

Kombinierte organokatalytische und
elektrosynthetische Reaktionen in einem neu
entwickelten Elektrolyseaufbau und Vergleich von
Elektrosynthese und Photoredoxkatalyse

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Manuel Achatz
aus Waldkraiburg

Regensburg 2014

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit zwischen Juli 2011 und April 2014 unter Anleitung von Prof. Dr. Kirsten Zeitler am Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Regensburg angefertigt. Meiner Betreuerin danke ich herzlich für die Überlassung dieses faszinierenden Projektes sowie für die Betreuung und Unterstützung.

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Kirsten Zeitler

Promotionsgesuch eingereicht am: 08.10.2014

Promotionskolloquium am: 10.11.2014

Prüfungsausschuss:	Vorsitz	Prof. Dr. J. Daub
	Erstgutachter	Prof. Dr. K. Zeitler
	Zweitgutachter	Prof. Dr. A. Jacobi von Wangelin
	Dritter Prüfer	Prof. Dr. F.-M. Matsyik

*Er kämpft, kann verlieren.
Wer nicht kämpft, hat schon verloren.*
Bertolt Brecht

Es gibt nur eine Möglichkeit,
eine Prüfung zu bestehen:
Man muss sich ihr stellen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	2
2.1. Elektrosynthese	2
2.2. Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht	7
2.3. Oxidative Organokatalyse.....	8
2.3.1. Katalyse mit sekundären Aminen.....	8
2.3.2. Katalyse mit <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen	12
2.3.3. Kombination von Organokatalyse und Elektrosynthese	15
3. Problemstellung / Zielsetzung	18
4. Ergebnisse und Diskussion	19
4.1. Entwicklung des Elektrolyseaufbaus	19
4.1.1. Technische Komponenten	19
4.1.2. Reinigung der Elektroden.....	26
4.2. Anwendung des Elektrolyseaufbaus in einer organokatalytischen Reaktion	27
4.2.1. Elektrolysebedingungen.....	29
4.2.2. Stromdichte	30
4.2.3. Elektrodenmaterial	33
4.2.4. Katalysatoren	34
4.2.5. Leitsalz.....	35
4.2.6. Geteilte Zelle	37
4.2.7. Temperatur	37
4.2.8. Ladung	38
4.2.9. Voltostatische Elektrolysen	38

4.2.10. Indirekte Elektrolyse	45
4.2.11. Ladung	51
4.2.12. Ausblick	52
4.3. Test der mit Teflon isolierten Elektroden.....	53
4.4. Test des Elektrolyseaufbaus in einer asymmetrischen Elektrosynthese	55
4.5. Vergleich zwischen Elektrosynthese und Photoredoxkatalyse.....	61
4.5.1. Stromdichte	63
4.5.2. Weitere Parameter	68
4.5.3. Ausblick	71
5. Experimenteller Teil	72
5.1. Allgemeines	72
5.2. Bedienung der Stromquellen.....	72
5.2.1. Potentiostat Wenking.....	73
5.2.1.1. Software	76
5.2.1.2. Potentiostat	79
5.2.2. Potentiostat Autolab	81
5.2.2.1. Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten.....	85
5.2.2.2. Galvanostatische Elektrolysen	86
5.2.2.3. Voltostatische Elektrolysen.....	87
5.2.3. Labornetzgerät BaseTech	88
5.2.3.1. Bedienung	88
5.2.3.2. Reinigung der Elektroden.....	89
5.3. Einsetzen der Elektroden in die Halterung	91
5.4. NHC-katalysierte Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde.....	92
5.4.1. Ermittlung der produktiven Stromdichten.....	92
5.4.2. Beispiel einer stromlosen Reaktion zu Referenzzwecken	92

5.4.3. Beispiel einer direkten, galvanostatischen Elektrolyse in ungeteilter Zelle	92
5.4.4. Direkte, galvanostatische Elektrolyse in geteilter Zelle	93
5.4.5. Beispiel einer voltostatischen Elektrolyse	93
5.4.6. Beispiel einer indirekten, galvanostatischen Elektrolyse in ungeteilter Zelle	94
5.4.7. Beispiel einer indirekten, galvanostatischen Elektrolyse in geteilter Zelle	95
5.4.8. Bestimmung von Ausbeute und Umsatz	96
5.5. Anodische Oxidation von THF	97
5.5.1. Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse	97
5.5.2. Ausbeutebestimmung	98
5.6. α -Alkylierung von Aldehyden	99
5.6.1. Ermittlung der produktiven Stromdichten	99
5.6.2. Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse	99
5.6.3. Ausbeutebestimmung	100
5.6.4. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses	101
5.7. Formale [2 + 2]-Cycloaddition von Anethol	103
5.7.1. Ermittlung der produktiven Stromdichten	103
5.7.2. Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse	103
5.7.3. Bestimmung von Ausbeute und Umsatz	104
6. Zusammenfassung	105
6.1. Entwicklung eines Elektrolyseaufbaus und Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten	105
6.2. Kombination von Organokatalyse mit Elektrosynthese	106
6.3. Vergleich zwischen Photoredoxchemie und Elektrosynthese	107
6.4. Fazit	108

7. Lebenslauf	109
8. Danksagung	112
9. Literaturverzeichnis	114
10. Anhang	118
10.1. Exakte Werte der Abbildungen	118
10.1.1. NHC-katalysierte Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde	118
10.1.2. α -Alkylierung von Aldehyden.....	126
10.1.3. Formale [2 + 2]-Cycloaddition von Anethol.....	128
10.2. Technische Zeichnungen	133
10.2.1. Elektroden	133
10.2.1.1. Glassy Carbon.....	133
10.2.1.2. Platin.....	134
10.2.2. Aluminiumblock zur gezielten Isolierung der Elektroden	134
10.2.3. Elektrodenhalterung	138
10.3. Ausgewählte ^1H -NMR-Spektren.....	143

Abkürzungen und Konventionen

A	Elektrodenfläche
Ac	Acetyl
AcOH	Essigsäure
Äq	Äquivalent
Ar	Aryl
atm	Atmosphäre
Bn	Benzyl
bpm	2,2'-Bipyrimidyl
bpy	2,2'-Bipyridyl
bpz	2,2'-Bipyrazinyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Bu	<i>n</i> -Butyl
C	Coulomb
C	counter electrode, Gegenelektrode
c	Konzentration
CAN	Cerammoniumnitrat
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
dmpyy	2-(4-methylphenyl)-4-methylpyridin
dtbbpy	di- <i>tert</i> -Butylbipyridin
E	Oxidationspotential
E ⁺	Elektrophil
ee	enantiomeric excess
F	Faradaykonstante (F = 96485.3 C mol ⁻¹)
F/mol	Äquivalente Elektronen
GC	glassy carbon
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HPLC	high-performance liquid chromatography
I	Stromstärke
I/A	Stromdichte
IBX	<i>o</i> -Iodoxybenzoesäure

