtsäuremethylester als Edukt eingesetzt hat (Elektrolyse 5, 6 und 8), nachgewiesen werden.

Anhand der GC-MS-Daten konnte kein Produkt identifiziert werden, welches aus 3-Buten-2-on gebildet worden wäre.

Die Gegenwart von Dibutylphthalat wurde bereits in Abschnitt 3.6.5 diskutiert, das Auftreten der Alkane in Abschnitt 3.6.6.

Die Elektrolyse von E-Zimtsäuremethylester und 3-Buten-2-on bei -2390 mV, einem Potential, das negativer als das Reduktionspeakpotential von E-Zimtsäuremethylester und positiver als das von 3-Buten-2-on ist, ergab das Cyclohydrodimer (CHD) **47**, jedoch keine Dimere von 3-Buten-2-on und auch keine gemischten Hydrodimere. An E-Zimtsäuremethylester fand außerdem auch eine Hydrierung zu 3-Phenylpropansäuremethylester statt.

### 3.6.8 Elektrolyse 8: E-Zimtsäuremethylester + 3-Buten-2-on bei -3040 mV

Bei der Elektrohydrodimerisierung von E-Zimtsäuremethylester (-2331 mV) und 3-Buten-2-on (-3050 mV) könnten die schon unter 3.6.7 erwähnten Hydrodimere **48** – **53** entstehen. Im Unterschied zu Elektrolyse 7 ist bei einem Potential von -3040 mV an der Kathode jedoch auch eine Umsetzung der schwerer reduzierbaren Substanz 3-Buten-2-on zu erwarten und da sich dieses Potential nahe dem Rand des Potentialfensters des Grundelektrolyten befindet, auch eine teilweise Umsetzung von Lösungsmittel und Leitsalz. Beobachtungen während der Elektrolyse bestätigen dies: Der Anfangsstrom war mit 450 mA ca. fünf mal so groß als bei den anderen Elektrolysen und an der Kathode bildeten sich braune Schlieren und kleine Bläschen. Nachdem der Strom innerhalb der ersten fünf Minuten auf ca. 100 mA abfiel und bis zur elften Minute nicht weiter sank, wurde die Elektrolyse beendet, um eine weitere Zersetzung des Grundelektrolyten zu vermeiden.

Die Nettoladungsmenge betrug  $Q_{\text{net}} = 20,9 \text{ C}$ . Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  nötig. Anhand der aufgenommenen Cyclovoltammogramme vor und nach der Elektrolyse kann von einer vollständigen Umsetzung von E-Zimtsäuremethylester ausgegangen werden. Die Strom/Spannungskurven lassen hingegen keine Folgerungen über 3-Buten-2-on zu, da diese Substanz schon im vor der Elektrolyse aufgenommenen Cyclovoltammogramm nur als eine kleine Schulter des ansteigenden Grundstroms zu sehen war.

Auch anhand des Gaschromatogramms (Abb. 3.24) kann nicht bewiesen werden, inwieweit 3-Buten-2-on umgesetzt wurde, da diese Verbindung so flüchtig ist, dass sie schon zusammen mit dem Lösungsmittel Hexan aus der Säule eluiert wird und daher nicht detektiert werden kann.

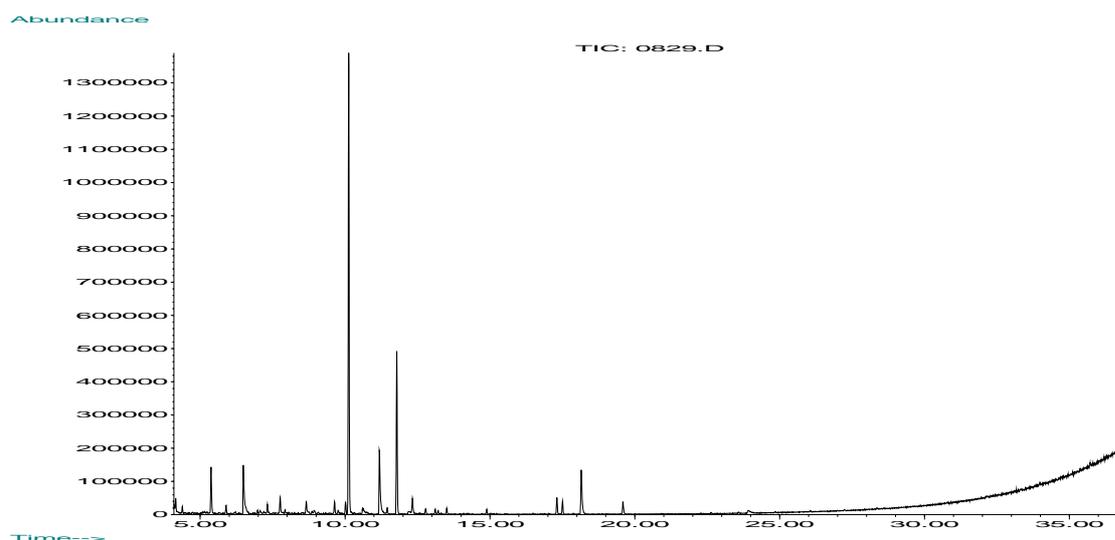


Abb. 3.24: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von E-Zimtsäuremethylester + 3-Buten-2-on bei -3040 mV.

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.10 zu entnehmen.

Tabelle 3.10: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.24) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

t / min	Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse
4,152	Dodekan *
4,383	2,4-Dimethylundekan *
5,374	3-Phenylpropansäuremethylester *
5,895	Tridekan *
6,484	179
7,322	Zimtsäuremethylester *
7,757	Tetradekan *
8,663	183
9,637	Pentadekan *
10,021	192
10,123	220
11,183	203
11,465	Heptadekan *
11,789	220

(Fortsetzung auf S. 58)

Tabelle 3.10: (Fortsetzung)

12,310	229
17,307	Dibutylphthalat (Verunreinigung des Hexans)*
17,504	285
17,880	3,4-Phenylcyclopentanon ( <b>47</b> ) *
18,153	270
19,597	267

Die Massenspektren zu den beiden größten Peaks im Gaschromatogramm haben  $\frac{m}{z} = 220$  als

Signal bei höchster Masse. Anhand der MS-Daten konnten diese Peaks keiner Verbindung zugeordnet werden. Die während der Elektrolyse gemachten Beobachtungen (s.o.) weisen auf eine Beteiligung des Grundelektrolyten an der Bildung dieser Produkte hin.

Das Cyclohydrodimer **47**, das Hydrierungsprodukt 3-Phenylpropansäuremethylester und das Edukt E-Zimtsäuremethylester selbst konnten wie schon in Elektrolyse 5, 6 und 7 auch hier nachgewiesen werden.

Das Auftreten von Dibutylphthalat wurde bereits in Abschnitt 3.6.5 besprochen; auf die Alkane wurde in Abschnitt 3.6.6 eingegangen.

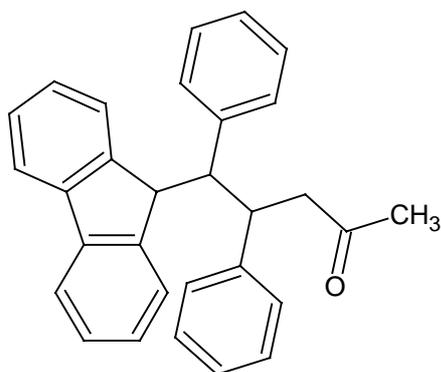
Die Elektrolyse von E-Zimtsäuremethylester und 3-Buten-2-on bei -3040 mV, einem Potential bei dem beide Edukte und in gewissem Ausmaß auch der Grundelektrolyt reduziert werden, ergab eine nicht identifizierbare Substanz mit  $\frac{m}{z} = 220$  als Signal bei höchster

Masse, deren Peak im Gaschromatogramm die mit Abstand höchste Intensität aufwies. Dem Cyclohydrodimer (CHD) **47** konnte ein intensitätsschwacher Peak zugeordnet werden. 3-Phenylpropansäuremethylester, das Hydrierungsprodukt von E-Zimtsäuremethylester, war ebenfalls im Produktgemisch enthalten. Hydrodimere von 3-Buten-2-on oder gemischte Hydrodimere wurden hingegen nicht gebildet.

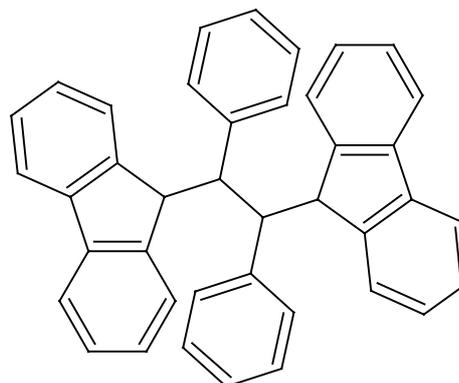
### 3.6.9 Elektrolyse 9: 9-Benzylidenfluoren + Benzalaceton bei -2340 mV

Nachdem in den vorangegangenen Elektrolysen Eduktkombinationen mit mittleren bzw. großen Reduktionspeakpotentialdifferenzen gewählt wurden, soll hier eine Kombination mit sehr kleiner Reduktionspeakpotentialdifferenz elektrolysiert werden.

Bei der Elektrohrodimerisierung von 9-Benzylidenfluoren ( $-2119 \text{ mV}^1$ ) und Benzalaceton ( $-2119 \text{ mV}^1$ ) könnten das gemischte lineare Hydrodimer **54** sowie die symmetrischen Hydrodimere **55** von 9-Benzylidenfluoren und **27**, **29**, **30**, und **31** von Benzalaceton entstehen. Zyklische Hydrodimere unter Beteiligung von 9-Benzylidenfluoren sind aus sterischen Gründen nicht zu erwarten.



**54** (GLHD) M = 402



**55** (LHD) M = 510

Die Nettoladungsmenge bei dieser Elektrolyse betrug  $Q_{\text{net}} = 31,0 \text{ C}$ . Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  nötig. Im Cyclovoltammogramm vor der Elektrolyse (Abb. 3.25) war ein großer Peak bei  $-2119 \text{ mV}$  zu sehen. Die Reduktionspeakpotentiale der beiden Edukte lagen so nahe beieinander, dass sie zu einem großen Peak verschmolzen. (Der kleine Peak bei  $-2549 \text{ mV}$  kann 9-Benzylidenfluoren zugeordnet werden. Er trat auch bei Messungen auf, in denen dem Grundelektrolyten nur diese Verbindung zugesetzt wurde.) Nach der Elektrolyse war in der Strom/Spannungskurve bei  $-2119 \text{ mV}$  nur noch ein sehr kleiner Peak zu sehen, der auf eine ca. 90%ige Umsetzung der Edukte hindeutet.

<sup>1</sup> Da die beiden Edukte bei ähnlichen Potentialen reduziert werden, sind ihre Reduktionspeaks im vor der Elektrolyse aufgenommenen Cyclovoltammogramm zu einem großen Peak verschmolzen.

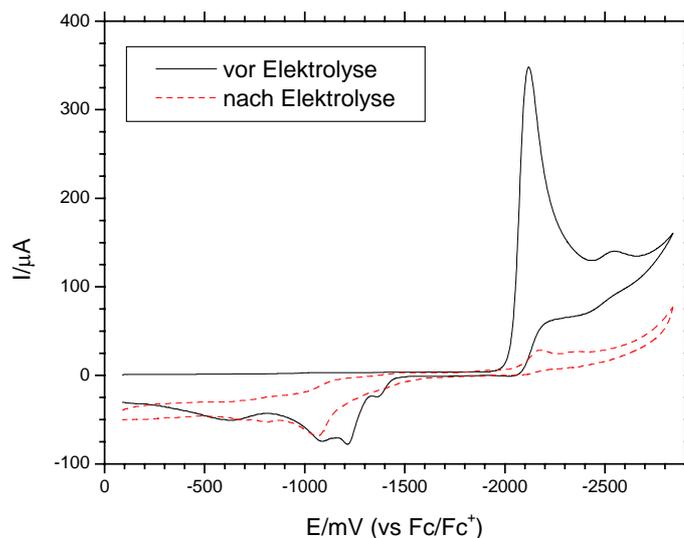


Abb. 3.25: Cyclovoltammogramme der Elektrolytlösung vor und nach der Elektrolyse von 9-Benzylidenfluoren + Benzalaceton bei -2340 mV.

Im Gaschromatogramm der Elektrolysenprodukte (Abb. 3.26) ist der Peak mit der höchsten Intensität 9-Benzylidenfluoren zuzuordnen, während von Benzalaceton kein Peak zu sehen ist, dieses Edukt also vollständig umgesetzt wurde. Unter der Annahme einer 90%igen Umsetzung stimmt die geflossene Nettoladungsmenge mit der für eine Hydrodimerisierung benötigten Ladungsmenge überein. Da von beiden Edukten aber auch die Hydrierungsprodukte **58** und **62** detektiert wurden, zu deren Bildung doppelt so viele Elektronen wie zur Hydrodimerisierung benötigt werden, müssen zusätzlich auch Prozesse stattgefunden haben, bei denen weniger als 1 F verbraucht wird (z.B. Polymerisation, Schema 3.4).

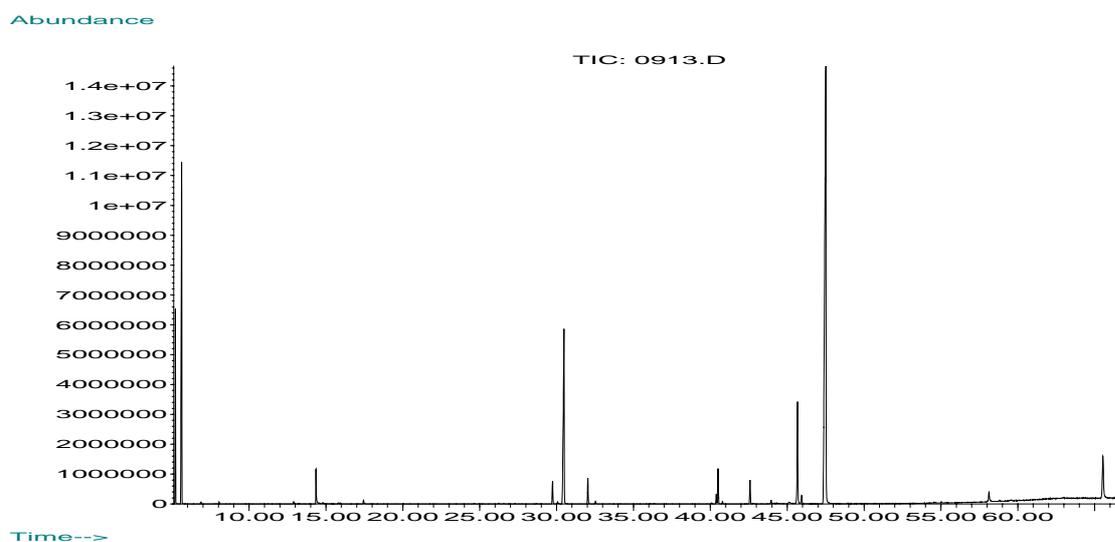


Abb. 3.26: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von 9-Benzylidenfluoren + Benzalaceton bei -2340 mV.

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.11 zu entnehmen.

