

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 23<sup>1</sup>

MODELLVERSUCHE ZUR WIRKUNGSWEISE DER LEITSALZE BEI ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTIONEN

L. Horner und H.-D. Ruprecht

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 21 May 1970; received in UK for publication 10 June 1970)  
Anorganische und organische Leitsalze können elektrochemische Reduktionen charakteristisch beeinflussen<sup>2,3,4,5</sup>. Verändert man in Tetraalkylammoniumsalzen systematisch die Alkylreste, so erhält man für die elektrochemische Spaltung von Diphenylsulfon in Benzolsulfinsäure und Benzol<sup>6</sup> sowie für die kathodische Reduktion von trans-Stilben zu Dibenzyl<sup>7</sup> die in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten.

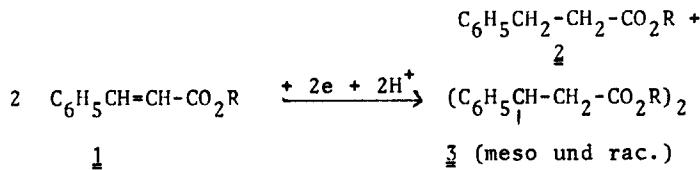
Tab. 1: Vergleich der Stromausbeute bei der kathodischen Spaltung von Diphenylsulfon und bei der kathodischen Reduktion von trans-Stilben in Abhängigkeit vom Leitsalz

Leitsalz ( $\text{NR}_4$ ) <sup>+</sup>	Benzolsulfinsäure	Dibenzyl
R	¶	¶
CH <sub>3</sub>	86	78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81	77
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81	71
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	64	51
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	70	62-73

Arbeitsbedingungen: Hg-Kathode, 10 mMol Diphenylsulfon bzw. 10 mMol trans-Stilben. 20 mMol Leitsalz in 100 ml Methanol. Strommenge: ca. 1930 Coul. (ca. 2e/Molekül). Die Benzolsulfinsäure wird jodometrisch, Dibenzyl im Gemisch mit Stilben NMR-spektroskopisch bestimmt.

Bildung von Hydrozimtsäureester und hydrodimerem Zimtsäureester bei der präparativen Elektrolyse von Zimtsäureester

Nach Baizer kann sich bei der elektrochemischen Reduktion des Zimtsäureäthylesters 1 neben dem Hydrozimtsäureester 2 auch das "Hydrodimere" 3 bilden<sup>8</sup>.



Die Tabellen 2 und 3 zeigen, daß der Anteil an 3 von der Konzentration an 1 und der Konzentration an Leitsalz im Katholyten sowie von der chemischen Natur des Leitsalzes abhängt.

Tab. 2: Abhängigkeit der Ausbeute an 3 von den Konzentrationen an 1 und des Leitsalzes im Katholyt.

Konz. von 1 und	Ausbeute 3
Konz. an Leitsalz	%
Mol/1	
0,05	0
0,1	0,5
0,2	4,5

Bedingungen:  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Methanol; Strommenge ca. 1930 Coul. (ca. 2e/Mol: der Rest an Reduktionsprodukt ist 2)

Tab. 3: Abhängigkeit der Ausbeute an 3 von der Art des Leitsalzes

$[\text{NR}_4]^+$ Cl	Ausb. an 3	Leitsalz	Ausb. an 3
R	%		%
$\text{CH}_3$	ca. 1	$[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$	11-12
$\text{C}_2\text{H}_5$	8,5 - 9	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$	0,7
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	5 - 7	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$	0

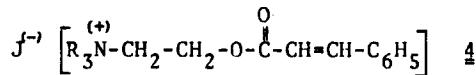
Bedingungen: 0,02 Mol 1 und 0,02 Mol Leitsalz in 100 ml Methanol ( $c=0,2 \text{ Mol/l}$ )

Strommenge: 4400 Coul. (theor. für 2e/Mol ca. 4000 Coul)

Elektrochemische Reduktion von Zimtsäureestern mit dem Oniumzentrum in der Estergruppierung

Zum besseren Verständnis der Wechselwirkung zwischen dem kationischen Zentrum des Leitsalzes mit dem Reduktionsbereich eines Substrates haben wir Verbindungen aufgebaut, die Leitsalz- und Substrat-Funktion in einer Moleköl vereinigen.

Dies sind z.B. Zimtsäureester der Trialkyl- $\beta$ -hydroxyäthylammoniumsalze vom Typ 4.



Polarographische Daten von 4: R=CH<sub>3</sub> und R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

(Grundelektrolyt: 0,1 Mol/l (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr in 70 % CH<sub>3</sub>OH, C<sub>Dep</sub>: 10<sup>-4</sup> Mol/l;

Maximumdämpfer: Triton X 100, Bezugselektrode Ag/AgCl/KCl ges.)

E<sub>1/2</sub> für 4 R=CH<sub>3</sub> und R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> beträgt -1,530 V.

Bei der kathodischen Reduktion der Verbindungen vom Typ 4 im präparativen Maßstab findet man das Hydrodimere 3 in den in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten.