Abkürzungen und Konventionen

KAT	Katalysator
M	Molar (mol/l)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Med	Mediator
MeO	Methoxy
MeOH	Methanol
NHC	<i>N</i> -heterozyklische Carbene
NMO	<i>N</i> -methylmorpholinoxid
NMR	nuclear magnetic resonance
Nu ⁻	Nucleophil
<i>o</i>	<i>ortho</i>
[O]	Oxidation
<i>p</i>	<i>para</i>
P3, P4	Porösität einer Fritte
PC	Computer
PEEK [®]	Polyetheretherketon
Ph	Phenyl
PK	Photokatalysator
ppy	2-Phenylpyridin
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Q	Elektrische Ladung
R	Elektrischer Widerstand
R	Rest
R	reference electrode, Referenzelektrode
RFTA	Riboflavintetraacetat
SCE	gesättigte Calomelektrode
rt	Raumtemperatur
RT	Retentionszeit
t	(Elektrolyse-)Zeit
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TEMPO	2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxyradikal
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran

TPAP	tetra- <i>n</i> -Propylammonium Perruthenat
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
U	Elektrische Spannung
vs.	versus
W	working electrode, Arbeitselektrode

1. Einleitung

Nachhaltigkeit, Vermeidung von Abfall und gefährlichen Stoffen, Atomökonomie sowie Ressourcenschonung sind Kriterien, die in der Synthesechemie zunehmend an Bedeutung gewinnen.^[1] Um die Umwelt zu schonen und zu erhalten, erfolgt die Entwicklung neuer, präparativ wertvoller Reaktionen heute nicht nur mit dem Ziel der Optimierung von Ausbeuten und Selektivitäten, sondern auch unter Beachtung dieser Prinzipien. In diesem Kontext suchen synthetische Chemiker u.a. nach Wegen, stöchiometrisch eingesetzte Reagenzien durch Katalysatoren zu ersetzen. Ein Gebiet mit großem synthetischem Potential ist die Katalyse mit Übergangsmetallen. Diese Reaktionen ermöglichen eine Vielzahl an chemischen Transformationen mit hervorragenden Selektivitäten.^[2] Ein Nachteil dieser Reaktionen ist, dass viele katalytisch aktive Metalle bzw. deren Ionen teuer und potentiell toxisch sind und teure Liganden benötigt werden.

Diese Probleme reduziert die Organokatalyse. Diese hat sich in den letzten Jahren v. a. wegen ihrer neuartigen Reaktionsmöglichkeiten und der einfachen synthetischen Durchführung, aber auch aufgrund des Vermeidens toxischer Übergangsmetalle als wichtige Methode der organischen Synthesechemie etabliert. In vielen dieser organokatalytischen Prozesse ändert sich im Verlauf der Reaktion der Oxidationszustand eines oder mehrerer Substrate. Unter „klassischen“ Bedingungen erfolgt der Elektronentransfer durch ein stöchiometrisch eingesetztes, chemisches Oxidations- bzw. Reduktionsmittel. Unter dem Aspekt der Ressourcenschonung ist es sinnvoll, stöchiometrisch eingesetzte Reagenzien zu vermeiden. Hierzu gibt es erste erfolgreiche Beispiele der Kombination von Photoredox- mit Organokatalyse zur Erzeugung der Elektronen bzw. „Elektronenlöcher“ als Reagenzien.^[3] Neben diesen sind elektrochemische Vorgänge dazu geeignet, Elektronentransferreaktionen ohne stöchiometrisch eingesetzte Oxidations- bzw. Reduktionsmittel einzuleiten.^[1a, 4] Die Kombination elektrosynthetischer Verfahren mit Organokatalyse wurde aber bisher nur unzureichend evaluiert (siehe Kapitel 2.3.3, Seite 15). Ziel dieses Promotionsprojektes war die Untersuchung von kombinierten elektrosynthetischen und organokatalytischen Reaktionen zur Vermeidung stöchiometrisch eingesetzter Oxidationsmittel.

2. Kenntnisstand

2.1. Elektrosynthese

Bei Elektrolysen wird durch Anlegen einer Spannung an eine Lösung ein elektrischer Stromfluss ermöglicht, der zur Oxidation einer Substanz an der Anode und zur Reduktion einer weiteren Substanz an der Kathode führt.^[5] Daraus resultiert letztlich ein Elektronentransfer von der Spezies, die an der Anode oxidiert wird zu der Spezies, die an der Kathode reduziert wird. In der Lösung zwischen den Elektroden kann der Stromfluss nur durch Ionen erfolgen, weshalb dieser ein Leitsalz zugesetzt wird.^[6] Es können also Reduktions- oder Oxidationsreaktionen durchgeführt werden, bei denen Elektronen bzw. „Elektronenlöcher“ formal als Reduktions- oder Oxidationsmittel dienen.^A Solche präparativen Elektrolysen oder „Elektrosynthesen“ können galvanostatisch oder potentiostatisch erfolgen. In galvanostatischen Elektrolysen wird der Strom zwischen zwei Elektroden während der Reaktion konstant gehalten, während bei potentiostatischen das Potential einer Elektrode konstant bleibt.^[4e]

Das Elektrodenpotential ist ein zentraler Parameter in elektrochemischen Vorgängen. Das elektrische Potential ist definiert als die elektrostatische Energie, die man benötigt, um ein Coulomb Ladung von einem unendlich entfernten Punkt zur Elektrode zu bewegen.^[7] Somit ist es nicht möglich, absolute Potentiale zu messen, sondern nur Differenzen zu anderen Potentialen. Diese Differenz wird als Spannung bezeichnet.^[6] Wird die Spannung zwischen einer Elektrode und einer weiteren mit konstantem Potential, das gleich null gesetzt wird, gemessen, so bezeichnet man diese Spannung als das Elektrodenpotential.

Zur Durchführung galvanostatischer Elektrolysen sind für den Stromfluss nur zwei Elektroden, die Arbeits- und die Gegenelektrode, nötig. Die Arbeitselektrode ist die Elektrode, an der der zu untersuchende Prozess stattfindet. Soll eine Oxidation durchgeführt werden, so ist die Anode die Arbeits- und die Kathode die Gegenelektrode.^[8] Für potentiostatische Elektrolysen wird zur Kontrolle des Potentials zusätzlich eine Elektrode mit bekanntem und

^A Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden in allen Diskussionen nur Oxidationen betrachtet. Falls nicht anders vermerkt, gelten sie analog auch für Reduktionen.

konstantem Potential benötigt und als Referenzelektrode bezeichnet. Alle funktionellen Gruppen, deren Oxidationspotential kleiner oder gleich dem Potential der Anode sind, werden oxidiert.^[8] Die Kontrolle des Potentials erlaubt also die Kontrolle der Chemoselektivität einer Elektrolyse.