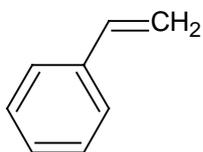
Tabelle 3.11: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.26) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

<b>t / min</b>	<b>Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse</b>	<b>Verbindung ebenfalls detektiert bei Elektrolyse Nr.</b>
5,199	Styrol ( <b>56</b> ) *	10
5,609	2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (aus Lösungsm.) *	1, 2, 4, 10
6,873	Benzaldehyd ( <b>57</b> ) *	10
8,052	281	
12,904	129	
14,347	Tributylamin (aus Leitsalz) *	1, 2, 4, 10
14,800	144	
15,799	129	
15,910	4-Phenyl-2-butanon ( <b>58</b> ) *	
17,439	129	10
24,623	(Z)-Stilben ( <b>59</b> ) *	10
26,238	Fluoren ( <b>60</b> ) *	10
26,562	203	
27,280	170	
28,715	194	
29,740	(E)-Stilben *	10
30,056	244	
30,475	9H-Fluoren-9-on ( <b>61</b> ) *	10
32,029	208	
32,525	211	10
40,085	Isomer des Cyclohydrodimer <b>31</b> von Benzalacetone	1
40,384	270	10
40,503	Isomer des Cyclohydrodimer <b>31</b> von Benzalacetone	1, 2
40,794	253	

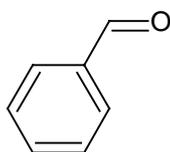
(Fortsetzung auf S. 62)

Tabelle 3.11: (Fortsetzung)

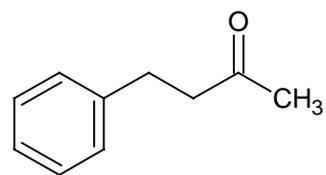
42,587	9-Benzylfluoren ( <b>62</b> ) *	10
43,963	299	10 (MS identisch bis auf Signal bei 299)
45,133	270	10
45,671	304	10
45,945	299	10 (MS identisch bis auf Signal bei 299)
47,508	9-Benzylidenfluoren ( <b>10</b> )	10
58,126	gemischtes lineares Hydrodimer ( <b>54</b> )	
65,532	9-(9H-Fluoren-9-yliden)-9H-Fluoren ( <b>63</b> ) *	



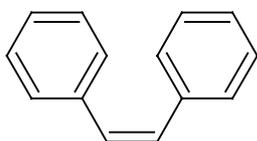
**56** Styrol



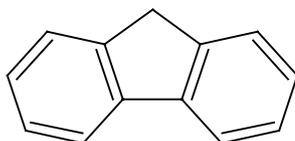
**57** Benzaldehyd



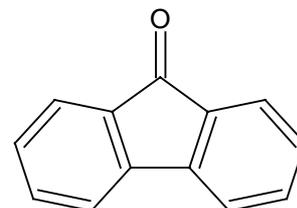
**58** 4-Phenyl-2-butanon



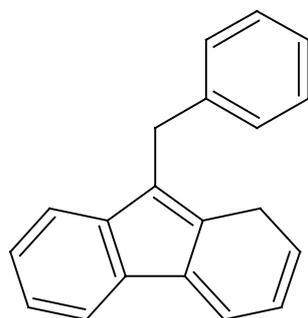
**59** (Z)-Stilben



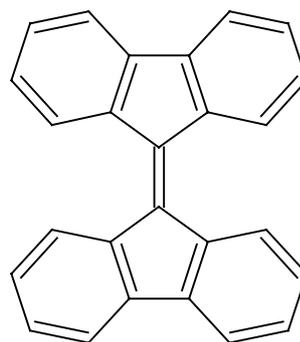
**60** Fluoren



**61** 9H-Fluoren-9-on

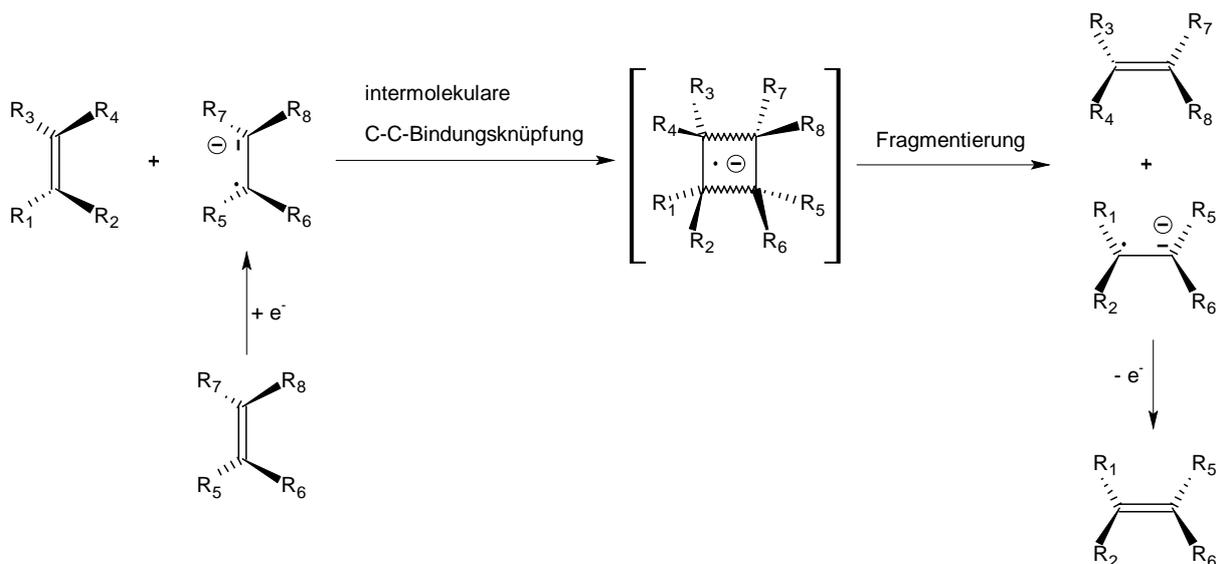


**62** 9-Benzylfluoren

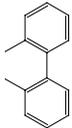


**63** 9-(9H-fluorene-9-yliden)-9H-Fluoren

Besonders auffällig bei dieser Elektrolyse sind die Verbindungen **63** und **59** sowie **61** und **57**, deren Entstehung durch eine elektrochemisch induzierte Metathesereaktion denkbar wäre, wie sie in Schema 3.15 gezeigt ist.



Schema 3.15: Elektrochemisch reaktiv induzierte Metathesereaktion an Alkenen.

Für  $R_1 + R_2, R_5 + R_6 =$  ,  $R_3, R_7 =$   und  $R_4, R_8 = H$  ergibt sich damit die Metathese von 2 Äquivalenten 9-Benzylidenfluoren zu je einem Äquivalent **59** bzw. **63**. Eine analog verlaufende, jedoch oxidativ elektrochemisch induzierte Metathese von Olefinen wurde in der Literatur bereits beschrieben [20]. Anstatt an der C-C-Doppelbindung eines Alkens könnte die in Schema 3.15 gezeigte Reaktion auch an der C-O-Doppelbindung von Benzalaceton stattfinden. Mit 9-Benzylidenfluoren als Reaktionspartner könnte auf diese Weise **61** entstehen, mit Benzalaceton als Reaktionspartner **57**. Die Verbindungen **59**, **61** und **57** wurden auch bei Elektrolyse **10** gebildet, bei der 9-Benzylidenfluoren zusammen mit Fumarsäurediethylester elektrolysiert wurde. Insgesamt weisen die Elektrolysen **9** und **10** viele gemeinsame Produkte auf, wie der letzten Spalte von Tabelle 3.11 leicht zu entnehmen ist. Man kann annehmen, dass diese Produkte aus 9-Benzylidenfluoren entstanden sind.

Der Peak bei 58,126 min konnte anhand des zugehörigen Massenspektrums in Abbildung 3.27 dem gemischten linearen Hydrodimers **54** zugeordnet werden, dessen Hauptfragmentierungen in Schema 3.16 gezeigt sind.

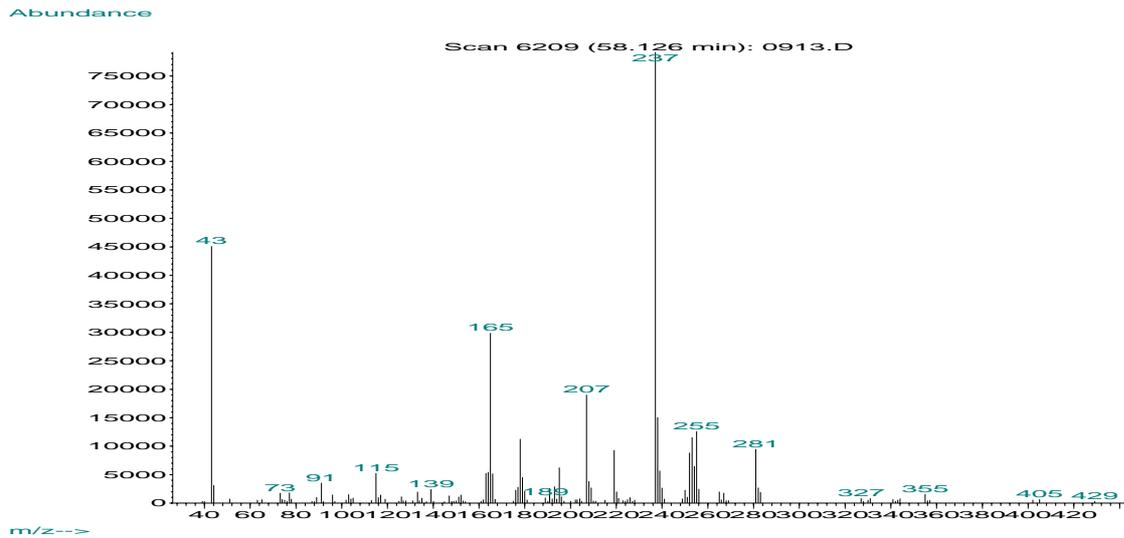
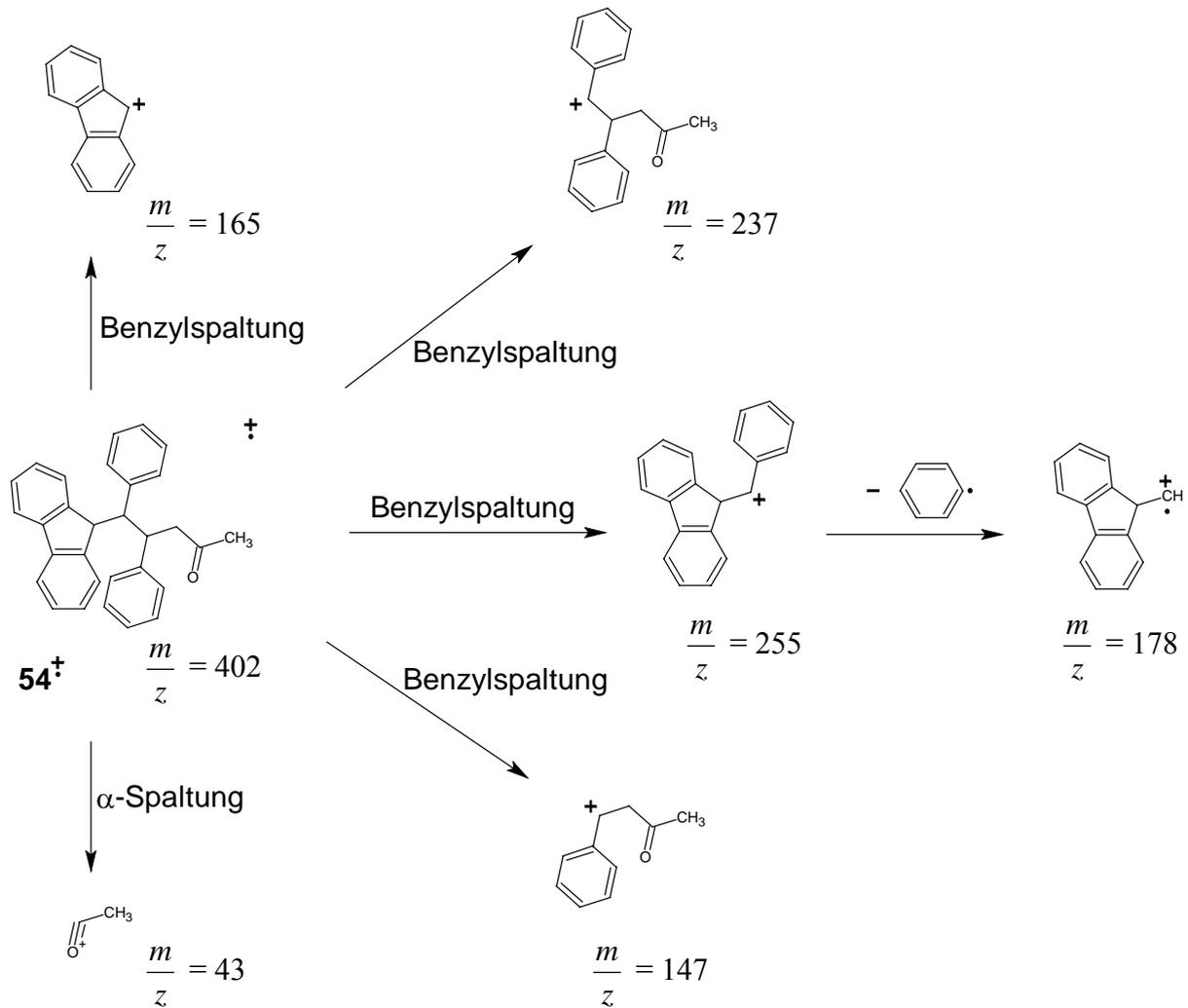


Abb. 3.27: Massenspektrum zu Peak bei 58,126 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 9; die Signale 429, 405, 355, 344, 327, 281, und 207 sind für diese Retentionszeit nicht signifikant, sie sind als sogenanntes Bluten der Säule zu fast allen Zeiten vertreten.



Schema 3.16: Hauptfragmentierungen von **54**.

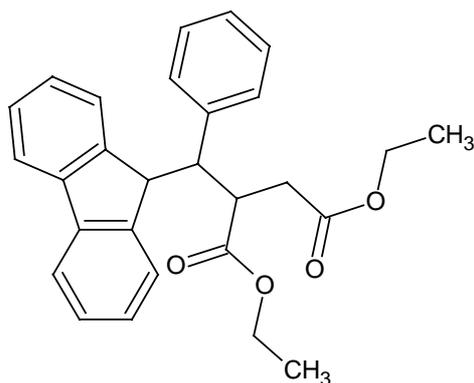
Von Benzalaceton konnten 2 Isomere des Cyclohydrodimers **31**, welche auch in den Elektrolysen 1 und 2 detektiert wurden, nachgewiesen werden (s. Abschnitt 3.6.1.2). Ob auch das lineare Hydrodimer von 9-Benzylidenfluoren (**55**) gebildet wurde, ist aus den vorliegenden GC-MS-Daten nicht ersichtlich, da die nach seiner Molmasse abgeschätzte Retentionszeit von **55** größer als die im Gaschromatogramm aufgezeichnete Zeit ist.

Die Elektrolyse von 9-Benzylidenfluoren und Benzalaceton bei -2340 mV, einem Potential, das um ca. 200 mV negativer ist als die sehr nahe beieinander liegenden Reduktionspeakpotentiale der Edukte, ergab das gemischte lineare Hydrodimer **54**, 2 Isomere des Cyclohydrodimers **31**, die Hydrierungsprodukte beider Edukte **58** und **62** und eine Vielzahl weiterer, anhand der GC-MS-Daten teils nicht identifizierbarer Verbindungen. Vier der entstandenen Produkte deuten darauf hin, dass eine Metathesereaktion stattgefunden hat.

### **3.6.10 Elektrolyse 10: Fumarsäurediethylester + 9-Benzylidenfluoren bei -2340 mV**

Da bei der Elektrolyse von 9-Benzylidenfluoren mit Benzalaceton (s. Abschnitt 3.6.9) neben einem gemischten Hydrodimer auch Produkte entstanden, die auf eine Metathesereaktion mit 9-Benzylidenfluoren (-2177 mV) hindeuten, sollte diese Verbindung auch in Elektrolyse 10 als Edukt eingesetzt werden, um zu überprüfen, ob die entsprechenden Produkte auch mit einem anderen Reaktionspartner gebildet werden. Fumarsäurediethylester (-1918 mV) schien aufgrund seines vergleichbaren Reduktionspeakpotentials hierfür gut geeignet zu sein.

Bei der Elektrohydrodimerisierung von Fumarsäurediethylester und 9-Benzylidenfluoren könnten sowohl das gemischte lineare Hydrodimer **64** als auch die symmetrischen Hydrodimere **42** und **43** von Fumarsäurediethylester und **55** von 9-Benzylidenfluoren entstehen. Zyklische Hydrodimere unter Beteiligung von 9-Benzylidenfluoren sind aus sterischen Gründen nicht zu erwarten.



**64** (GLHD) M = 428

Die Nettoladungsmenge bei dieser Elektrolyse betrug  $Q_{\text{net}} = 43,2 \text{ C}$ . Für eine vollständige Umsetzung der Edukte nach Schema 3.1 bzw. 3.2 wäre bei den verwendeten Stoffmengen eine Ladungsmenge von  $Q_{\text{Hydrodim.}} = 33,7 \text{ C}$  nötig. Der Peak von Fumarsäurediethylester lag im direkt vor der Elektrolyse aufgenommenen Cyclovoltammogramm bei  $-1918 \text{ mV}$  und hatte nach der Elektrolyse noch knapp 2% der ursprünglichen Intensität, der Peak von 9-Benzylidenfluoren lag bei  $-2177 \text{ mV}$  und hatte nach der Elektrolyse noch eine Intensität von ca. 20% der ursprünglichen. Da trotz nicht vollständig umgesetzter Edukte eine Nettoladungsmenge von  $Q_{\text{net}} = 43,2 \text{ C}$  geflossen war, müssen ebenfalls Prozesse stattgefunden haben, die mehr als 1 F benötigen, wie z.B. eine Hydrierung der Edukte (Schema 3.3). Im Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte (Abb. 3.28) kann der Peak mit der größten Intensität bei 47,474 min dem Edukt 9-Benzylidenfluoren und der Peak bei 42,588 min dessen Hydrierungsprodukt **62** zugeordnet werden.