Tab. 4: Ausbeuten an 3 bei der elektrochemischen Reduktion von Verbindungen vom Typ 4 in Abhängigkeit von der Konz. an 4 in Methanol bzw. Wasser

Depolarisator Mol/l	Ausb. an 3 in %		
	0,05	0,1	0,2
(1) 4 R = CH <sub>3</sub>	0	1	6,3
(2) 4 R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,2	8,5	16
(3) 4 R <sub>2</sub> =(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ; R <sub>1</sub> =n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2,5	ca. 21	40
(4) $\left[ (\overset{(+)}{CH_3})_2N(CH_2-CH_2O_2C(=O)-CH=CH-C_6H_5)_2 \right]$	-	19-25	-
(5) 4 R = CH <sub>3</sub> (als Jodid)	0	25	28
(6) 4 R <sub>2</sub> =(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ; R <sub>1</sub> =(nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) (als Jodid)-	24	-	-
(7) $\left[ (\overset{(+)}{CH_3})_3N-(CH_2)_3O_2C(=O)-CH=CH-C_6H_5 \right]$	0	0,8	5,5
(8) $\left[ (\overset{(+)}{CH_3})_3N-(CH_2)_4O_2C(=O)-CH=CH-C_6H_5 \right]$	-	1	-
(9) 4 R = CH <sub>3</sub>	-	2	-
(10) 4 R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	1	-

Die Leitsalze 1-4 und 7-10 wurden als Chloride, die Leitsalze 5 und 6 als Jodide eingesetzt. Strommenge: 2,2 e/Mol; Versuche (1)-(8) in Methanol; (9) und (10) in Wasser.

#### Diskussion

Tab. 1 zeigt für Leitsalze vom Typ  $[NR_4]^+$  für R=CH<sub>3</sub> bis C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> eine annähernd gleiche Stromausbeute, die aber bei R=n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> und n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> absinkt. Offenbar ist bei den zuletzt genannten Leitsalzen der Abstand zwischen der Hg-Oberfläche und dem Ammoniumzentrum als Vermittler eines Elektronenübergangs auf die Substrate un-

günstiger. Die Tab. 2 und 3 zeigen, daß die Hydrodimerisierung von 1 sowohl durch die Erhöhung der Konzentration an 1 und der Konzentration des Leitsalzes als auch durch Verlängerung der aliphatischen Reste des Leitsalzes begünstigt wird. Dies bedeutet, daß der Anteil an Methanol in der elektrischen Doppelschicht mit zunehmender Länge der Alkylgruppe abnimmt. Der Einbau von protonenhaltigen Gruppen in die Leitsalze verringert die Ausbeute an Hydrodimerem. Zu analogen Schlüssen führt das Studium der elektrochemischen Reduktion von Verbindungen vom Typ 4, die Onium- und Reduktionszentrum in einer Molekel enthalten (Tab. 4). Sowohl die Erhöhung der Konzentration an 4 als auch die Verlängerung der Alkylreste am Oniumzentrum von 4 fördern die Bildung des Hydrodimeren. Die Bedeutung der Solvatation der Substrate in der elektrischen Doppelschicht ergibt sich aus dem Vergleich der Versuche (1) - (8) (Methanol) mit (9) und (10) ( $H_2O$ ).

Die Mitbeteiligung der Anionen am Aufbau der elektrischen Doppelschicht zeigt der Vergleich der Versuche (5) und (6) mit den Versuchen (1) und (3). Es sind in der elektrischen Doppelschicht offenbar Ionenpaare vorhanden, wobei das Jodanion wegen seiner Größe und der im Vergleich zum Chloranion verringerten Solvatation die elektrische Doppelschicht protonenärmer werden läßt.

Kombiniert man ein Oniumzentrum mit zwei reduzierbaren Gruppen im günstigen Abstand, so erhöht sich der Hydrodimerenanteil erheblich (Vgl. auch Versuch (1) und (4)). Aus diesen und ähnlichen Versuchen hoffen wir, eine bessere Kenntnis der "Struktur" der elektrischen Doppelschicht zu erhalten.

#### Literatur:

- 1) 22. Mitteil. L.Horner und D.H.Skaletz, *Tetrahedron Letters* 1970, 1103
- 2) M.M.Baizer, *J.Electrochem.Soc.* 111, 215 (1964)
- 3) M.M.Baizer und J.P.Petrovitch, *J.Electrochem.Soc.* 114, 1023 (1967)
- 4) L.G.Feoktistov, A.P.Tomilov und J.G.Sevast'yanova, *Soviet Electrochemistry* 1, 1165 (1965)
- 5) J.E.Gillet, *Bull.Soc.Chim.France* 1968, 2919, *Chem.Ing.Techn.* 40, 573 (1968)
- 6) L.Horner und H.Neumann, *Chem.Ber.* 98, 1715 (1965)
- 7) L.Horner und H.Röder, *Liebigs Ann.Chem.* 723, 11 (1969)
- 8) J.P.Petrovitch, M.M.Baizer und M.R.Ort, *J.Electrochem.Soc.* 116, 749 (1969)