Da bei galvanostatischen Elektrolysen keine Referenzelektrode eingesetzt wird, kann hier das Potential der Arbeitselektrode nicht direkt kontrolliert werden. Eine indirekte Kontrolle des Potentials ist über die Stromdichte I/A (angelegter Strom I geteilt durch Elektrodenfläche A) möglich:^[4e, 8-9] Wird ein Strom angelegt, steigt das Potential an der Arbeitselektrode an, bis das niedrigste Oxidationspotential einer Spezies in der Lösung erreicht ist. Es bleibt dann konstant bis diese Spezies komplett oxidiert ist. Danach steigt es weiter an, bis die nächste Spezies oxidiert werden kann, wobei das Potential wieder konstant bleibt. Dies geht solange weiter, bis alle elektroaktiven Komponenten der Lösung oxidiert sind oder bis das maximale Potential, das mit der angelegten Stromdichte erhalten werden kann, erreicht ist. Zur Plausibilisierung dieses Sachverhalts wurde für diese Dissertation folgendes Modell entwickelt (Abbildung 1):

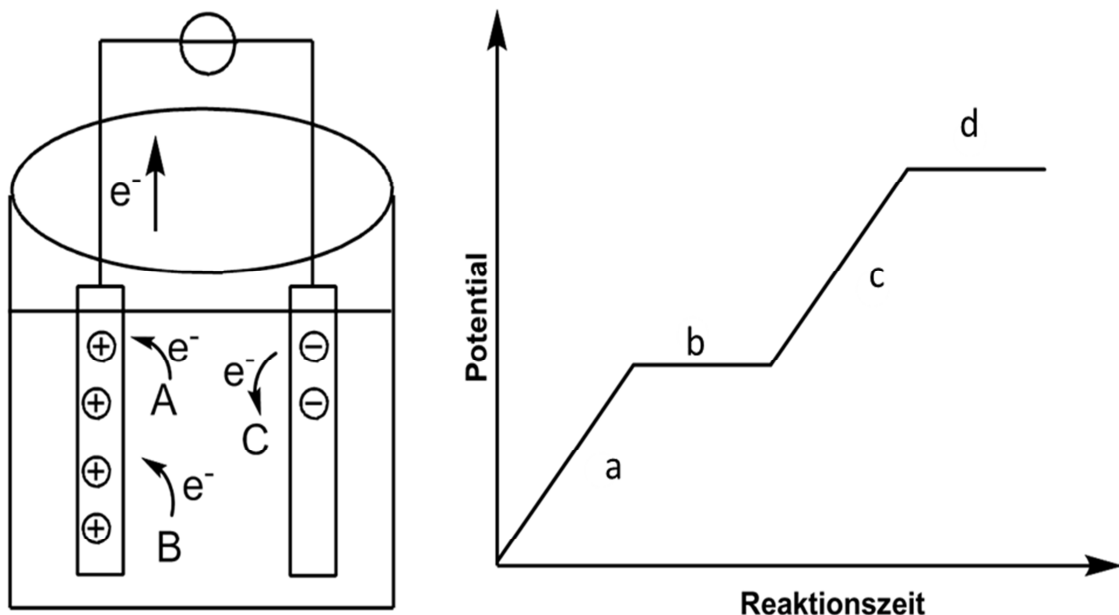


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle (links) und Potentialverlauf bei konstanter Stromdichte (rechts).

Durch Anlegen eines Stroms fließen durch den äußeren Bereich des Stromkreises, d.h. außerhalb der Lösung, Elektronen von der Anode zur Kathode. Dies erzeugt eine positive Ladung an der Anode und eine negative Ladung an

der Kathode. Dadurch steigt das Potential der Elektrode, das mit der Energie und damit mit der Ladung der Elektrode zusammenhängt (Bereich a in Abbildung 1).^[5] Ist das Potential groß genug, um die Substanz A zu oxidieren, wird jedes Elektron, das die Anode verlässt durch ein Elektron aus der Lösung ersetzt und das Potential bleibt konstant (b). Ist A komplett oxidiert, wird wieder eine positive Ladung erzeugt, wodurch das Potential ansteigt (c) bis B oxidiert wird (d). Diese Überlegungen zeigen, dass die Stromdichte ein entscheidender Parameter galvanostatischer Elektrolysen ist. Es wurde jedoch noch keine einfache Methode publiziert, mit der man die produktiven Bereiche der Stromdichte für eine galvanostatische Elektrolyse ermitteln kann. Eine solche Bestimmung würde die Erforschung neuer galvanostatischer Elektrosynthesen maßgeblich vereinfachen.

Das Ohm'sche Gesetz (Formel 1) erklärt, welchen Wert die Spannung zwischen den Elektroden U und damit das Potential der Anode bei einer gegebenen Stromstärke I und konstantem Widerstand R annimmt:

$$U=RI$$

Formel 1: Ohm'sches Gesetz.

In potentiostatischen Elektrolysen nimmt der Stromfluss über die Reaktionszeit exponentiell ab, da die elektroaktive Spezies verbraucht wird. Durch den sinkenden Strom dauert es länger, eine Substanz zu oxidieren. Dadurch erhöht sich die Reaktionszeit einer potentiostatischen Elektrolyse.^[8] Da bei galvanostatischen Elektrolysen der Strom konstant ist, sind diese Reaktionen schneller als vergleichbare potentiostatische und die Elektrolysezeit lässt sich berechnen:

Die Ladung Q , die nötig ist, um eine Stoffmenge n um N Elektronen zu oxidieren lässt sich mit der Faradaykonstante F ($F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$) aus dem Faraday'schen Gesetz (Formel 2) berechnen und ist definiert als das Produkt aus Stromstärke I und Zeit t (Formel 3):

$$Q=nNF$$

Formel 2: Faraday'sches Gesetz.

$$Q=It$$

Formel 3: Definition der Ladung.

Einsetzen von Formel 3 in Formel 2 ergibt die Elektrolysezeit einer galvanostatischen Elektrolyse (Formel 4):

$$t = \frac{nNF}{I}$$

Formel 4: Elektrolysezeit einer galvanostatischen Elektrolyse.

Sollen bei einer Elektrosynthese eine definierte Anzahl an Äquivalenten des Oxidationsmittels (also der „Elektronenlöcher“) eingesetzt werden, so muss die hierfür nötige Ladung nach Formel 2 berechnet werden und der Strom abgeschaltet werden, sobald diese Ladungsmenge durch die Zelle geflossen ist. Bei galvanostatischen Elektrolysen muss die Ladung nicht gemessen werden, da der Strom nach der durch Formel 4 berechneten Zeit abgebrochen werden kann. Sollen beispielsweise formal zwei Äquivalente „Elektronenlöcher“ eingesetzt werden, wird in Formel 2 $N = 2$ eingesetzt und die resultierende Ladung als $Q = 2 F/\text{mol}$ bezeichnet.

Die Durchführung von Elektrolysen erfolgt in sog. Zellen. Dieser Ausdruck beschreibt jeden Aufbau, der aus dem Reaktionsgefäß, der elektroaktiven Substanz, dem Lösungsmittel, dem Leitsalz und den Elektroden besteht.^[8] Die Elektroden spielen eine entscheidende Rolle, da nicht nur die Größe Einfluss auf die Stromdichte hat, sondern die Überspannung eines Materials definiert, bei welchem Potential eine Substanz oxidiert wird.^[8] In organischen Lösungsmitteln haben sich u.a. Elektroden aus Platin oder Glassy Carbon bewährt. Glassy Carbon kombiniert die Eigenschaften von Glas und Kohlenstoff und ist chemisch sehr inert.^[8] Befinden sich die Elektroden im selben Kompartiment, laufen sowohl Oxidation als auch Reduktion in diesem ab und man nennt diese Anordnung „ungeteilte Zelle“. Wenn die Reaktion an einer Elektrode Einfluss auf die Reaktion an der Anderen hat oder die Produkte der Elektrodenreaktionen auf ungewünschte Weise miteinander reagieren, so müssen die Elektroden durch ein sog. Diaphragma, das einen Ladungsaustausch erlaubt, die Diffusion ungeladener Substanzen aber verhindert oder zumindest einschränkt, z.B. eine Fritte oder eine leitende Membran, getrennt werden.^[8]

In manchen Elektrosynthesen kommt es zu einer Überoxidation des Produkts oder der heterogene Elektronentransfer zwischen Elektrode und Substrat ist kinetisch gehemmt. Es kann auch sein, dass sich während der Elektrolyse

ein Polymer oder eine andere Substanz auf der Elektrode abscheidet und diese passiviert, also inaktiviert. Diese Probleme können oftmals durch eine indirekte Elektrolyse behoben werden.^[10] Dabei wird ein Mediator als Elektronenüberträger eingesetzt (Abbildung 2). Die oxidierte Form des Mediators oxidiert in einem homogenen Elektronentransfer das Substrat und wird an der Anode heterogen wiedergewonnen.