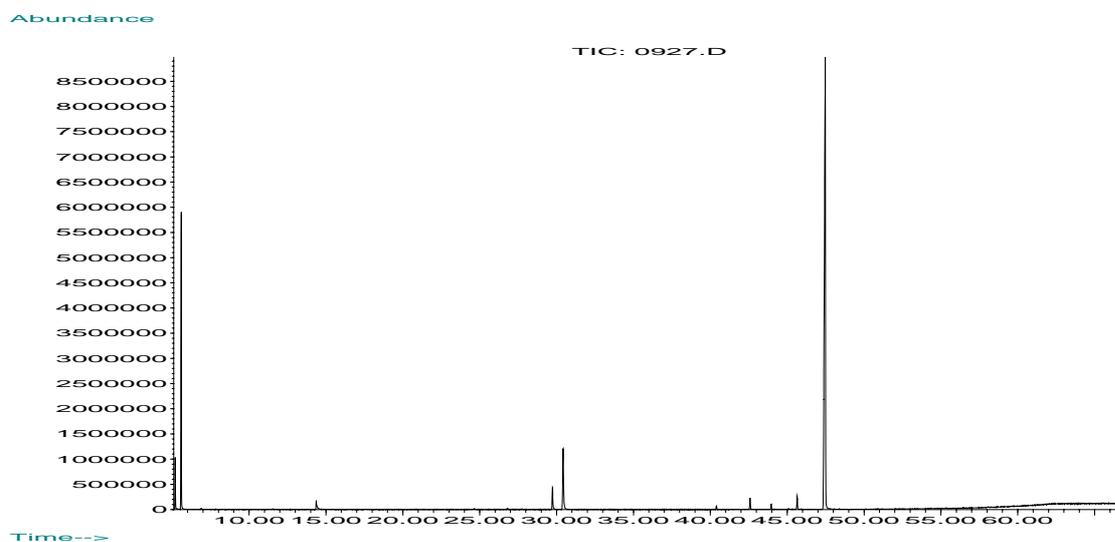


Abb. 3.28: Gaschromatogramm der Elektrolyseprodukte von Fumarsäurediethylester + 9-Benzylidenfluoren bei  $-2340 \text{ mV}$ .

Die Retentionszeiten der Peaks und die ihnen anhand der MS-Daten zugeordneten Stoffe sind Tabelle 3.12 zu entnehmen.

Tabelle 3.12: Zuordnung von Verbindungen zu den Peaks im Gaschromatogramm (Abb. 3.28) durch die aufgenommenen Massenspektren. Die mit \* gekennzeichneten Stoffe konnten mit Hilfe der Software HP Chemstation durch einen Abgleich mit den Massenspektren der NIST98-Datenbank den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden.

<b>t / min</b>	<b>Zuordnung bzw. Signal bei höchster Masse</b>	<b>Verbindung ebenfalls detektiert bei Elektrolyse Nr.</b>
5,191	Styrol ( <b>56</b> ) *	9
5,583	2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (aus Lösungsm.) *	1, 2, 4, 9
6,882	Benzaldehyd ( <b>57</b> ) *	9
14,356	Tributylamin *	1, 2, 4, 9
17,551	129	9
24,650	(Z)-Stilben ( <b>59</b> ) *	9
26,255	Fluoren ( <b>60</b> ) *	9
26,819	234	
27,759	173	
29,732	(E)-Stilben *	9
30,424	9H-Fluoren-9-on ( <b>61</b> ) *	9
32,585	211	9
40,401	270	9
42,588	9-Benzylfluoren ( <b>62</b> ) *	9
43,963	270	9 (MS identisch bis auf Signal bei 299)
45,091	270	9
45,646	304	9
45,928	270	9 (MS identisch bis auf Signal bei 299)
47,474	9-Benzylidenfluoren ( <b>10</b> )	9
54,291	gemischtes lineares Hydrodimer ( <b>64</b> )	
55,341	337	
58,058	255	

In den GC-MS-Daten von Elektrolyse 10 fallen viele Parallelen zu Elektrolyse 9 auf, insbesondere die Produkte **61** und **57** sowie **59**, deren Entstehung auf eine Metathesereaktion hindeutet (s. Abschnitt 3.6.9).

Ein kleiner Peak im ansteigenden Background des Gaschromatogramms bei 54,291 min konnte anhand des zugehörigen Massenspektrums (Abb. 3.29) dem gemischten linearen Hydrodimer **64** zugeordnet werden. Dazu wurden mit Hilfe der Software HP Chemstation zunächst die Backgroundsignale des Massenspektrums, also Signale, die für diese Retentionszeit nicht signifikant sind, da sie als sogenanntes Bluten der Säule zu fast allen Zeiten des Chromatogramms vertreten sind, ermittelt. Als für diese Retentionszeit signifikanten Signale bleiben: 91, 97, 165, 178, 219, 255, 263, 291, 337 und 428. Diese Massen stimmen mit den in Schema 3.17 gezeigten Hauptfragmentierungen von **64** überein.

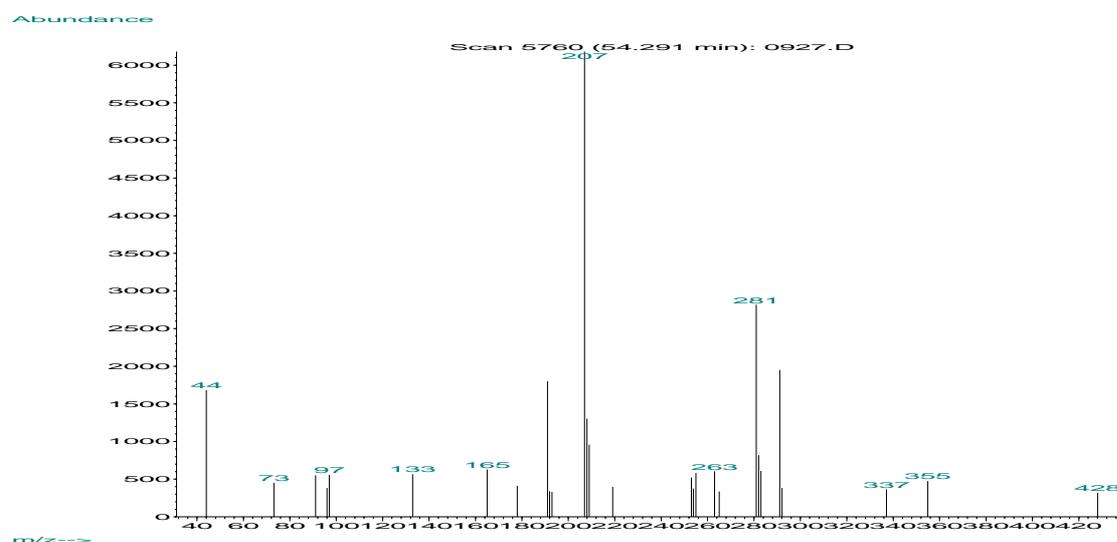
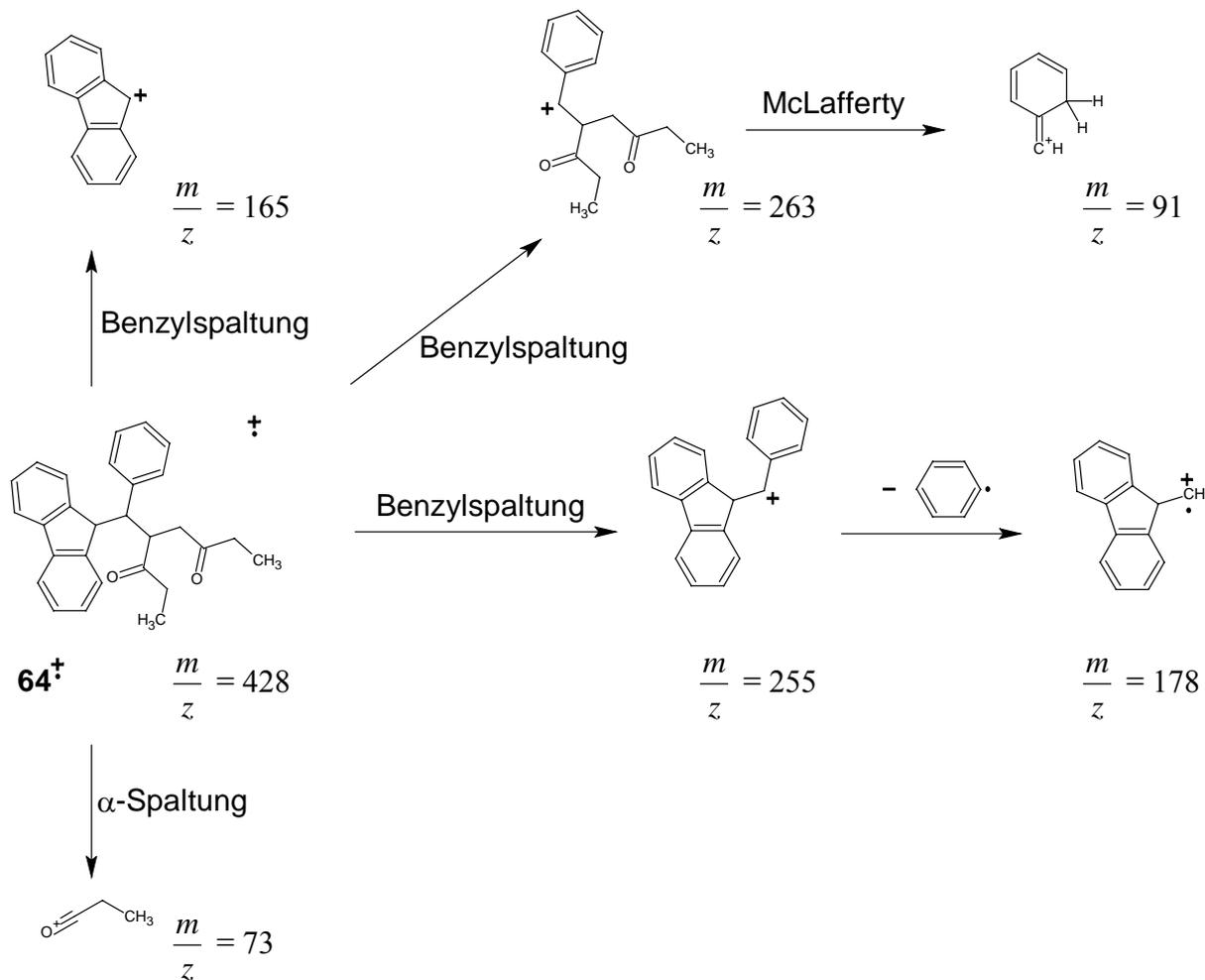


Abb. 3.29: Massenspektrum zu Peak bei 54,291 min im Gaschromatogramm von Elektrolyse 10 (mit Backgroundsignalen).



Schema 3.17: Hauptfragmentierungen von **64**.

Die Elektrolyse von 9-Benzylidenfluoren und Fumarsäurediethylester bei -2340 mV, einem Potential, bei dem beide Edukte reduziert werden, ergab das gemischte lineare Hydrodimer **64**, das Hydrierungsprodukt von 9-Benzylidenfluoren **62** sowie eine Vielzahl weiterer, anhand der GC-MS-Daten teils nicht identifizierbarer Verbindungen, jedoch weder Hydrodimere von Fumarsäurediethylester, noch dessen Hydrierungsprodukt. Wie in Elektrolyse 9 scheint auch hier eine Metathesereaktion stattgefunden zu haben.

## 3.7 Zusammenfassende Ergebnisse der Elektrolysen und Ausblick

Bei drei der zehn durchgeführten Elektrolysen konnte im Produktgemisch ein gemischtes Hydrodimer nachgewiesen werden (Elektrolyse 3, 9 und 10). Eine Abhängigkeit von der Reduktionspeakpotentialdifferenz der eingesetzten Edukte wurde dabei nicht festgestellt. Die Bildung des gemischten Cyclohydrodimer aus Fumarsäuredimethylester (-2011 mV) und Acrylsäureethylester (-3010 mV) bei der Elektrolyse 3 (s. Abschnitt 3.6.3) widerlegt die Behauptung aus der Literatur [7, 8], dass bei Differenzen der Reduktionspeakpotentiale über 400 mV die Ausbeute an gemischtem Hydrodimer auf Null sinke.

Bei zwei Elektrolysen (s. Abschnitt 3.6.2 und 3.6.3) bildete sich ein Cyclohydrodimer des schwerer reduzierbaren Eduktes, obwohl das an der Kathode angelegte Potential positiver als dessen Reduktionspeakpotential war. Da eine direkte Reduktion an der Elektrode damit unwahrscheinlich ist, müssen diese Edukte von einer im Laufe der Elektrolyse entstandenen Spezies in der Lösung reduziert worden sein. Dies widerlegt die Aussage [6], dass man bei einem Elektrolysenpotential, das positiver als das Reduktionspotential der schwerer reduzierbaren Komponente ist, nicht mit der Bildung von symmetrischen Hydrodimeren rechnen kann.

Neben den erwünschten Hydrodimeren bildeten sich bei den Elektrolysen meist viele Nebenprodukte. In sechs Fällen konnten mit Hilfe der GC-MS-Kopplungstechnik Hydrierungsprodukte der eingesetzten Edukte nachgewiesen werden. Bei mindestens fünf Elektrolysen muss man wegen der kleinen geflossenen Ladungsmenge von einer Bildung von Polymeren (s. Abschnitt 3.6.1.2) ausgehen.

Zur Unterdrückung der Polymerisation und Steigerung der Ausbeute an Hydrodimer wird in vielen älteren Artikeln zur Elektrohydrodimerisierung elektronenarmer Alkene von einer kleinen Zugabe von Wasser zum Elektrolyten berichtet [16, 17, 18, 6, 7, 8]. In einem Experiment, bei dem die gleiche Eduktkombination bei gleichem Potential einmal mit und einmal ohne Wasser elektrolysiert wurde, konnte jedoch der gegenteilige Effekt festgestellt werden: Bei der Elektrolyse ohne Wasser wurden sowohl ein gemischtes als auch zwei symmetrische Hydrodimere gebildet (s. Abschnitt 3.6.3), wohingegen sich unter den Produkten der Elektrolyse mit Wasserzusatz keine Hydrodimere befanden (s. Abschnitt 3.6.4).

Bei der Elektrolyse von Fumarsäurediethylester und E-Zimtsäuremethylester (s. Abschnitt 3.6.5 und 3.6.6) wurde 3-Phenylpropansäureethylester gebildet. Im Elektrolyten muss hier also eine Umesterung stattgefunden haben.

Weitere interessante Nebenprodukte, die auf eine Metathesereaktion hindeuten, konnten bei den Elektrolysen mit 9-Benzylidenfluoren (s. Abschnitt 3.6.9 und 3.6.10) nachgewiesen werden.

Die Elektrolyse elektronenarmer Alkene mit dem Ziel der Elektrohydrodimerisierung stellte sich komplizierter heraus als erwartet. Neben zahlreichen Nebenprodukten konnte teilweise kein Hydrodimer nachgewiesen werden. Es entstanden viele Verbindungen, die aufgrund ihrer GC-MS-Daten nicht identifiziert werden konnten. Für weiterführende Untersuchungen sollte man daher stattdessen auf eine informationsreichere HPLC-NMR-Analyse der Elektrolyseprodukte zurückgreifen.

Um das Verhältnis von Hydrodimeren zu anderen Elektrolyseprodukten zu steigern, könnten außer dem hier variierten Potential auch noch die Temperatur, das Lösungsmittel, das Leitsalz und die Eduktkonzentrationen optimiert werden.

## 4 Zusammenfassung

Als Edukte für eine gemischte Elektrohydrodimerisierung wurden 13 elektronenarme Alkene mit unterschiedlichen Substituenten ausgewählt und zur Bestimmung der Reduktionspeakpotentiale cyclovoltammetrisch untersucht. Die relative Lage der Reduktionspeakpotentiale konnte auf induktive, mesomere und sterische Effekte der Substituenten zurückgeführt werden. Um die spätere Identifizierung im Elektrolysegemisch zu erleichtern und die Reinheit zu überprüfen, wurden die Edukte mittels GC-MS und  $^1\text{H-NMR}$  analysiert.

In insgesamt zehn Elektrolysen in einer geteilten Zelle, die mit 50 ml eines  $\text{CH}_3\text{CN}$  / 0.1 M  $(\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$ -Elektrolyten befüllt war, wurden schließlich sechs verschiedene Eduktkombinationen bei unterschiedlichen Potentialen elektrolysiert. Dabei bildeten sich teilweise keine, teilweise nur sehr kleine Mengen Hydrodimere und eine Vielzahl an Produkten, die anhand der GC-MS-Analyse oft nicht identifizierbar waren. Einige allgemeine Aussagen aus der Literatur konnten widerlegt werden (s. Abschnitt 3.6.3). Beispiele hierfür sind die Aussagen, dass bei einer Differenz der Reduktionspotentiale der Edukte von mehr als 400 mV keine gemischten Hydrodimere zu erwarten sind [7, 8] oder jene, dass bei einem Elektrolysenpotential, welches positiver als das Reduktionspotential der schwerer reduzierbaren Komponente ist, kein symmetrisches Hydrodimer derselben gebildet wird [6].

Der in vielen älteren Artikeln zur Elektrohydrodimerisierung elektronenarmer Alkene [16, 17, 18, 6, 7, 8] erwähnte positive Einfluss von dem Elektrolyt zugesetztem Wasser auf die Ausbeute an Hydrodimeren kann nicht bestätigt werden. Vielmehr konnte das Gegenteil beobachtet werden (s. Abschnitt 3.6.4).

In den Elektrolysen 9 und 10 bildeten sich Nebenprodukte, die darauf hindeuten, dass mit dem dort eingesetzten 9-Benzylidenfluoren eine elektrochemisch induzierte Metathesereaktion stattgefunden hat.

Insgesamt gestaltete sich die Elektrohydrodimerisierung der eingesetzten aktivierten Alkene komplizierter als erwartet. Die GC-MS-Kopplungstechnik ist daher nur bedingt für die Untersuchung der Elektrolysegemische geeignet, so dass für weiterführende Experimente eine HPLC-NMR-Analyse zu empfehlen ist.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Verwendete Geräte

- Electrochemical Analyzer BAS CV-50W, BAS 100B und BAS Power Module PWR-3, Bioanalytical Systems, West Lafayette, Indiana
- Jaissle Potentiostat 1001 T-NC, Jaissle Elektronik GmbH, Waiblingen, Deutschland
- 600 MHz-NMR-Aufnahmen: AMX 600, Bruker
- GC-MS: HP 6890 Series GC System, HP 5973 Mass Selective Detector

## 5.2 Cyclovoltammogramme der Edukte

### 5.2.1 Reinigung des Lösungsmittels (Acetonitril) [21]

1.8 l Acetonitril (Firma J. T. BAKER, Niederlande) wurde, nachdem man es über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet hatte, 4 h über 10 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rückfluss gekocht und anschließend abdestilliert. Die Ausführung dieses Vorgangs erfolgte, wie auch alle folgenden, unter Argon. Darauf wurde das Acetonitril 4 h über 2 g Natriumhydrid-Dispersion (60%ige Dispersion in Mineralöl, Fluka) unter Rückfluss gekocht und wieder abdestilliert. Schließlich musste es noch einmal 4 h über 10 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  am Rückfluss gekocht und abdestilliert werden. Das so erhaltene gereinigte Acetonitril wurde über zuvor aktiviertem (12 h bei 140 °C unter Vakuum), neutralem Aluminiumoxid unter Argon im Dunkeln aufbewahrt und konnte so ca. zwei Monate ohne merkliche Qualitätseinbußen verwendet werden.

## 5.2.2 Herstellung des Leitsalzes (Tetra(n-butyl)-ammoniumhexafluorophosphat) [21]

100 g (n-Bu)<sub>4</sub>NBr (Fluka, purum) wurden in 250 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 50 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (Fluka, purum) in 450 ml Aceton (10 min Rühren, um den Stoff möglichst vollständig zu lösen) versetzt. Das ausgefallene farblose NH<sub>4</sub>Br wurde nach 30 min Rühren mit einem Glasrichter mit Faltenfilter abfiltriert und die Lösung dann am Rotationsverdampfer auf ca. 300 ml eingeeengt. Durch Zugabe von 2 l Wasser konnte das TBAHFP (Tetra(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphat) ausgefällt und anschließend mit einer großen Porzellan-Nutsche abgesaugt werden. Der farblose TBAHFP-Niederschlag wurde unter starkem Rühren in einer Lösung von 5 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 300 ml Aceton (Rückflusskochen um NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> möglichst vollständig in Lösung zu bringen) aufgelöst. Von einem Bodensatz von vermutlich nicht gelöstem NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> musste abdekantiert werden, bevor nochmals mit 2 l Wasser ausgefällt und abgesaugt wurde, um schließlich das so erhaltene TBAHFP viermal aus einer Mischung von 300 ml Ethanol und 80 ml Wasser umzukristallisieren. Dabei wurde das TBAHFP zuerst unter Rückflusskochen in Ethanol gelöst, dann das Wasser zugegeben und langsam abgekühlt. Die so erhaltenen, zum Teil noch feucht-klebrigen, stäbchenförmigen Kristalle wurden 48 h bei 100 °C unter Hochvakuum (0,1 mbar) getrocknet und anschließend in einer Pulverflasche im Schrank aufbewahrt. Ausbeute: 84,2 g.

## 5.2.3 Aufbau der elektrochemischen Messzelle [21]

Die Durchführung der Cyclovoltammetrie-Experimente erfolgte in einer 10 ml-Glaszelle mit einer Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode.

Als Arbeitselektrode diente eine Pt-Scheibenelektrode (Ø 3 mm) der Firma Methrom (Filderstadt) verwendet. Die Elektrode wurde vor den Messungen auf einem Filzplättchen ca. 2 min mit einer Aufschlammung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korngröße ca. 0.3 µm) in Wasser poliert, mit Wasser abgespült und anschließend kurz im Trockenofen getrocknet.

Als Gegenelektrode wurde eine Wendel aus Platindraht ( $\varnothing$  1 mm) in die Lösung eingetaucht. Für die Doppelreferenzelektrode hat man einen Silberdraht in eine 0.01 M  $\text{AgClO}_4$  / 0.1 M  $(\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$  /  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung getaucht. Über eine Zwischenfritte, die mit einer 0.1 M  $(\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$  /  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gefüllt und von einer Haber-Luggin-Kapillare mit derselben Füllung gefolgt wurde, war diese mit dem Elektrolyten in der Zelle verbunden. Der Silberdraht war über einen Kondensator ( $C = 0.01 \mu\text{m}$ ) mit einem in Glas eingeschmolzenen dünnen Platindraht, dessen Ende ebenfalls in die Lösung eintauchte, kontaktiert. Das Ende des Platindrahtes sowie das Ende der Haber-Luggin-Kapillare wurden ca. 2 mm von der Arbeitselektrode entfernt zentriert angebracht.

## 5.2.4 Vorbereitung und Messbedingungen

Als Grundelektrolyt diente eine unter Argon hergestellte Lösung von 0.1 M  $(\text{n-Bu})_4\text{NPF}_6$  (s. Abschnitt 5.2.2) in Acetonitril (s. Abschnitt 5.2.1), welche vor den elektrochemischen Messungen von Sauerstoff befreit wurde, indem man 30 min lang Argon einblies. Das verwendete Argon-Gas (Argon 4.8 der Firma Messer-Griesheim, Krefeld) wurde zuvor in vier Trockentürmen (BTS-Katalysator ( $\text{O}_2$ -Reduktion), KOH-Plätzchen,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Trockenmittel mit Feuchtigkeitsindikator) von letzten Resten Sauerstoff und Wasser befreit.

Die Messungen führte man mit jeweils 10 ml Lösungsmittel in der unter 5.2.3 beschriebenen Messzelle an der Electrochemical Workstation BAS 50 unter Steuerung der Software BAS 50 durch. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug 200 mV/s. Zwischen den einzelnen CV-Messungen wurde die Lösung mit einem Magnetrührer kurz durchmengt. Vor Zugabe der Probe erfolgte eine Überprüfung der Reinheit des Lösungsmittels (Potentialfenster) durch Aufnahme eines Cyclovoltammogramms im Bereich von -90 bis -3366mV. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur und unter Argon (s.o.) durchgeführt.

## 5.2.5 Potentialstandard

In den Abbildungen der Cyclovoltammogramme sind die Potentiale gegen den externen Standard Ferrocen/Ferrocinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) angegeben [22]. Dazu wurde das Formalpotential dieses Systems in der verwendeten Zelle unter jeweils gleichen, in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Bedingungen mehrmals gemessen und der Mittelwert gebildet. Dieser betrug  $90 \pm 1$  mV gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.01 M).

## 5.3 $^1\text{H}$ -Kernresonanz-Spektroskopie der Edukte

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden als Routinemessung an einem 600 MHz-Gerät (AMX 600, Bruker) aufgenommen. Die Edukte wurden hierfür in deuteriertem Acetonitril gelöst.

## 5.4 GC-MS-Aufnahmen der Edukte

Zur Aufnahme der GC-MS-Spektren wurden die Edukte in Hexan (0,1 Masse%) gelöst und anschließend an dem unter 5.1 beschriebenen GC-MS-Gerät unter Steuerung der Software HP Chemstation analysiert.

Säulendaten: Bezeichnung DB-5, Länge 25 m, Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,1  $\mu\text{m}$ ;  
Temperaturprogramm: 2 min isotherm bei 60 °C, anschließend Steigerung auf 300 °C in Schritten von 4 K pro Minute, Einspritzblock 280 °C, Kopplung zu MS 320 °C.

## 5.5 Durchführung der Elektrolysen

### 5.5.1 Aufbau der Elektrolysezelle

Die Durchführung der Elektrolysen erfolgte in einer geteilten Zelle (50 ml) mit doppelter Glaswand zur Durchleitung von Kühlwasser, in welcher der Kathodenraum (35 ml) durch eine Fritte von dem Anodenraum (15 ml) getrennt ist. Zur Aufnahme der Cyclovoltammogramme vor und nach den Elektrolysen, wie auch für diese selbst, wurde eine Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode benutzt.

Für die cyclovoltammetrischen Aufnahmen benutzte man als Arbeitselektrode eine Pt-Scheibenelektrode ( $\varnothing$  3 mm) der Firma Metrohm (Filderstadt), welche in die Lösung des Kathodenraumes eintauchte. Die Elektrode wurde vor den Messungen auf einem Filzplättchen ca. 2 min mit einer Aufschlämmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korngröße ca.  $0.3 \mu\text{m}$ ) in Wasser poliert, mit Wasser abgespült und anschließend kurz im Trockenofen getrocknet.

Als Gegenelektrode diente ein Netz aus Platindraht, welches sich ebenfalls in der Lösung des Kathodenraumes befand. Für die Doppelreferenzelektrode wurde ein Silberdraht in eine  $0.01 \text{ M AgClO}_4 / 0.1 \text{ M (n-Bu)}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung getaucht. Über eine Zwischenfritte, gefüllt mit einer  $0.1 \text{ M (n-Bu)}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung, gefolgt von einer 20 cm langen Haber-Luggin-Kapillare mit derselben Füllung, war diese mit dem Elektrolyten im Kathodenraum der Zelle verbunden. Der Silberdraht war über einen Kondensator ( $C = 0.01 \mu\text{m}$ ) mit einem in Glas eingeschmolzenen dünnen Platindraht, dessen Ende ebenfalls in die Lösung des Kathodenraumes eintauchte, kontaktiert. Das Ende des Platindrahtes sowie das Ende der Haber-Luggin-Kapillare wurden ca. 2 mm von der Arbeitselektrode entfernt zentriert angebracht.

Für die Elektrolysen wurde als Arbeitselektrode das Platinnetz im Kathodenraum verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Netz aus Platindraht, welches sich im Anodenraum befand. Die Doppelreferenzelektrode war dieselbe wie bei den cyclovoltammetrischen Aufnahmen. Das Ende des Platindrahtes sowie das Ende der Haber-Luggin-Kapillare befanden sich ca. 2 mm von dem als Arbeitselektrode dienenden Platinnetz des Kathodenraumes entfernt.

## 5.5.2 Vorbereitung und Durchführung der Elektrolyse

Als Grundelektrolyt diente eine unter Argon hergestellte Lösung von 0.1 M (n-Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (s. Abschnitt 5.2.2) in Acetonitril (s. Abschnitt 5.2.1), welche vor der Elektrolyse von Sauerstoff befreit wurde, indem man 30 min lang Argon einblies (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Der Anodenraum der Elektrolysezelle war mit 15 ml CH<sub>3</sub>CN / 0.1 M (n-Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>-Elektrolyt, der Kathodenraum mit 35 ml einer Lösung von zwei Edukten (jeweils 5 mM) in diesem Elektrolyten befüllt. Alle Arbeitsschritte vor den Elektrolysen, die Aufnahme der Strom/Spannungskurven sowie die Elektrolysen selbst wurden unter Argon durchgeführt. Zur Abführung der Reaktionswärme wurde die doppelte Außenwand der Zelle mit Kühlwasser durchspült.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme vor und nach den Elektrolysen erfolgte mit dem Electrochemical Analyzer BAS 100B unter Steuerung der Software BAS 100. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug 200 mV/s. Zwischen den einzelnen CV-Messungen wurde die Lösung im Kathodenraum mit einem Magnetrührer kurz durchmenget.

Die Durchführung der Elektrolysen selbst erfolgte mit dem Electrochemical Analyzer BAS 100B mit angeschlossenem Power-Module PWR-3 unter Steuerung der Software BAS 100 im Modus „bulk electrolysis“. Entscheidend für einen störungsfreien Ablauf der Elektrolyse war hierbei, den Drehschalter am Power-Module auf „Cell“ zu stellen [23].

Eine Ausnahme hiervon waren die Elektrolysen 3 und 4; sie wurden mit dem Potentiostat 1001 T-NC von Jaissle durchgeführt. Das angelegte Potential wurde jeweils so gewählt, dass es ca. 150 mV negativer als das Peakpotential des entsprechenden Eduktes im zuvor aufgenommenen Cyclovoltammogramm der Elektrolytlösung war. Blieb der exponentiell abfallende Strom über einen längeren Zeitraum annähernd konstant (Grundstrom), so wurden die Elektrolysen beendet.

## 5.6 Vorbereitung der Elektrolysegemische zur GC-MS-Untersuchung

Zur Abtrennung des Leitsalzes von den Elektrolyseprodukten schüttelte man nach Beendigung der Elektrolysen 10 ml der Lösungen des Anodenraumes 4 mal mit je 3 ml Hexan aus. Die vereinigten Hexanphasen wurden durch Überströmen mit Argon auf ca. 0,3 ml eingengt und an dem unter 5.1 beschriebenen GC-MS-Gerät unter Steuerung der Software HP Chemstation analysiert. Die Säulendaten und Temperaturprogramme zu den einzelnen Elektrolysen können Tabelle 5.1 entnommen werden.

Tabelle 5.1: Säulendaten und Temperaturprogramme der GC-MS-Analysen zu den Elektrolysen 1 – 10.

Elektrolyse Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Säulenbezeichnung	DB-XLB	DB-XLB	DB-5	DB-XLB	DB-5	DB-5	DB-5	DB-5	DB-5	DB-5
Länge der Säule [m]	15	15	25	15	13	13	13	13	25	25
Durchmesser der Säule [mm]	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Filmdicke [ $\mu\text{m}$ ]	0,25	0,25	0,1	0,25	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Anfangstemperatur der Säule [ $^{\circ}\text{C}$ ] konstant für [min]	60 3	60 3	60 2	60 3	80 2	80 2	80 2	80 2	60 2	60 2
Temperatursteigerung [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	4	4	4	4	6	6	6	6	4	4
Maximaltemperatur der Säule [ $^{\circ}\text{C}$ ]	250	250	250	250	300	300	300	300	300	300
Einspritzblocktemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
Kopplungstemp. zum MS [ $^{\circ}\text{C}$ ]	300	300	320	300	320	320	320	320	320	320

# Anhang

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Edukte:

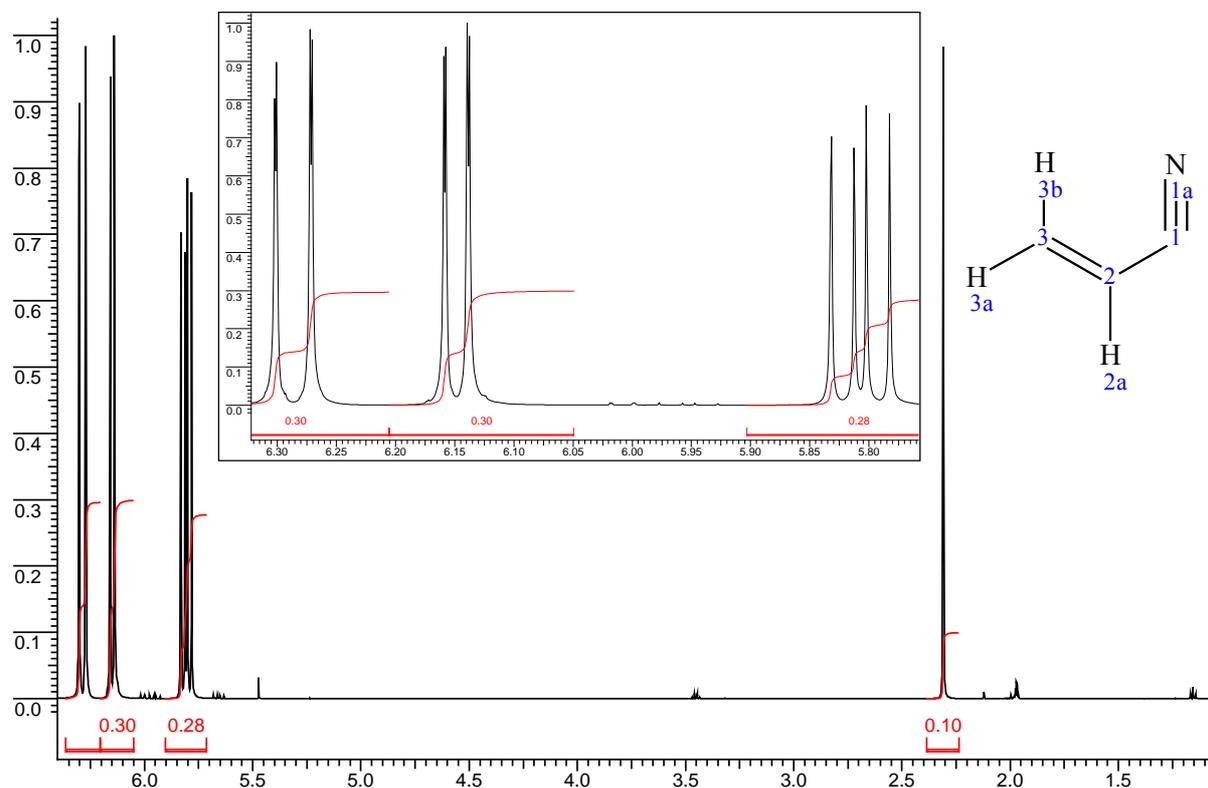


Abb. A-1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Acrylnitril,  $\delta$  5,81 (H(2a), dd,  $^3J(\text{E}) = 11,6$  Hz,  $^3J(\text{Z}) = 17,8$  Hz),  $\delta$  6,15 (H(3a), dd,  $^3J(\text{E}) = 11,9$  Hz,  $^2J = 1,04$  Hz),  $\delta$  6,29 (H(3b), dd,  $^3J(\text{Z}) = 18,11$  Hz,  $^2J = 1,04$  Hz).