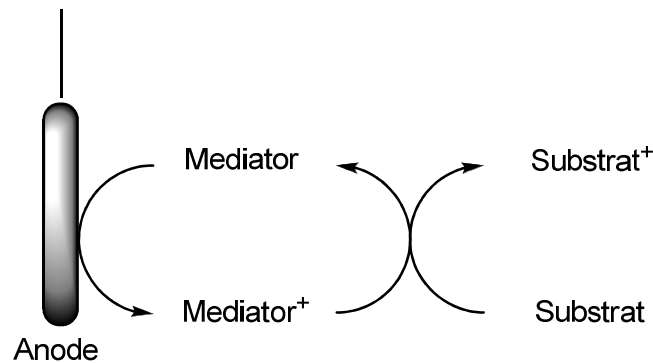


Abbildung 2: Indirekte Elektrolyse.

Durch den Einsatz eines Mediators können evtl. höhere oder ganz neue Selektivitäten erreicht werden. Außerdem können durch den Mediator Überspannungen vermieden und Reaktionen beschleunigt werden. Daraus resultieren mildere Reaktionsbedingungen und die Vermeidung von Nebenreaktionen.^[10a]

2.2. Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht

Obwohl Redoxreaktionen in längeren Synthesesequenzen zur Erhöhung der Redoxökonomie idealerweise vermieden werden sollten,^[11] bieten sie dennoch einen Zugang zu synthetisch wertvollen Umwandlungen. Da durch die Änderung des Oxidationszustandes eines Substrates veränderte Reaktivitäten erhalten werden, bieten solche Reaktionen einen Zugang zu neuen Umsetzungen wie z.B. Umpolungen und damit zur Initiierung bisher nicht zugänglicher Synthesewege. Als Alternative zu Redoxreaktionen mit stöchiometrisch eingesetzten Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln wächst in den letzten Jahren das Interesse an Photoredoxkatalyse enorm an.^[3b-g] Durch Photoredoxkatalyse sind Elektronentransferreaktionen unter milden und nachhaltigen Bedingungen möglich.^[3e] Dabei wird sichtbares Licht als Energiequelle für chemische Reaktionen ausgenutzt. Da die meisten organischen Substanzen kein sichtbares Licht absorbieren, müssen Photokatalysatoren eingesetzt werden, die Energie- und Elektronentransferreaktionen auslösen.^[3b] Durch Absorption eines Lichtquants wird der Photokatalysator in seinen angeregten Zustand umgewandelt. Durch die veränderte Elektronenverteilung kann eine Oxidation oder Reduktion leichter erfolgen als aus dem Grundzustand.^[3a] Nach dem oxidativen bzw. reduktiven Quenchen erfolgt die Regenerierung des Photokatalysators durch einen zweiten Elektronentransfer (Abbildung 3). Wenn nur einer der beiden Elektronentransfers produktiv ausgenutzt werden kann, ist der Einsatz eines weiteren Elektronendonors bzw. -Akzeptors nötig.

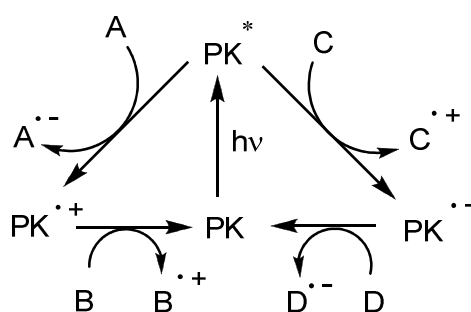


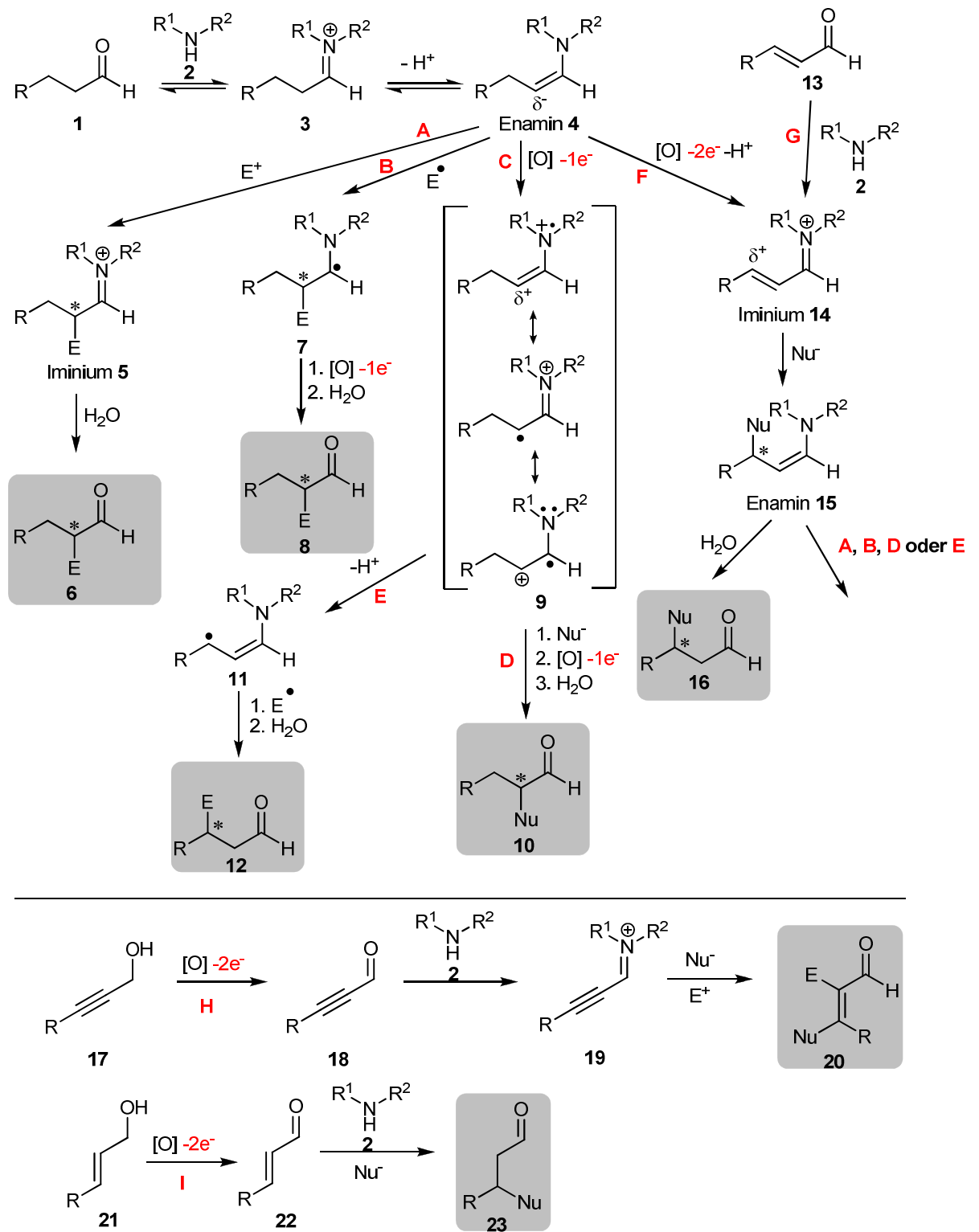
Abbildung 3: Katalysezyklus der Photoredoxkatalyse. PK = Photokatalysator.