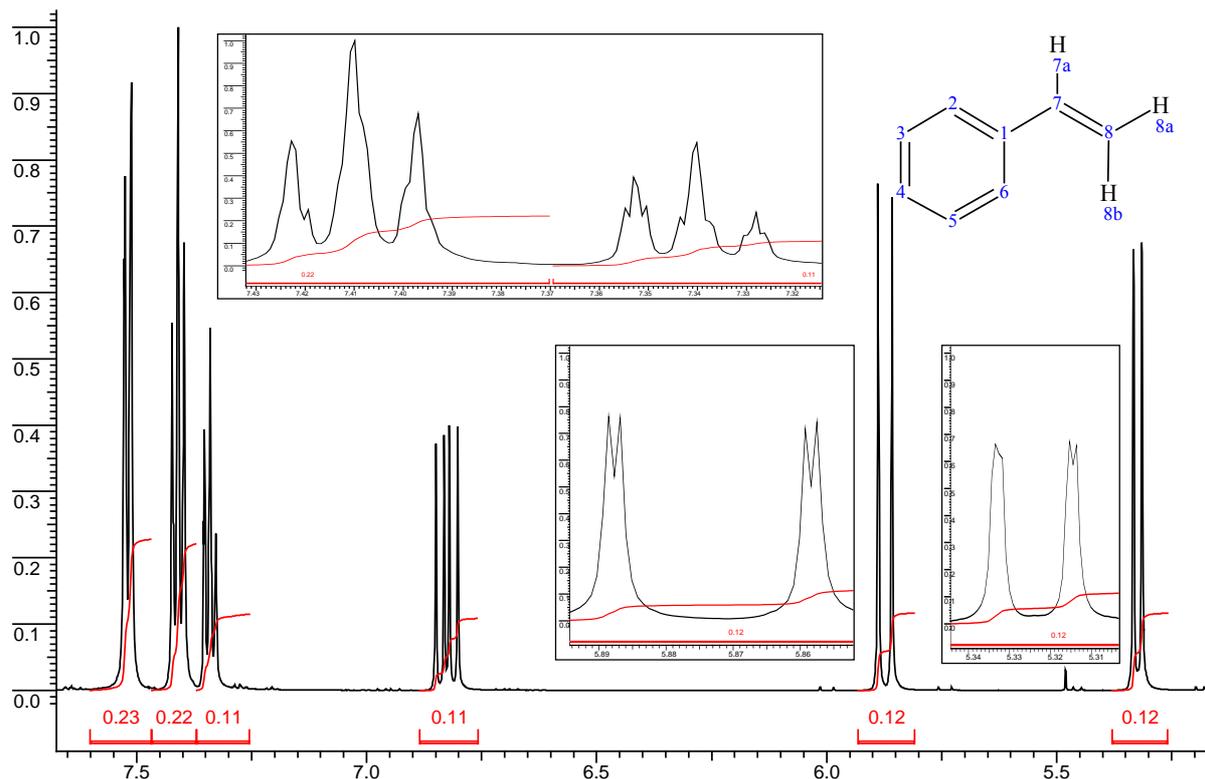


Abb. A-2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Styrol,  $\delta$  5,32 (H(8a), dd,  $^3J(Z) = 10,86$  Hz,  $^2J = 1,04$  Hz),  $\delta$  5,87 (H(8b), dd,  $^3J(E) = 17,59$  Hz,  $^2J = 1,03$  Hz)  $\delta$  6,83 (H(7a), dd,  $^3J(E) = 17,59$  Hz,  $^3J(Z) = 10,87$  Hz),  $\delta$  7,34 (H(4), tt,  $^3J = 7,25$  Hz,  $^4J = 1,5$  Hz),  $\delta$  7,41 (H(3,5), t,  $^3J = 7,75$  Hz),  $\delta$  7,52 (H(2,6), d,  $^3J = 7,76$  Hz).

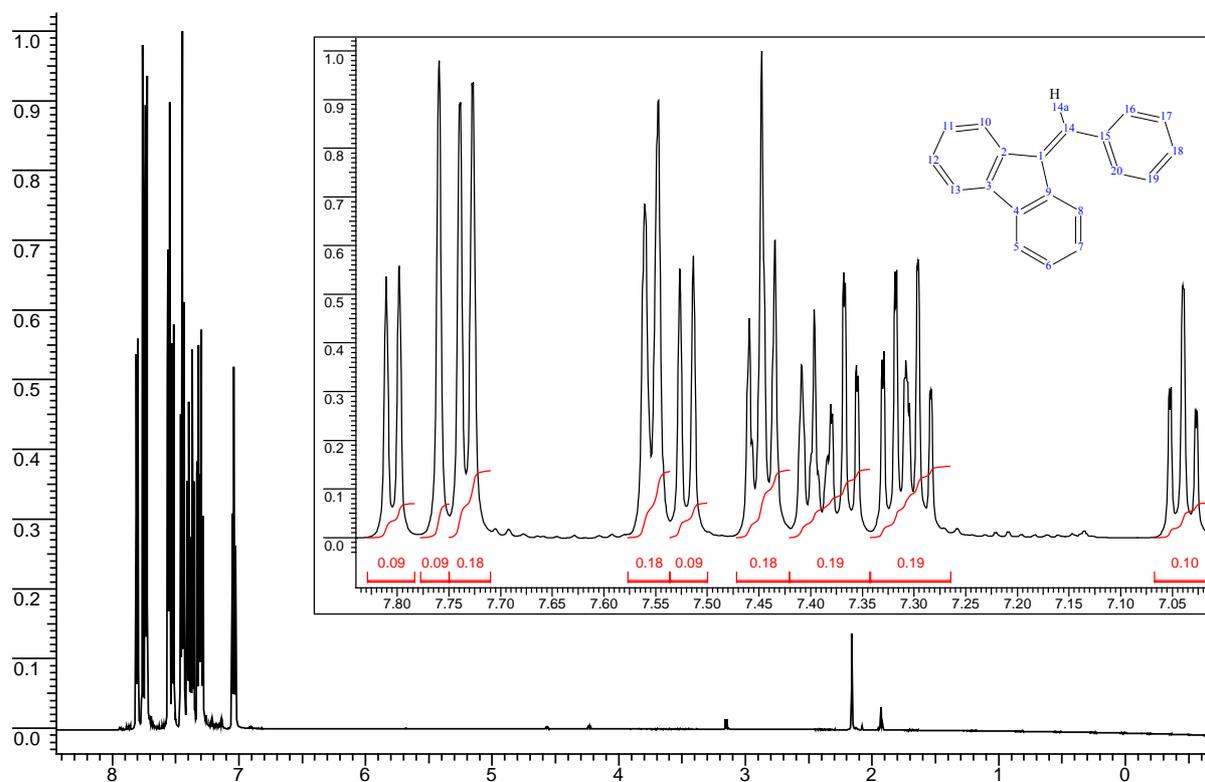


Abb. A-3: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 9-Benzylidenfluoren,  $\delta$  7,04 (H(18), td,  $^3J = 7,4$  Hz,  $^4J = 1,0$  Hz),  $\delta$  7,30 (H(12), td,  $^3J = 7,4$  Hz,  $^4J = 0,7$  Hz),  $\delta$  7,32 (H(6), td,  $^3J = 7,4$  Hz,  $^4J = 1,1$  Hz),  $\delta$  7,37 (H(11), t,  $^3J = 7,2$  Hz),  $\delta$  7,40 (H(7), t,  $^3J = 7,6$  Hz),  $\delta$  7,45 (H(17,19), t,  $^3J = 7,4$  Hz),  $\delta$  7,52 (H(10), d,  $^3J = 7,8$  Hz),  $\delta$  7,55 (H(5,13), d,  $^3J = 8,2$  Hz),  $\delta$  7,73 (H(16,20), dd,  $^3J = 7,4$  Hz,  $^4J = 0,7$  Hz),  $\delta$  7,76 (H(14a), s),  $\delta$  7,80 (H(8), d,  $^3J = 7,8$  Hz).

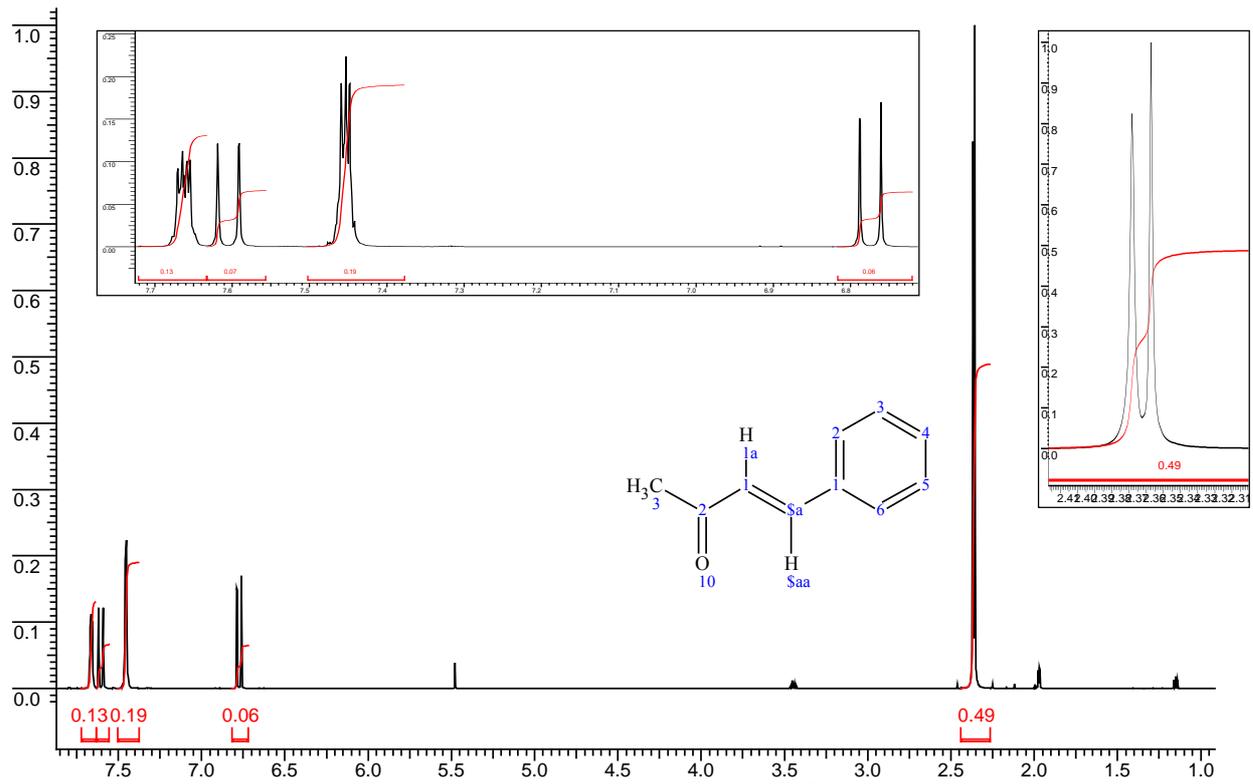


Abb. A-4:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Benzalacetone,  $\delta$  2,36 (H(3), d,  $^3\text{J} = 6,72$  Hz),  $\delta$  6,78 (H(1a), d,  $^3\text{J(E)} = 16,55$  Hz),  $\delta$  7,45 (H(3,5,4), m),  $\delta$  7,61 (H(\$aa\$), d,  $^3\text{J(E)} = 16,56$  Hz),  $\delta$  7,66 (H(2,6), m).

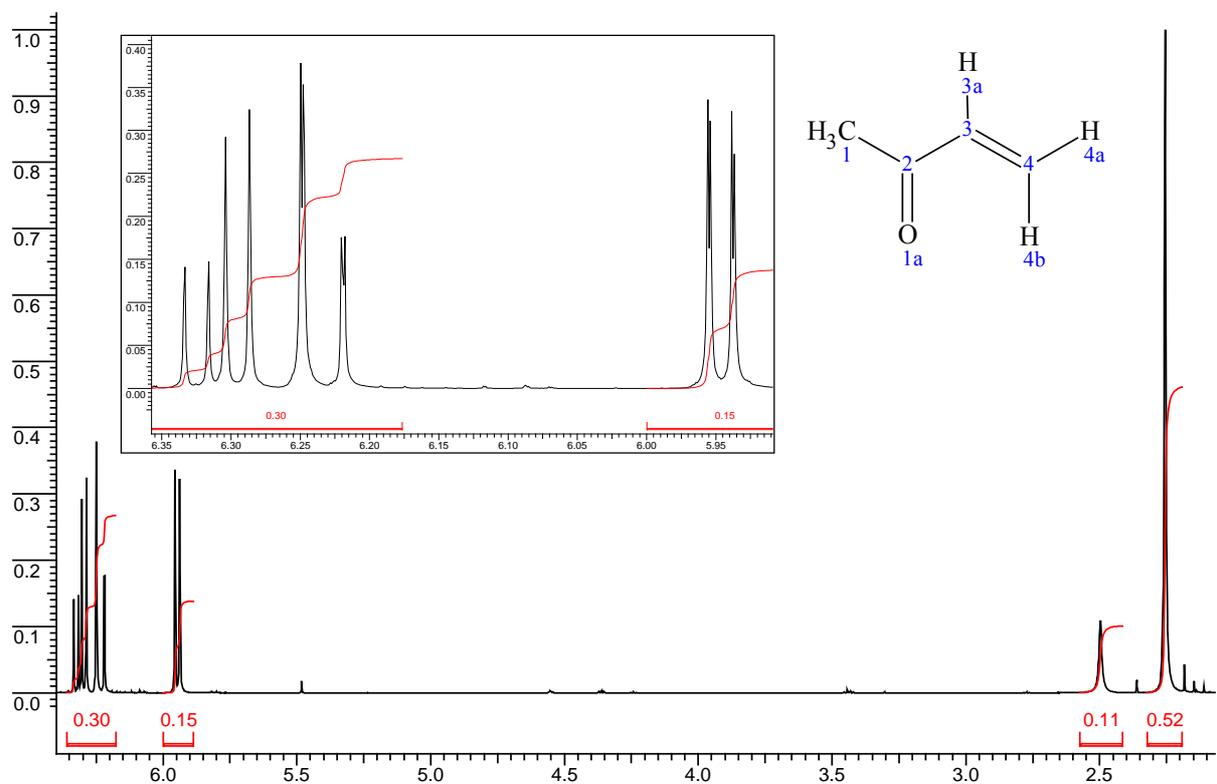


Abb. A-5:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-Buten-2-on,  $\delta$  2,26 (H(1), s),  $\delta$  5,95 (H(4a), dd,  $^3\text{J(Z)} = 10,35$  Hz,  $^2\text{J} = 1,04$  Hz),  $\delta$  6,24 (H(4b), dd,  $^3\text{J(E)} = 17,59$  Hz,  $^2\text{J} = 1,04$  Hz),  $\delta$  6,31 (H(3a), dd,  $^3\text{J(E)} = 17,59$  Hz,  $^3\text{J(Z)} = 10,35$  Hz).