Die Kombination von photoredoxkatalytischen Prozessen mit Organokatalyse wird im nächsten Kapitel (2.3) gezeigt.

2.3. Oxidative Organokatalyse

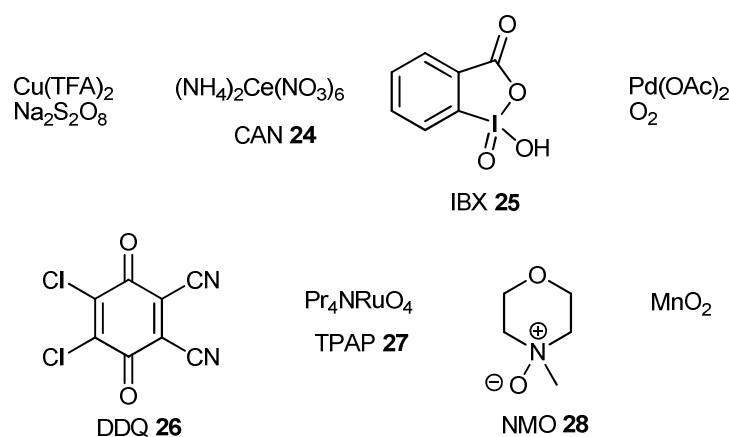
2.3.1. Katalyse mit sekundären Aminen

Wichtige Zweige der Organokatalyse sind die Enamin- und die Iminiumchemie (Abbildung 4).^[12] Durch Kondensation eines Aldehyds **1** mit einem sekundären Amin **2** wird ein Iminiumion **3** erhalten, das durch Deprotonierung in das Enamin **4** übergeht, welches auf verschiedene Arten funktionalisiert werden kann: Die nukleophile α -Position von **4** ermöglicht die Addition von Elektrophilen (**A**)^[12] und elektrophilen Radikalen (**B**).^[13] Durch Einelektronenoxidation des Enamins **4** entsteht ein Radikalkation **9** mit elektrophiler α -Position (**C**). Hier kann eine Funktionalisierung mit Nukleophilen, den sog. SOMOphilen erfolgen (**D**).^[14] Durch Abstraktion eines Protons von **9** kann eine β -Funktionalisierung mit elektrophilen Radikalen erreicht werden (**E**).^[15] Nukleophile β -Funktionalisierung ist ausgehend vom Iminiumion **14** möglich. Dieses kann durch Zweielektronenoxidation des Enamins **4** erzeugt werden (**F**)^[16] und ist zudem aus den entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyden **13** zugänglich (**G**).^[12] Durch Reaktion des Iminiumions **14** mit einem Nukleophil wird das Enamin **15** erhalten. Da dieses die gleiche Reaktivität wie **4** aufweist, können Kaskadenreaktionen durchgeführt werden.^[17] Zudem können die Aldehyde, die für die beschriebenen Reaktionen eingesetzt werden, aus den stabileren Vorläufern **17** oder **21** durch Oxidation *in situ* erzeugt werden und katalytisch weiterreagieren (**H** und **I**).^[18] Wenn die beschriebenen Reaktionen mit chiralen Aminen durchgeführt werden, können hohe Enantioselektivitäten erreicht werden.

Abbildung 4: Überblick über Katalysen mit sekundären Aminen R^1R^2NH .

Bei der Wahl des Oxidationsmittels muss beachtet werden, dass die oft oxidationsempfindlichen Katalysatoren nicht deaktiviert werden dürfen und dass die Oxidation mit dem Katalysezyklus und den Folgereaktionen kompatibel sein muss.^[16b, 18-19] Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Synthesemöglichkeiten, die die gezeigten Reaktionsmechanismen unter Verwendung stöchiometrisch eingesetzter Oxidationsmittel oder photochemischer Prozesse bieten. Auf die Kombination organokatalytischer Prozesse mit anodischer Oxidation wird später eingegangen (Kapitel 2.3.3).

Tabelle 1: Synthesemöglichkeiten und Oxidationsmittel oxidativer Katalysen mit sekundären Aminen.



Eintrag	Reaktionspfad ^{a)}	Reaktion	Oxidationsmittel
1	B	α -Aminierung von Aldehyden	Photochemisch (direkte Erzeugung von E^\bullet) ^[13a]
2	B	α -Trifluoromethylierung von Aldehyden	Photoredox (Erzeugung von E^\bullet mit PK = $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})^+$) ^[13b]
3a	B	α -Alkylierung von Aldehyden	Photoredox (Erzeugung von E^\bullet mit PK = Eosin Y ^[13c] bzw. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) ^[13d]
3b			Photoredox (Erzeugung von E^\bullet mit PK = anorganische Halbleiter) ^[20]
4	B	α -Benzylisierung von Aldehyden	Photoredox (Erzeugung von E^\bullet mit PK = <i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$) ^[13e]
5	D	α -Chlorierung von Aldehyden	50 mol% $\text{Cu}(\text{TFA})_2$, 1 Äq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[14a]

6a	D	α -Alkylierung von Aldehyden	Photoredox (PK = Rose Bengal) ^[14b]
6b			2 Äq CAN 24 ^[14d]
6c			2.5 Äq CAN 24 ^[14e]
7	D	α -Vinylisierung von Aldehyden	2.5 Äq CAN 24 ^[14c]
8	E	β -Funktionalisierung von Ketonen	Photoredox (PK = Ir(ppy) ₃ bzw. Ir(<i>p</i> -MeO-ppy) ₃) ^[15a]
9	E	β -Arylierung von Ketonen	Photoredox (PK = Ir(ppy) ₃) ^[15b]
10	E	β -Alkylierung von Aldehyden	Photoredox (PK = Ir(dmppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆) ^[15c]
11a	F	Synthese α,β -ungesättigter Aldehyde	2.5 Äq IBX 25 ^[21]
11b			10 mol% Pd(OAc) ₂ , 1 atm O ₂ ^[22]
12a	F	β -Funktionalisierung von gesättigten Aldehyden	1 Äq DDQ 26 ^[16a]
12b	F		1 Äq IBX 25 ^[16b]
13	H	Synthese von Chromenen	7 mol% TPAP 27 , 1.6 Äq NMO 28 ^[18a]
14a	I	Oxidation von Allylalkoholen und Iminiumkatalyse	7 mol% TPAP 27 , 1.5 Äq NMO 28 ^[18b]
14b			10 Äq MnO ₂ ^[23]

a) Bezeichnung gemäß Abbildung 4.

2.3.2. Katalyse mit *N*-heterozyklischen Carbenen

Ein weiteres Gebiet der Organokatalyse mit hohem synthetischen Potential ist die Katalyse mit *N*-heterozyklischen Carbenen (NHCs).^[24] Dabei wird als Katalysator meistens nicht direkt das Carben eingesetzt, sondern ein Präkatalysator, das Heteroazoliumsalz, aus dem das katalytisch aktive Carben **30** *in situ* durch Deprotonierung freigesetzt wird. Dieses reagiert mit einem Aldehyd **29** über das tetraedrische Intermediat **31** zum Breslow-Intermediat **32** (Abbildung 5). In diesem liegt der ursprünglich elektrophile Carbonylkohlenstoff umgepolt vor und kann jetzt mit Elektrophilen reagieren (**J**).^[24a] Durch Oxidation kann das Acylazoliumion **4** erhalten werden. Dabei ist noch nicht eindeutig geklärt, ob diese Oxidation auf der Stufe des Breslow-Intermediats oder aus dem tetraedrischen Intermediat durch Hydridtransfer erfolgt. Das Acylazoliumion **34** kann am Carbonylkohlenstoff durch Nucleophile angegriffen werden (**K**).^[25] Dieselben Produkte sind auch über eine dritte mechanistische Alternative, die über das entsprechende Benzoinaddukt verläuft zugänglich.^{[25g], B} Falls ein α,β -ungesättigter Aldehyd **29** eingesetzt wird, sind zudem Michael-Additionen möglich (**L**).^[26] Als weiteren Reaktionsweg kann das Acylazoliumion **34** zum Enolat **37** deprotoniert werden, was elektrophile α -Funktionalisierung (**M**)^[27] und formale Diels-Alder-Reaktionen (**N**)^[28] eröffnet.

^B Zur Vereinfachung wird in den folgenden Teilen dieser Dissertation nur von der „Oxidation des Breslow-Intermediats“ die Rede sein. Mit dieser Formulierung sind dann stets alle 3 mechanistischen Alternativen gemeint.

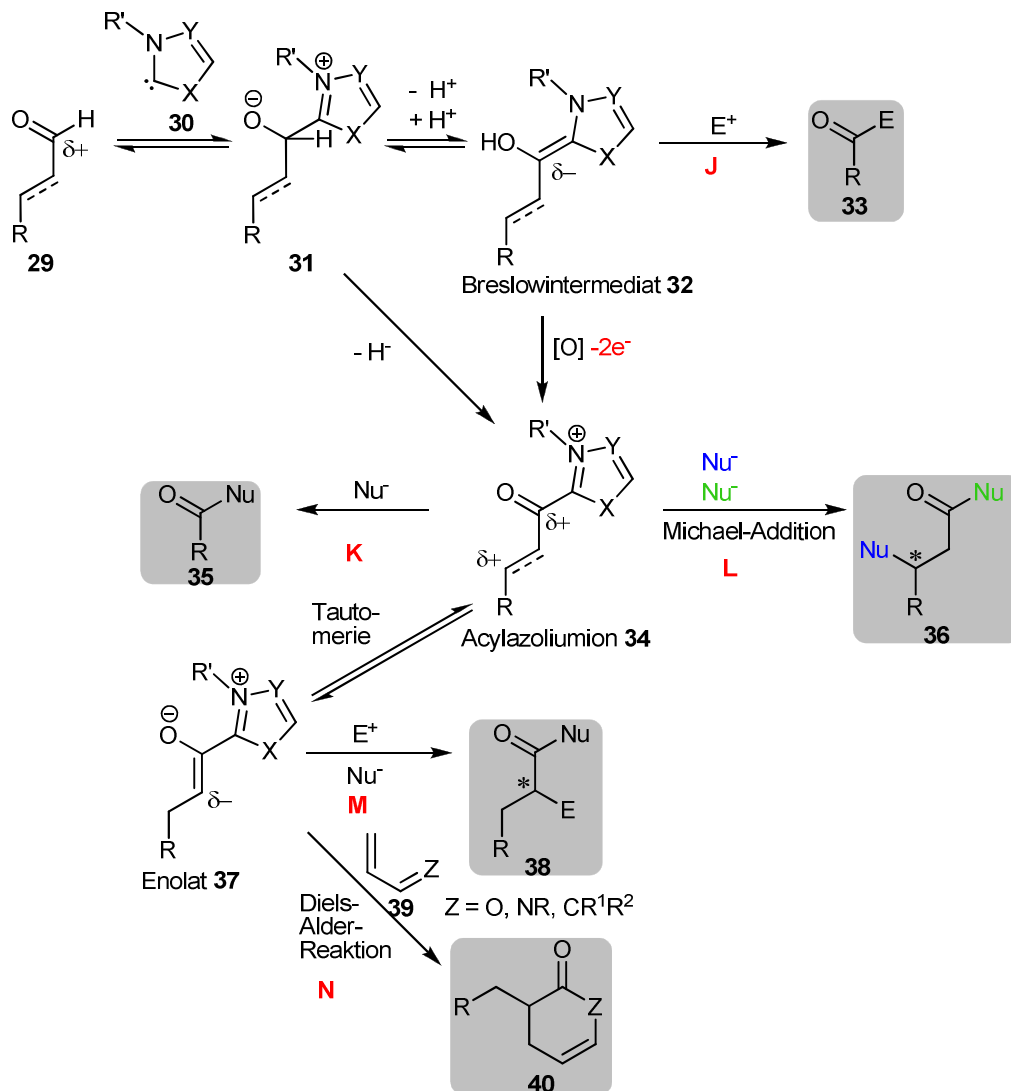
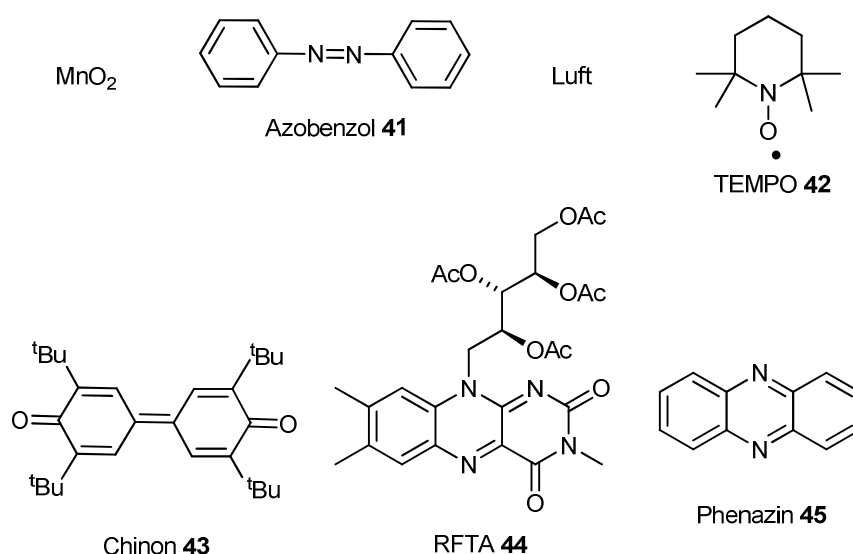


Abbildung 5: Überblick über Katalysen mit NHCs.