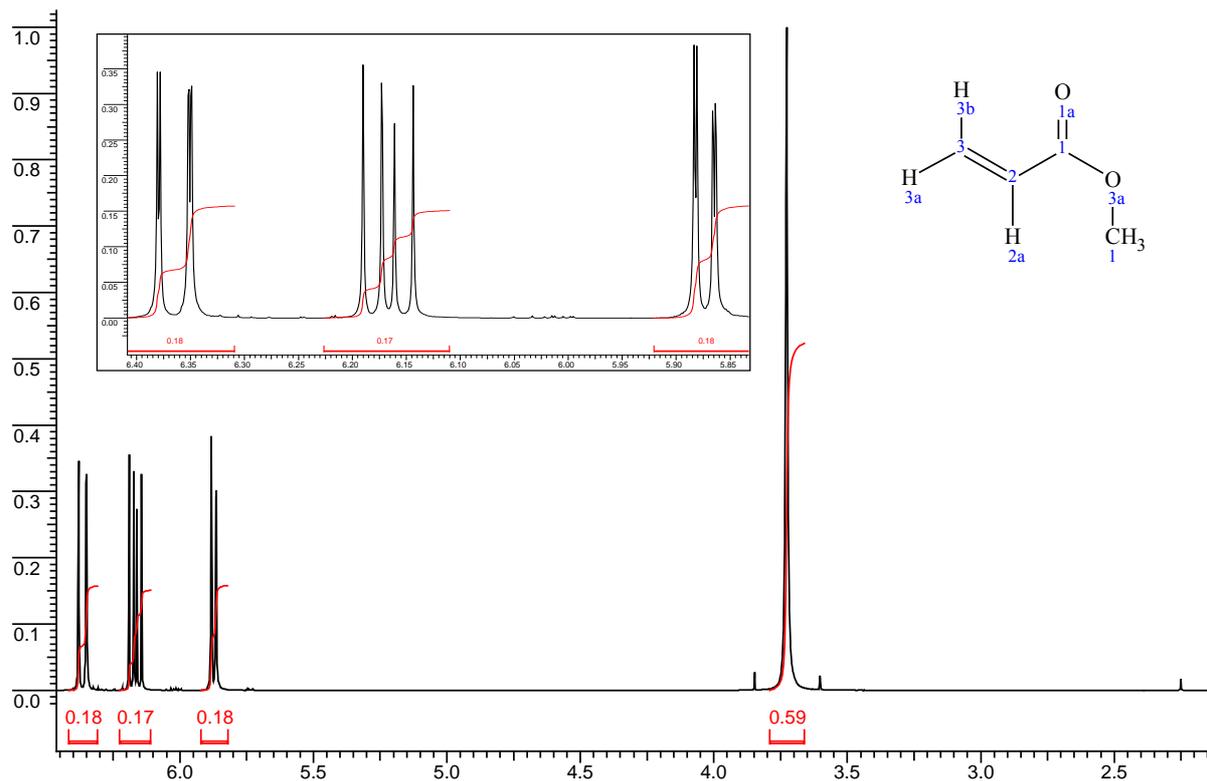


Abb. A-6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Acrylsäuremethylester,  $\delta$  3.73 (H(1), s),  $\delta$  5.87 (H(3a), dd,  $^3J(\text{Z}) = 10,35$  Hz,  $^2J = 1,55$  Hz)  $\delta$  6,16 (H(2a), dd,  $^3J(\text{E}) = 17,59$  Hz,  $^3J(\text{Z}) = 10,35$  Hz),  $\delta$  6,37 (H(3b), dd,  $^3J(\text{E}) = 17,58$  Hz,  $^2J = 1,55$  Hz).

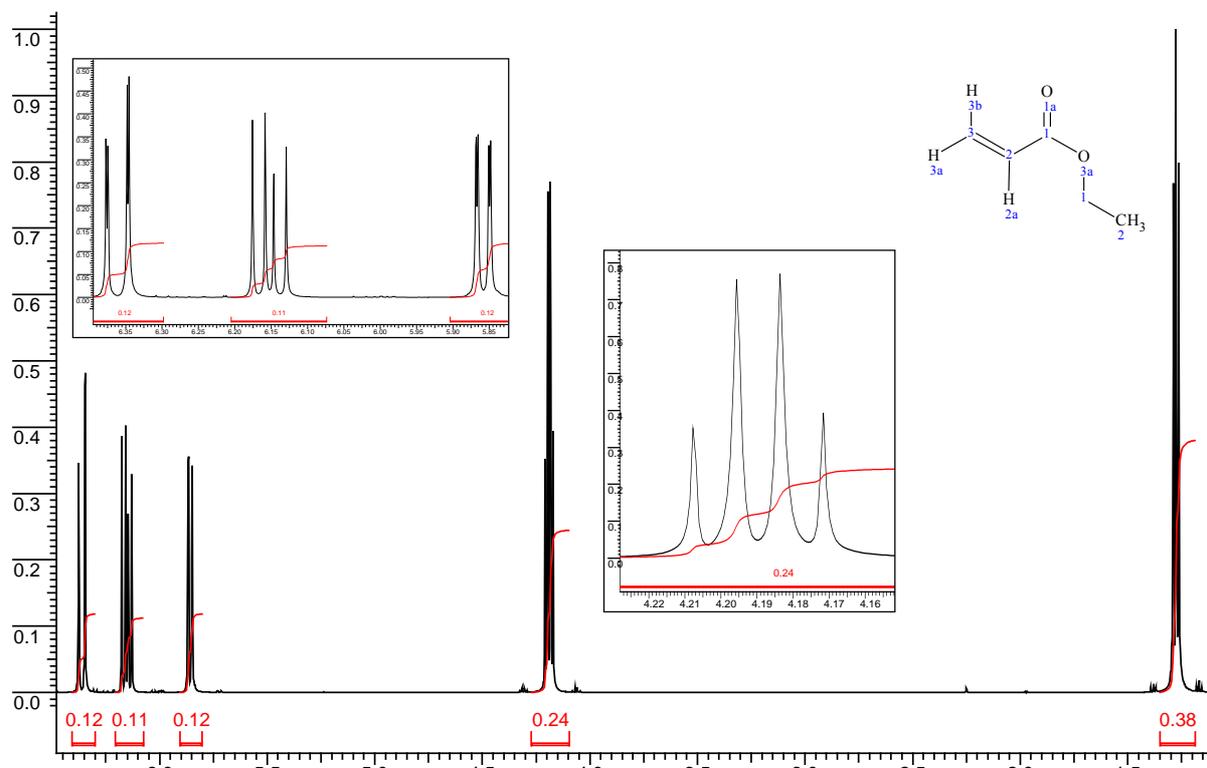


Abb. A-7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Acrylsäureethylester,  $\delta$  1,28 (H(2), t,  $^3J = 7,24$  Hz),  $\delta$  4,19 (H(1), q,  $^3J = 7,24$  Hz),  $\delta$  5,86 (H(3a), dd,  $^3J(\text{Z}) = 10,34$  Hz,  $^2J = 1,55$  Hz)  $\delta$  6,15 (H(2a), dd,  $^3J(\text{E}) = 17,59$  Hz,  $^3J(\text{Z}) = 10,35$  Hz),  $\delta$  6,36 (H(3b), dd,  $^3J(\text{E}) = 17,58$  Hz,  $^2J = 1,55$  Hz).

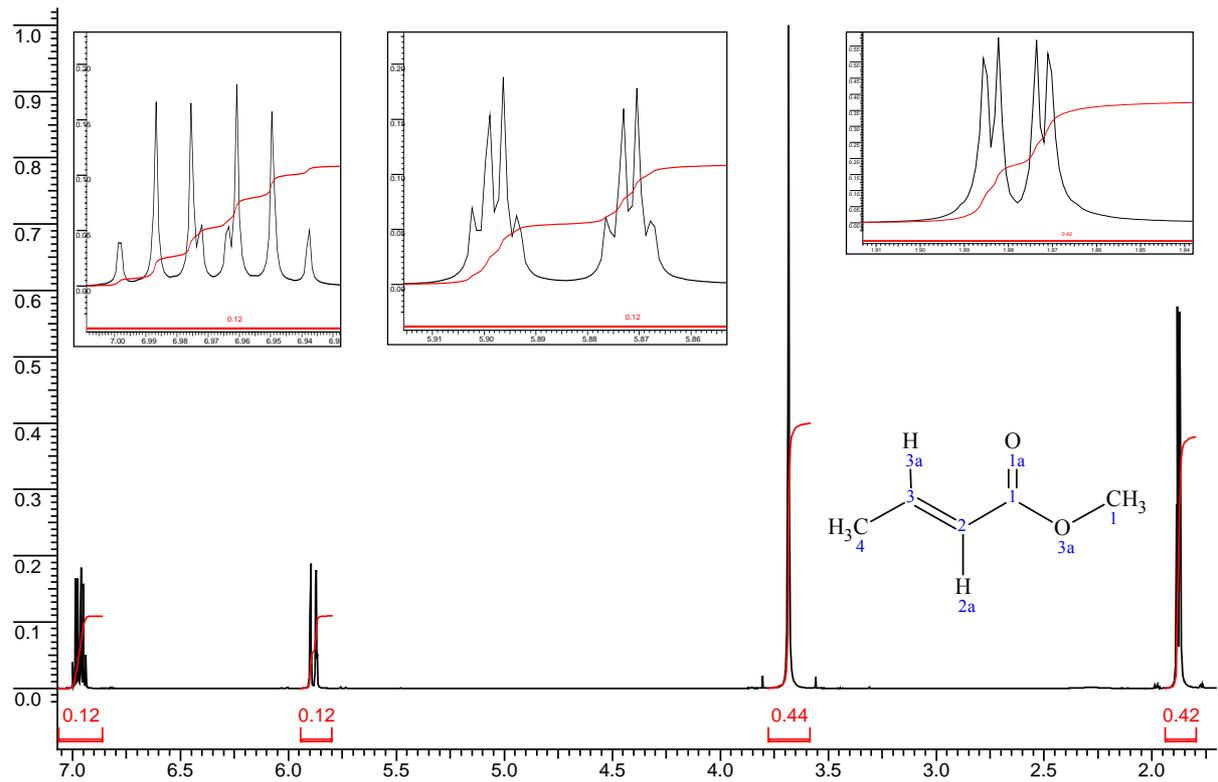


Abb. A-8: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von E-Crotonsäuremethyl ester,  $\delta$  1,88 (H(4), dd,  $^3J = 7,24$  Hz,  $^4J = 1,8$  Hz),  $\delta$  3,68 (H(1), s),  $\delta$  5,88 (H(2a), dq,  $^3J(E) = 15,51$  Hz,  $^4J = 1,56$  Hz)  $\delta$  6,97 (H(3a), dq,  $^3J(E) = 15,52$  Hz,  $^3J = 7,24$  Hz).

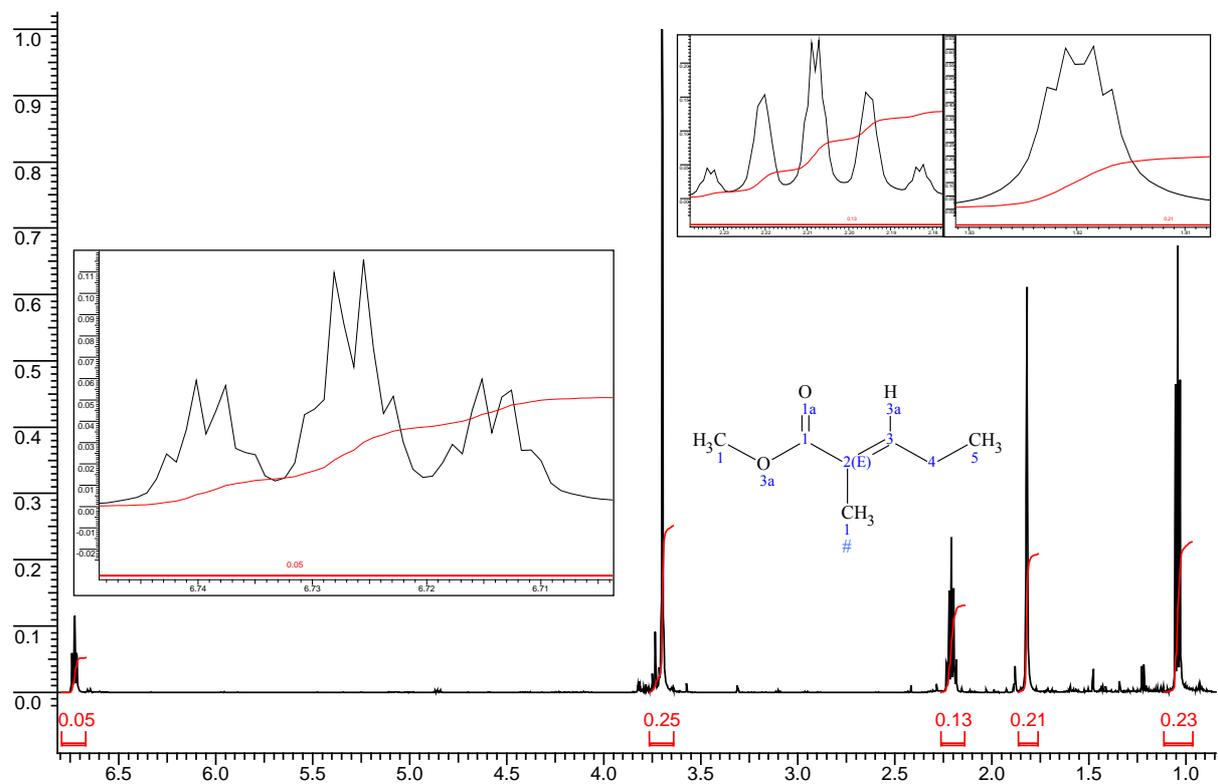


Abb. A-9: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von E-2-Methyl-2-pentensäuremethyl ester,  $\delta$  1,04 (H(5), t,  $^3J = 7,24$  Hz),  $\delta$  1,82 (H(1#), m),  $\delta$  2,21 (H(4), m),  $\delta$  3,70 (H(1), s),  $\delta$  6,73 (H(3a), tq,  $^3J = 7,24$  Hz,  $^4J = 1,55$  Hz).

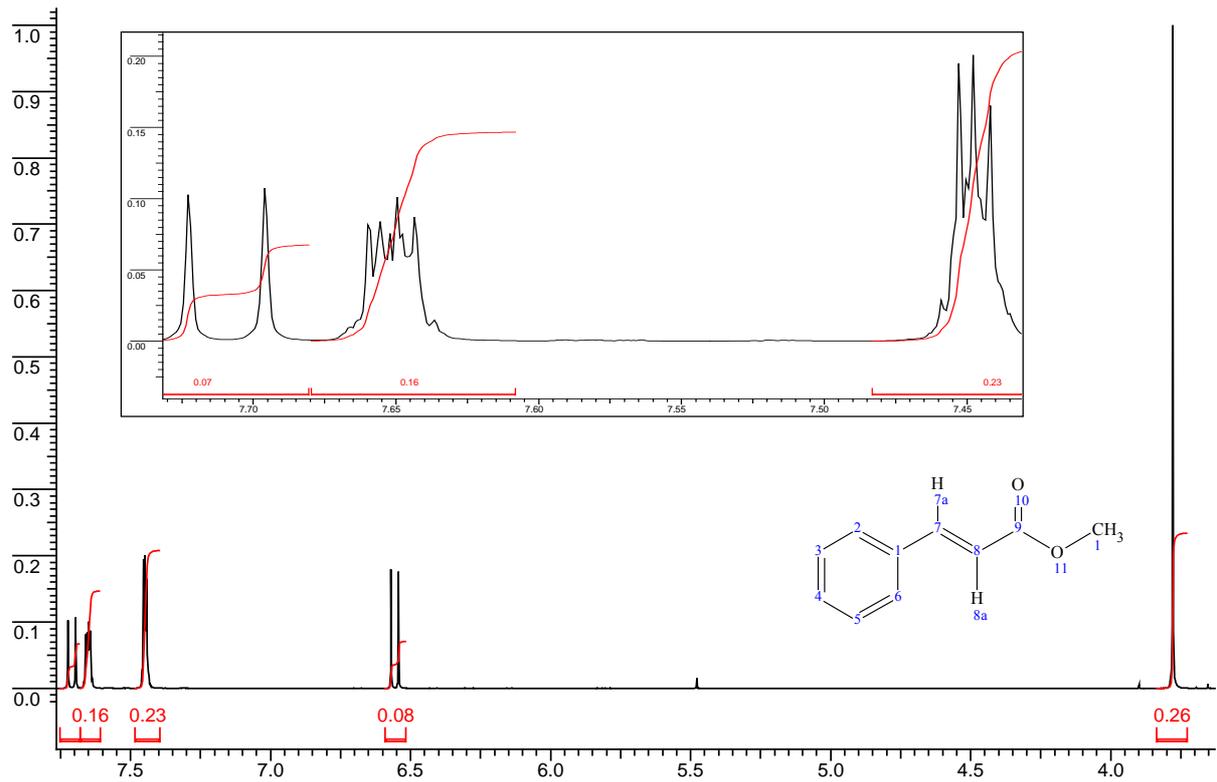


Abb. A-10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von E-Zimtsäuremethylester,  $\delta$  3,78 (H(1), s),  $\delta$  6,56 (H(8a), d,  $^3\text{J(E)} = 16,04$  Hz),  $\delta$  7,45 (H(3,5,4), m),  $\delta$  7,65 (H(2,6), m),  $\delta$  7,71 (H(7a), d,  $^3\text{J(E)} = 16,04$  Hz).