Das Acylazoliumion **34** kann entweder durch externe Oxidationsmittel oder durch interne Redoxreaktion mit funktionalisierten Aldehyden erhalten werden.^[29] Bei der Wahl des Oxidationsmittels gelten die gleichen Kriterien wie bei oxidativen Katalysen mit sekundären Aminen (Kapitel 2.3.1). Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Synthesemöglichkeiten, die die gezeigten Reaktionsmechanismen unter Verwendung stöchiometrisch eingesetzter Oxidationsmittel bieten. Auf die Kombination organokatalytischer Verfahren mit anodischer Oxidation wird später eingegangen (Kapitel 2.3.3).

Tabelle 2: Synthesemöglichkeiten und Oxidationsmittel oxidativer Katalysen mit NHCs.

Eintrag	Reaktionspfad ^{a)}	Reaktion	Oxidationsmittel
1	J	α -Acylierung tertiärer Amine	Photoredox (Erzeugung von E ⁺ mit PK = Ru(bpy) ₃ ²⁺) ^[30]
2a	K	Lactonisierung von Aldehyden	1 Äq Azobenzol 41 ^[25a]
2b			10 Äq MnO ₂ ^[25b]
3a	K	Veresterung von Aldehyden	1 Äq Chinon 43 ^[25c]
3b			2 Äq TEMPO 42 ^[25d]
3c			O ₂ ^[25e-g]
3d			5-15 Äq MnO ₂ ^[25e, 25h, 25i]
3e			1 Äq Azobenzol 41 ^[25j]
4	K	Amidierung und Azidierung von Aldehyden	1 Äq Chinon 43 ^[25k]
5	L	Synthese von 1,2,3-trisubstituierten Indanen	1 Äq Chinon 43 ^[26a]
6	L	Michael-Addition an gesättigten Aldehyden	4 Äq Chinon 43 ^[26b]
7	M	α -Funktionalisierung von Aldehyden	1 Äq Chinon 43 ^[27]
8	N	formale Diels-Alder- Reaktion	0.2 Äq RFTA 44 oder Phenazin 45 , O ₂ ^[28]

a) Bezeichnung gemäß Abbildung 5.

Die in Tabelle 1 und Tabelle 2 beschriebenen Oxidationsmittel müssen (mit Ausnahme der Photokatalysatoren) meist stöchiometrisch bzw. sogar im Überschuss (z.B. Tabelle 1, Eintrag 14b oder Tabelle 2, Eintrag 2b) eingesetzt werden. Das erschwert die Isolierung der Produkte, da die Oxidationsmittel bzw. deren reduzierte Form meistens nur säulenchromatographisch abgetrennt werden können. Zudem sind einige Oxidationsmittel recht teuer.^[18a]

2.3.3. Kombination von Organokatalyse und Elektrosynthese

Ein Ansatz, die soeben beschriebenen Nachteile der Verwendung stöchiometrischer Oxidationsmittel zu umgehen, besteht in der Kombination von Organokatalyse und Photoredoxkatalyse. Hier wird kein stöchiometrisches Oxidationsmittel verwendet, sondern ein in katalytischen Mengen eingesetzter Photokatalysator leitet den Elektronentransfer ein (Kapitel 2.2). Die Kombination von Organokatalyse mit Elektrosynthese macht – zumindest im Falle einer direkten Elektrolyse (vergleiche Seite 6) – den Einsatz einer chemischen Spezies zur Elektronenübertragung überflüssig, da hier direkt Elektronen als Reagenzien eingesetzt werden (Kapitel 2.1). Dies wurde in ersten oxidativen Beispielen gezeigt.^[31]

Die Kupplung des Enamins **52** mit dem durch anodische Oxidation aus dem Anilinderivat **46** erzeugtem **51** zeigte, dass Enaminkatalyse prinzipiell mit Elektrosynthese kompatibel ist und diese Kombination die α -Arylierung von Aldehyden **47** ermöglicht (Abbildung 6).^[32]

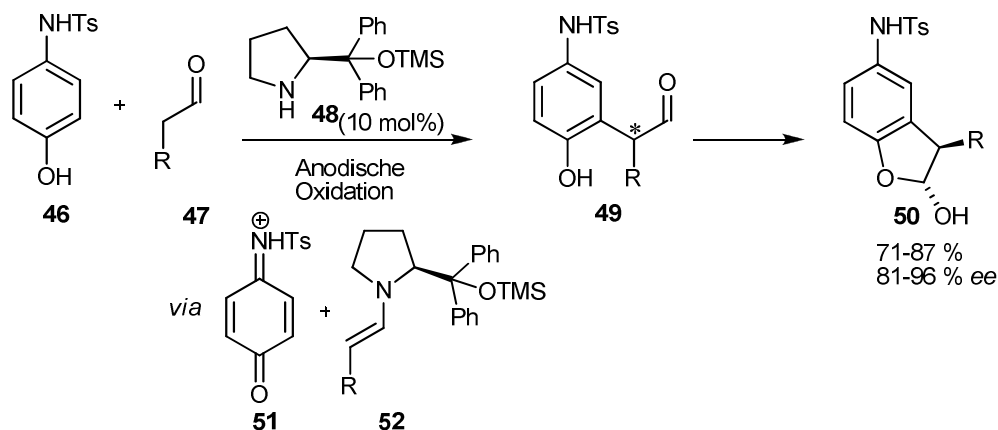


Abbildung 6: α -Arylierung von Aldehyden **47** durch anodische Oxidation.

Weiterhin gelang es, Enamine nach Abbildung 4, Reaktionspfad **D** anodisch zu oxidieren und das entstandene Radikalkation **9** mit TEMPO **42** abzufangen (Abbildung 7).^[33]

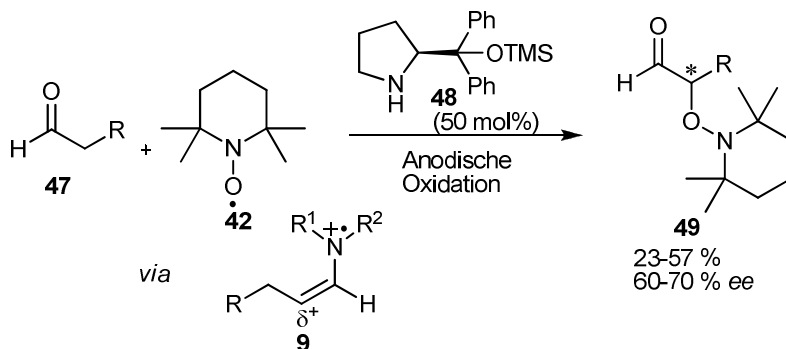


Abbildung 7: Anodische Oxidation eines Enamins.