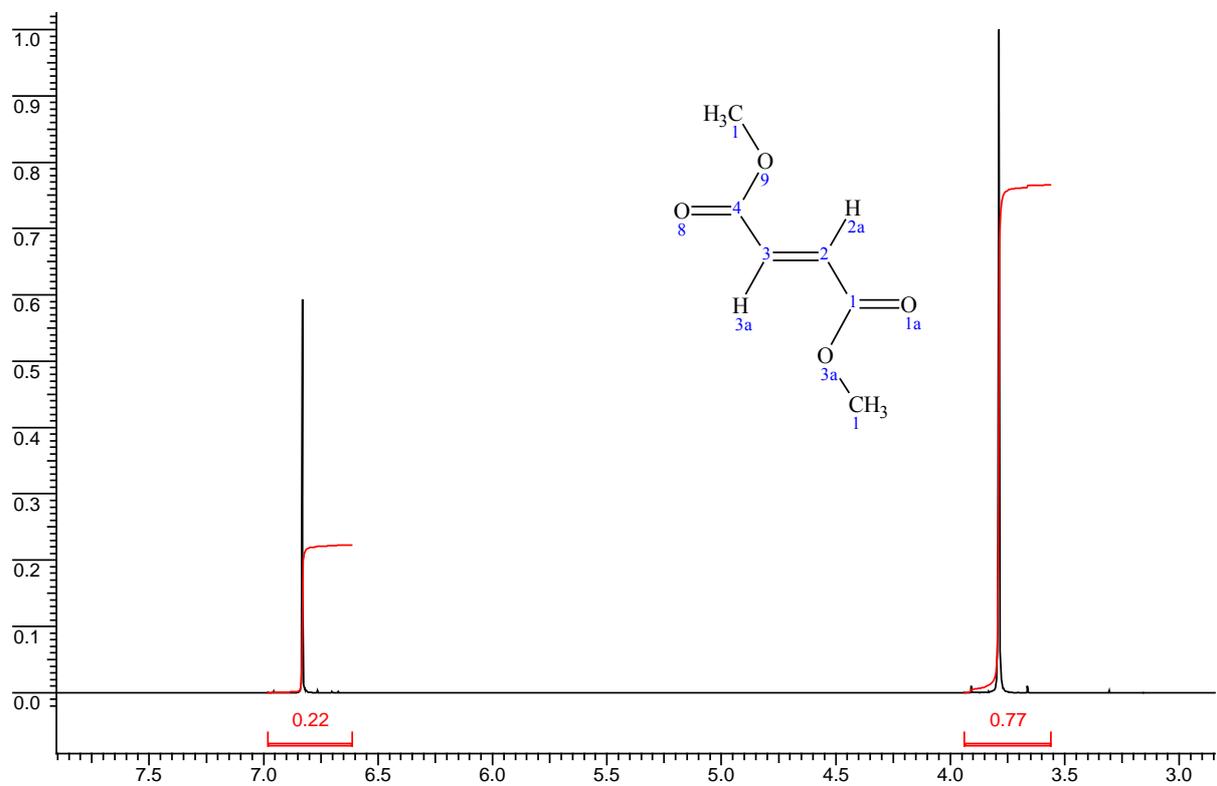


Abb. A-11:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fumarsäuredimethylester,  $\delta$  3,79 (H(1,1), s),  $\delta$  6,83 (H(2a,3a), s).

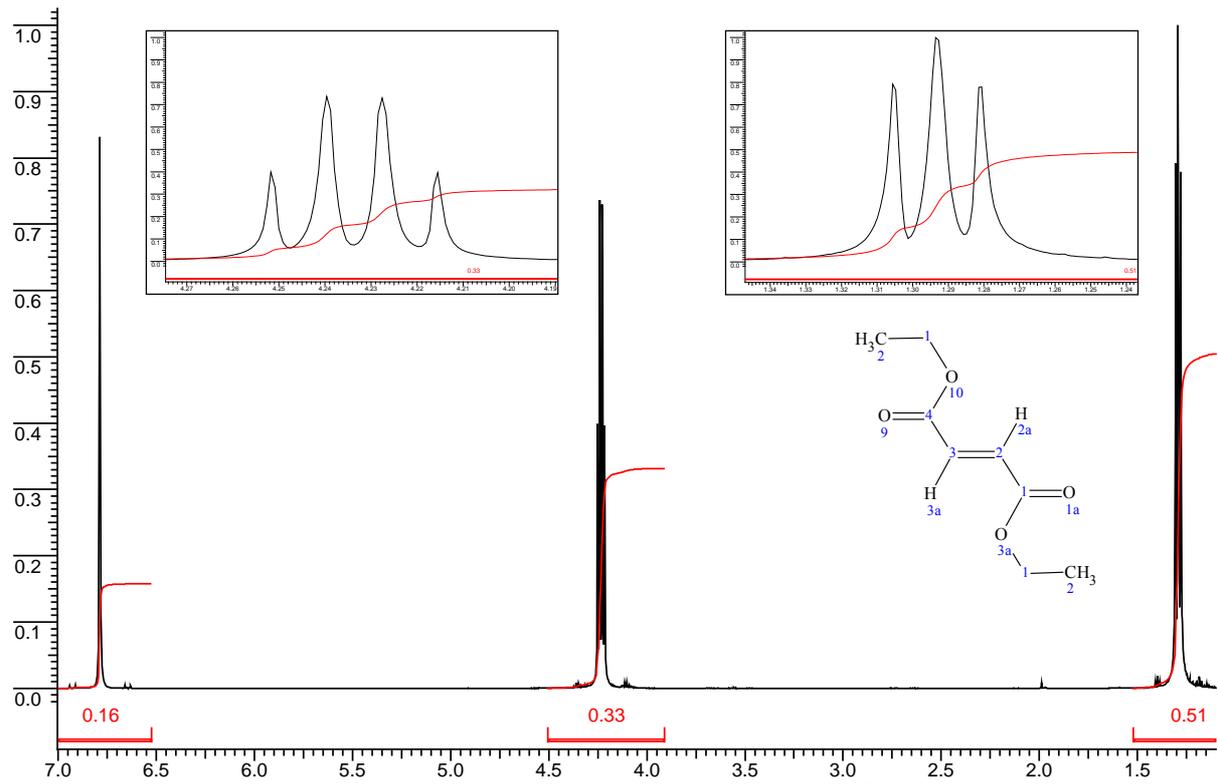


Abb. A-12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Fumarsäurediethylester,  $\delta$  1,29 (H(2,2), t,  $^3J = 7,24$  Hz),  $\delta$  4,23 (H(1,1), q,  $^3J = 7,24$  Hz),  $\delta$  6,79 (H(2a,3a), s).

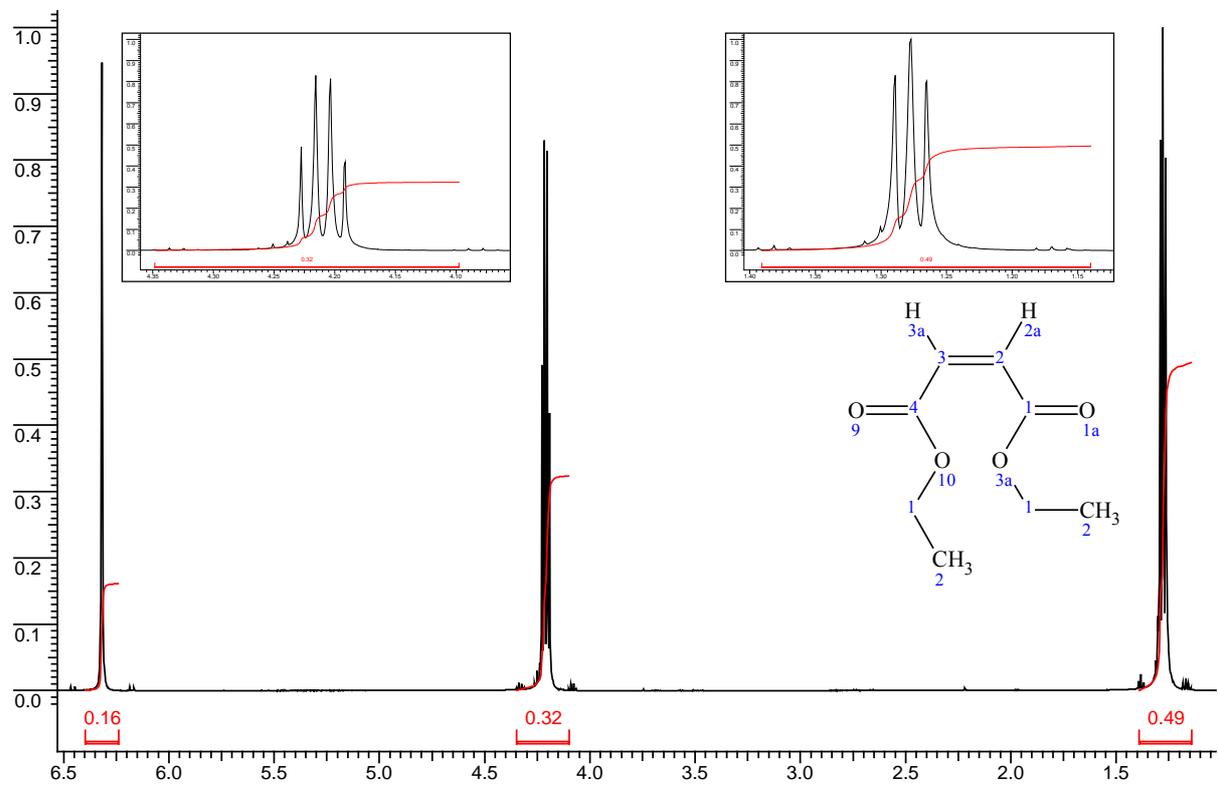


Abb. A-13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Maleinsäurediethylester,  $\delta$  1,28 (H(2,2), t,  $^3J = 7,24$  Hz),  $\delta$  4,21 (H(1,1), q,  $^3J = 7,24$  Hz),  $\delta$  6,32 (H(2a,3a), s).

## Gaschromatogramme der GC-MS-Analyse von 8 Edukten:



Abb. A-14: Gaschromatogramm von Styrol, 5,231 min: Styrol.

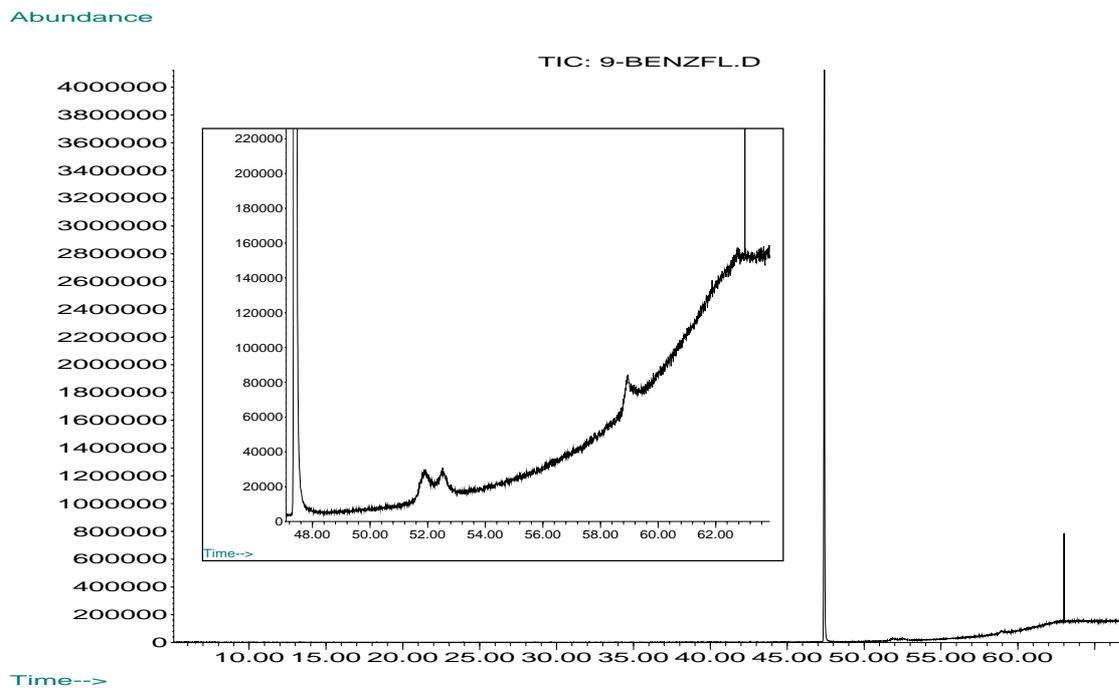


Abb. A-15: Gaschromatogramm von 9-Benzylidenfluoren, 47,413 min: 9-Benzylidenfluoren, (51,898 min: vermutlich 9,9'-Bi-9H-fluoren, 52,538 min: vermutlich 9,9'-Bi-9H-fluoren, 58,937 min: vermutlich 9-(9H-fluoren-9-yliden)-9H-Fluoren, 63,011 min: vermutlich von GC-Säule ( $m/z = 795$ )).

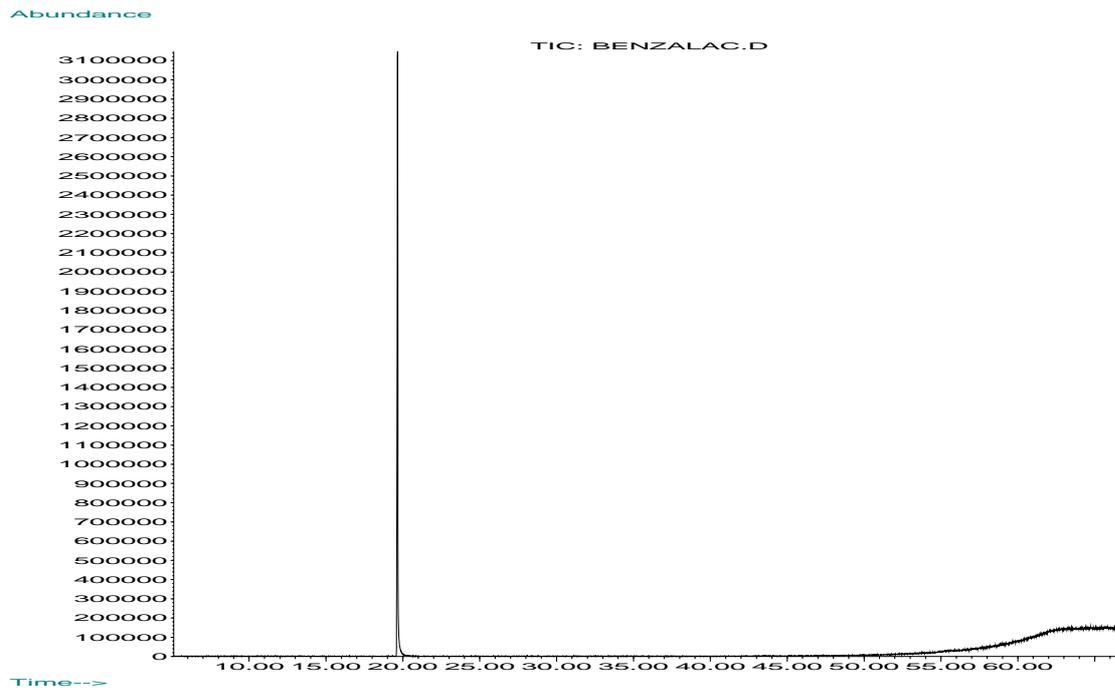


Abb. A-16: Gaschromatogramm von Benzalacetone, 19,658 min: Benzalacetone.

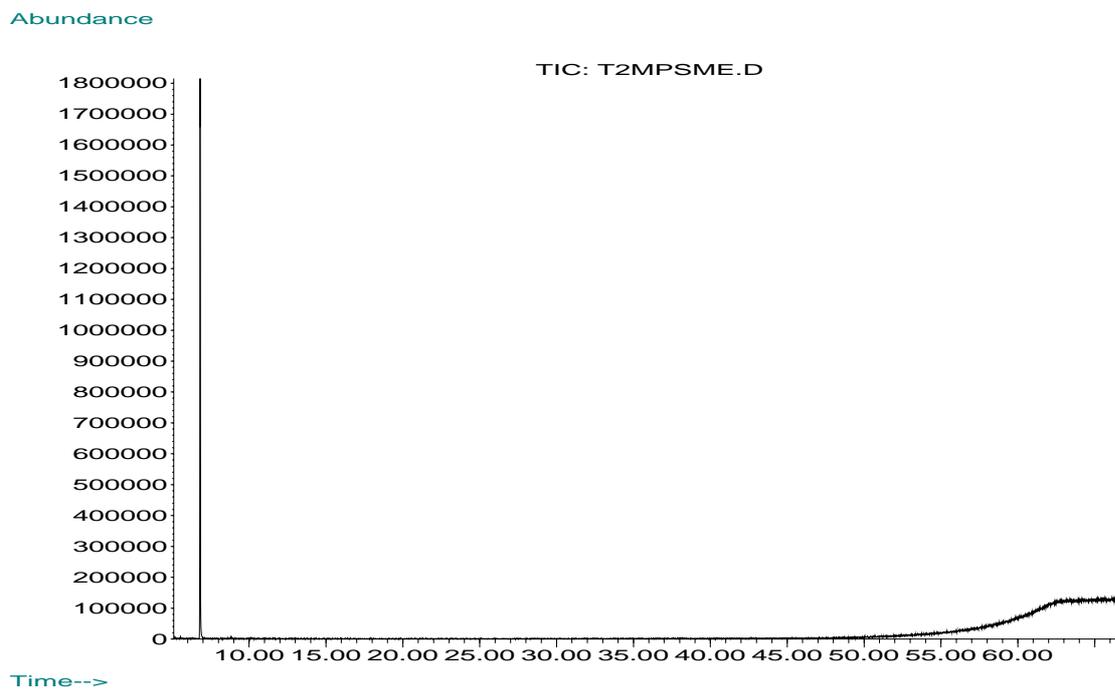


Abb. A-17: Gaschromatogramm von E-2-Methyl-2-pentensäuremethylester, 6,812 min: E-2-Methyl-2-pentensäuremethylester (kleinste nicht identifizierbare Verunreinigungen bei: 5,163 min, 5,530 min, 8,810 min, 10,134 min).

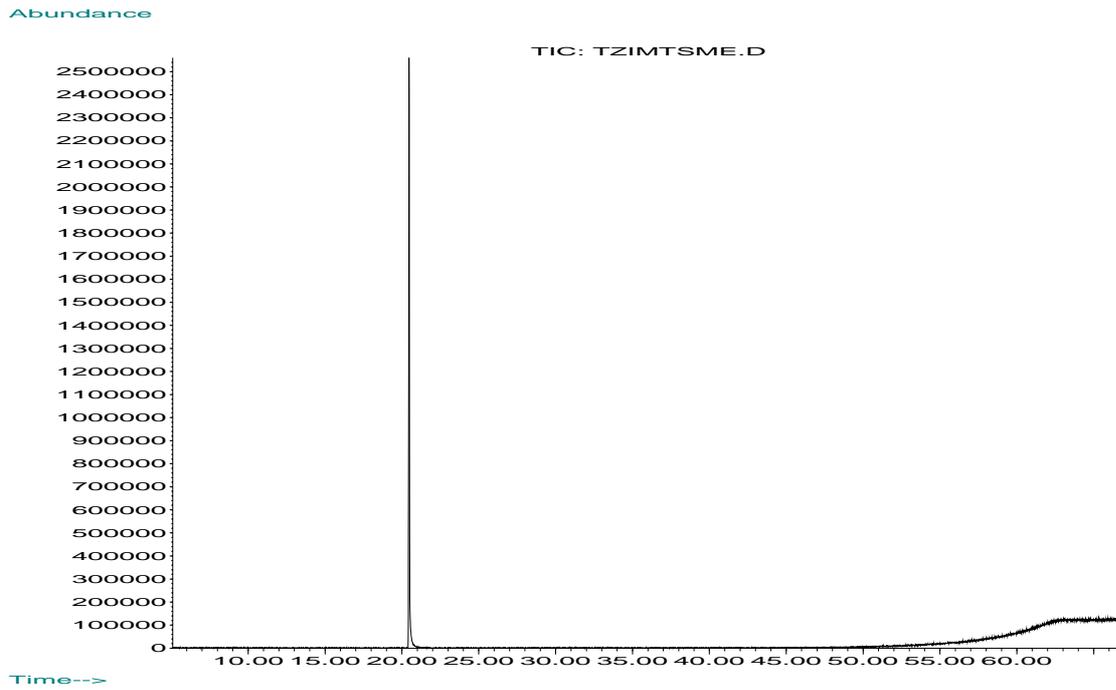


Abb. A-18: Gaschromatogramm von E-Zimtsäuremethylester, 20,468 min: E-Zimtsäuremethylester.

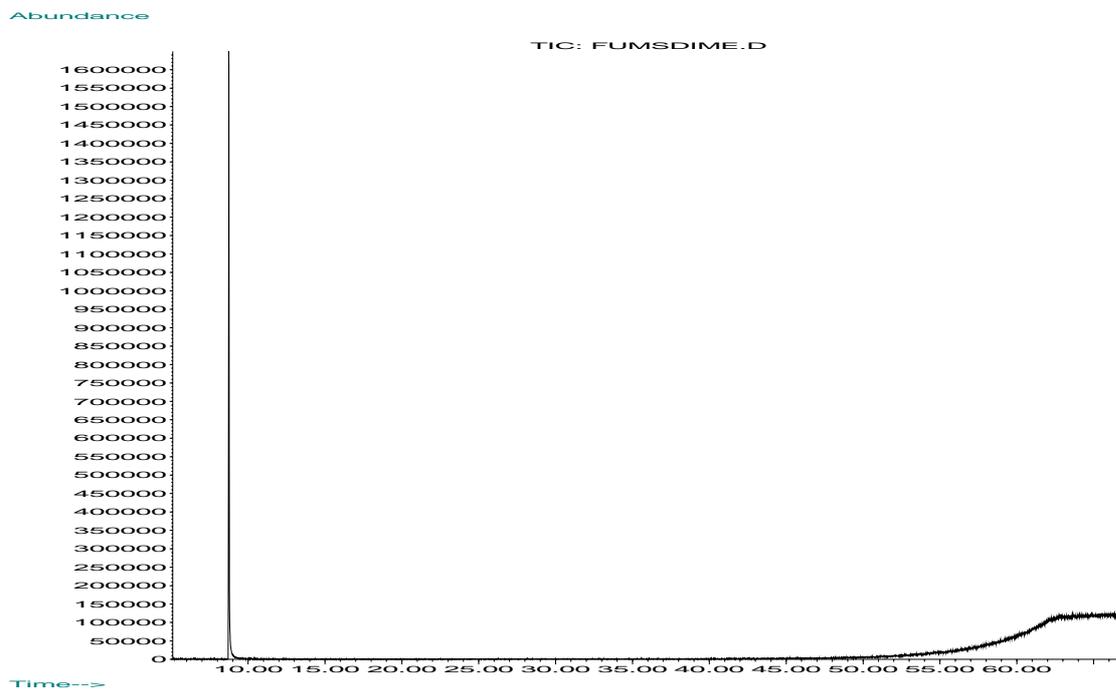


Abb. A-19: Gaschromatogramm von Fumarsäuredimethylester, 8,744 min: Fumarsäuredimethylester.

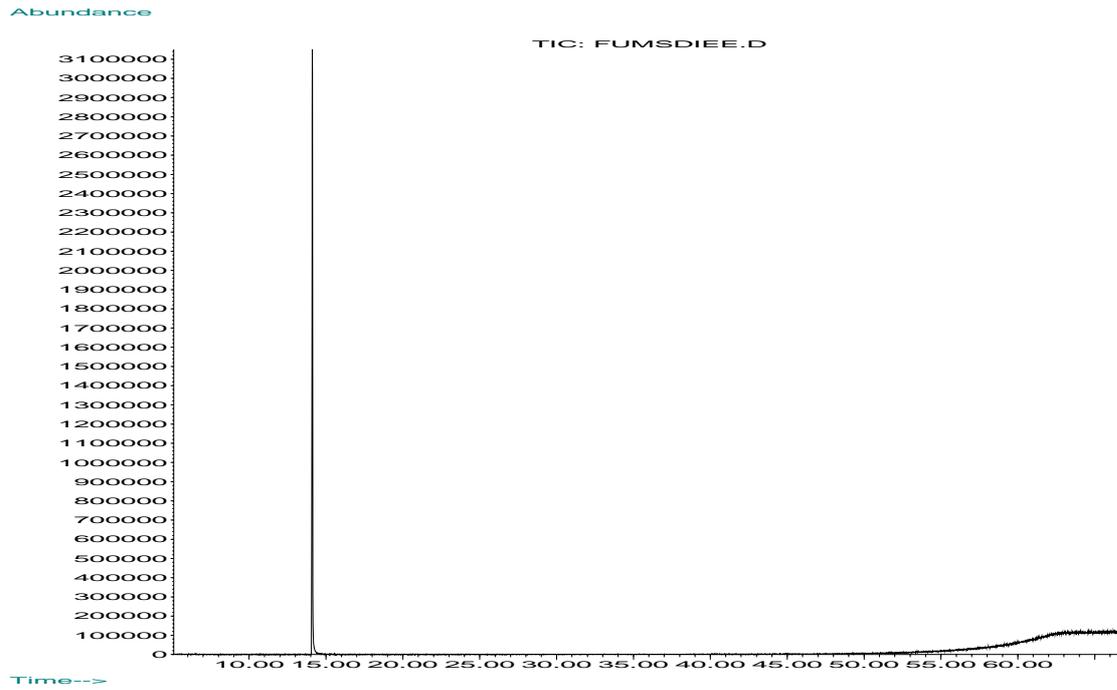


Abb. A-20: Gaschromatogramm von Fumarsäurediethylester, 14,106 min: Fumarsäurediethylester.

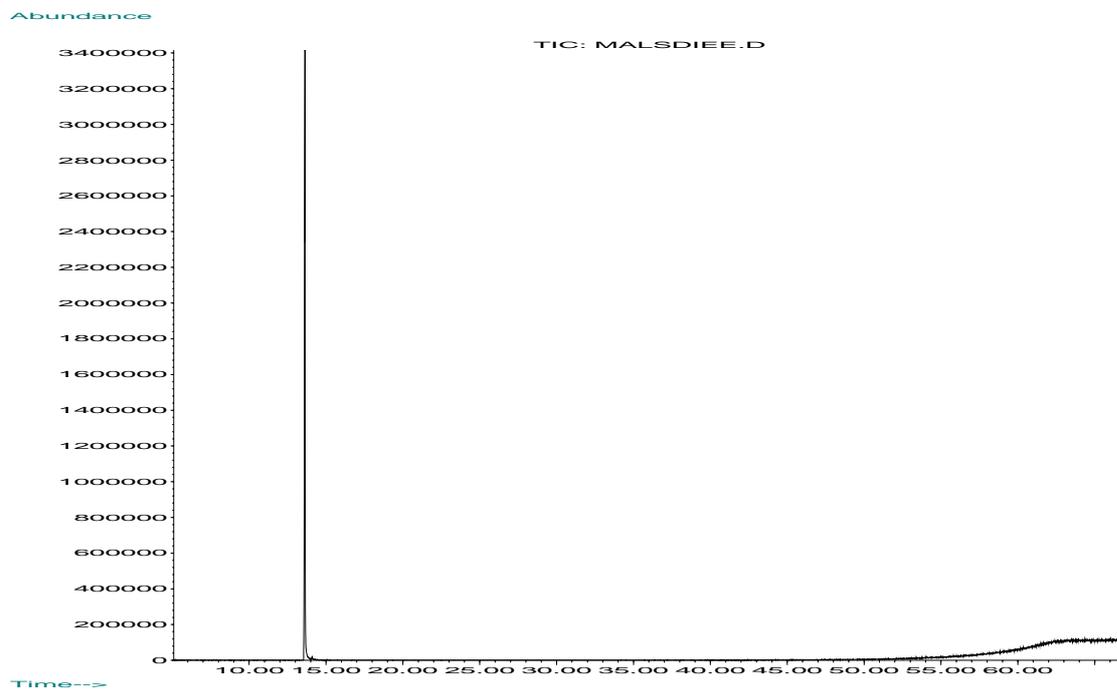


Abb. A-21: Gaschromatogramm von Maleinsäurediethylester, 13,619 min: Maleinsäurediethylester.

Gaschromatogramm des Lösungsmittels Hexan nach Einengen auf ein Dreißigstel des ursprünglichen Volumens:

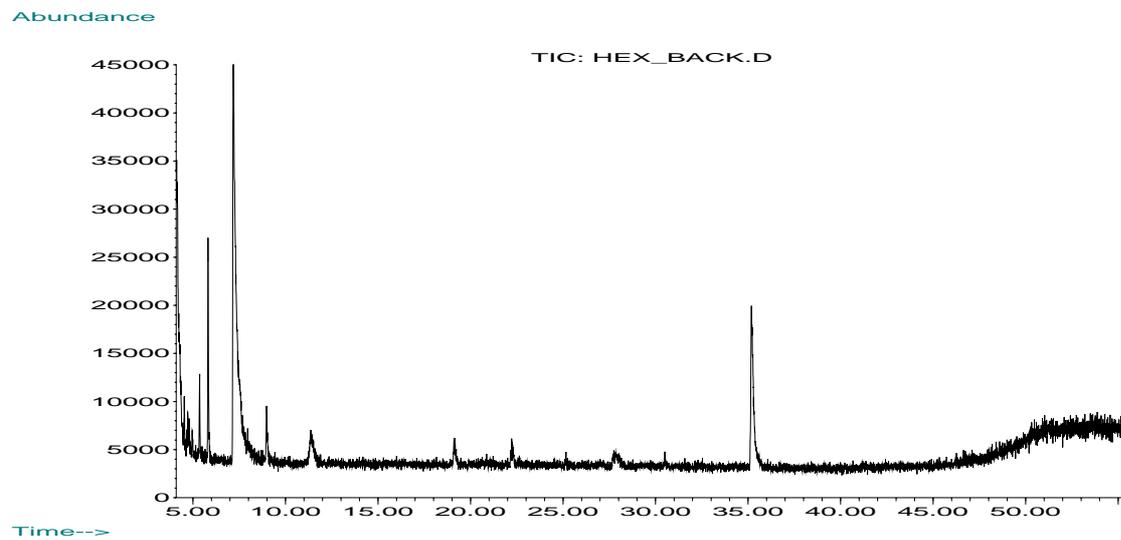


Abb. A-22: Gaschromatogramm von Hexan, 4,119 min: 281 \*, 5,358 min: 112 \*, 5,819 min: Dekan, 7,186 min: 2-Ethylhexanol, 8,971 min: 85 \*, 11,371 min: 83 \*, 19,145 min: 71 \*, 22,220 min: 85 \*, 35,178 min: Dibutylphthalat. (\* Signal bei höchster Masse)

# Literatur

1. K. Weissermel und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim / New York, **1998**
2. I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Teubner, Stuttgart / Leipzig, **1991**, S. 114
3. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 113, 3439-3443, **2001**
4. W. Märkle, B. Speiser, C. Tittel und M. Vollmer, *Electrochim. Acta*, 50, 2753-2762, **2005**
5. E. Tesfu, K. Maurer und K. D. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(1), 70-71, **2006**
6. M. M. Baizer, J. P. Petrovich und D. A. Tyssee, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 173-177, **1970**
7. M. M. Baizer und J. L. Chruma, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 450-453, **1971**
8. J. P. Petrovich, M. M. Baizer und M. R. Ort, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 749-756, **1969**
9. M. F. Nielson und J. H. P. Utley, in H. Lund und O. Hammerich, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York / Basel, **2001**, S. 795-883
10. E. Lamy, L. Nadjo und J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 50, 141-145, **1974**
11. E. Lamy, L. Nadjo und J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 42, 189-221, **1973**
12. B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit*, 15, 62-67, **1981**
13. O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York, **1988**

14. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart / New York, **2002**
15. J. H. P. Utley und M. F. Nielson, in H. Lund und O. Hammerich *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York / Basel, **2001**, S. 1259-1308
16. M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* , 29, 1670-1673, **1964**
17. M. M. Baizer und J. D. Anderson, *J. Org. Chem.* , 30, 3138-3141, **1965**
18. M. M. Baizer und J. D. Anderson, *J. Org. Chem.* , 30, 1357-1360, **1965**
19. W. Walter und W. Francke, *Beyer•Walter Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart / Leipzig, **2004**, S. 275
20. T. Miura, S. Kim, Y. Kitano, M. Tada und K. Chiba, *Angew. Chem.*, 118, 1489-1491, **2006**
21. S. Dümmling, *Einführung in die Arbeitstechniken im AK Speiser*, Universität Tübingen, **1996**
22. G. Gritzner und J. Kruta, *Pure Appl. Chem.* , 56, 461-466, **1984**
23. M. Schwarz, *Kombinatorische Elektrosynthese in ionischen Flüssigkeiten*, Zulassungsarbeit im AK Speiser, Universität Tübingen, **2005**, S. 75