In Erweiterung dieser Arbeiten konnte das anodisch erzeugte Radikalkation **9** mit dem Radikal **56** gekuppelt werden, das ebenfalls durch anodische Oxidation aus Xanthen **53** erhalten wurde. Auf diese Weise konnte eine α -Alkylierung von Aldehyden **47** erreicht werden (Abbildung 8).^[34]

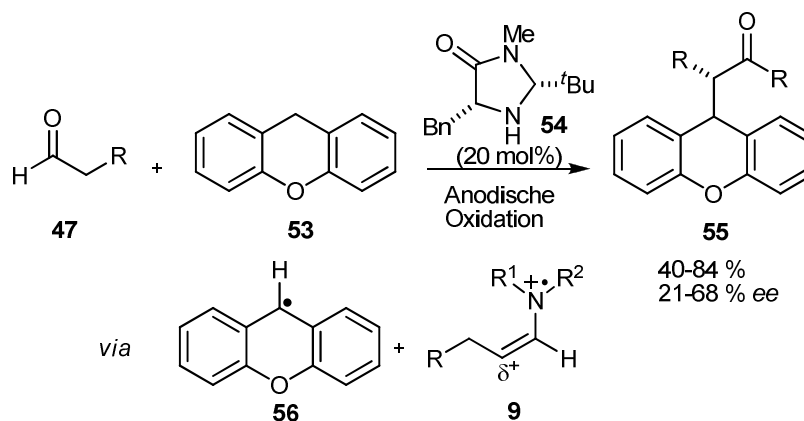


Abbildung 8: α -Alkylierung von Aldehyden durch anodische Oxidation.

Neben der bisher gezeigten Kombination von Enaminkatalyse und Elektrosynthese, kann letztere auch mit Katalyse mit NHCs kombiniert werden, wie die Erzeugung von Estern **59** und Thioestern **60** aus Aldehyden **57** durch anodische Oxidation des Breslow-Intermediats **32** nach Abbildung 5, Reaktionspfad **K** zeigt (Abbildung 9).^[35]

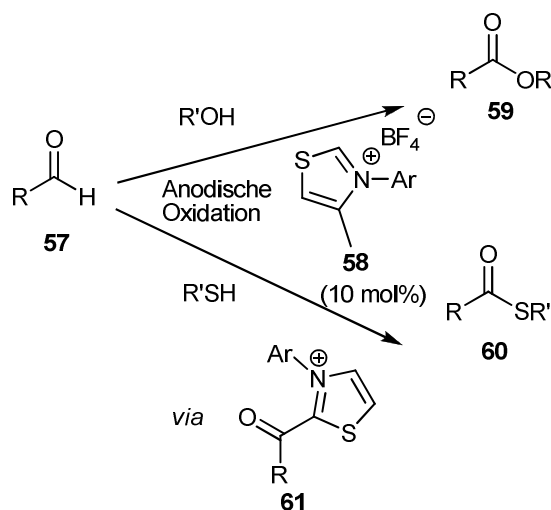


Abbildung 9: Bildung von Estern und Thioestern durch anodische Oxidation.

3. Problemstellung / Zielsetzung

Die in Kapitel 2.3.3 vorgestellten Reaktionen zeigen das Potential kombinierter katalytischer und elektrosynthetischer Reaktionen. Sie wurden in 15 bis 100 ml Lösungsmittel durchgeführt. Für solche Ansatzgrößen muss entweder viel Katalysator eingesetzt werden oder – um dies zu vermeiden – in sehr verdünnter Lösung gearbeitet werden, was eine Isolierung der Produkte erschweren kann. Zudem werden für solche Volumina entsprechend große Elektroden benötigt, die sehr teuer sind (Pt, GC etc.). Als weiteres Hindernis für die generelle Anwendbarkeit kombinierter organokatalytischer und elektrosynthetischer Reaktionen erweist sich die Tatsache, dass in den Publikationen nicht immer explizite Informationen zum elektrosynthetischen Aufbau gegeben sind. Um das Potential kombinierter katalytischer und elektrosynthetischer Reaktionen weiter zu untersuchen, war also die Entwicklung eines Aufbaus nötig, mit dem diese Reaktionen einfach und in einem für Katalysen geeigneten Maßstab (ca. 2 ml) durchführbar sind. Dieses war Gegenstand des ersten Teils des hier vorgelegten Promotionsprojektes. Anschließend sollte der Aufbau zur Untersuchung neuer Kombinationen von Organokatalyse und Elektrosynthese eingesetzt werden. Hierfür wurde eine Michaeladdition gemäß Abbildung 5, Reaktionspfad **L** untersucht. Da derartige Reaktionen letztendlich dem Ziel dienen, den Einsatz von Oxidationsmitteln zu reduzieren und selbiges auch durch Photoredoxkatalyse erreicht werden kann, soll zudem ein Vergleich zwischen dieser und Elektrosynthese durchgeführt werden. Wenn mehr über die Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser Reaktionen bekannt ist, könnte dies dazu führen, dass entsprechende Reaktionen durch Einsatz beider Techniken schneller optimiert werden können.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Entwicklung des Elektrolyseaufbaus

4.1.1. Technische Komponenten

An die Entwicklung des Elektrolyseaufbaus wurden neben der Bedingung, dass die Reaktionen in ca. 2 ml durchführbar sein sollen, folgende Anforderungen gestellt:

- Um höchste Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können, müssen die technischen Parameter während einer Elektrolyse konstant und in jeder durchgeführten Reaktion gleich sein. Im Einzelnen bedeutet dies, dass eine konstante, bekannte und möglichst große Elektrodenfläche benötigt wird. Bei bekannter Elektrodenfläche kann der Strom so eingestellt werden, dass eine definierte Stromdichte gebildet wird. Außerdem ist ein konstanter, kleiner Abstand zwischen den Elektroden nötig. Ein sehr kleiner Abstand minimiert den Widerstand der Zelle. Gleichwohl erzeugt er auch die Möglichkeit direkter unproduktiver Rückreaktionen an der Gegenelektrode.
- Da das Elektrodenmaterial von entscheidender Bedeutung für das Ablaufen einer elektrochemischen Reaktion ist (vergleiche Seite 5), muss gewährleistet sein, dass ein definiertes Elektrodenmaterial verwendet wird. Zu diesem Zweck darf kein anderes leitendes Material als die Elektrode selbst Kontakt zur Reaktionslösung haben.
- Um Elektrolysen bei verschiedenen Temperaturen durchführen zu können, sollte es möglich sein, die Reaktionen zu kühlen bzw. zu erwärmen. Zudem muss die Zelle dicht verschließbar sein, damit Reaktionen unter Schutzgas oder Erwärmen unter Rückfluss geführt werden können.
- Um die Anwendungsbreite zu maximieren, soll der Aufbau auf alle Elektrodenmaterialien anwendbar sein.

Wie in Kapitel 2.1. (Seite 2) beschrieben, können Elektrolysen potentiostatisch oder galvanostatisch durchgeführt werden. Da bei Letzteren keine Referenzelektrode benötigt wird, ist der Aufbau hierfür wesentlich einfacher und für synthetische Anwendungen praktikabler. Zudem ist die Elektrolysezeit in galvanostatischen Elektrolysen meist kürzer als in potentiostatischen und kann berechnet werden (Formel 4, Seite 5). Da die (organischen) Katalysatoren bei langen Reaktionszeiten inaktiviert oder zersetzt werden können, profitieren katalytische Reaktionen von kurzen Reaktionszeiten. Daher wurde die Entwicklung des Elektrolyseaufbaus auf galvanostatische Reaktionen beschränkt.

Der konstante Strom wird von zwei verschiedenen Stromquellen geliefert. Die Steuerung des Galvanostaten AUTOLAB PG STAT 20 (Eco Chemie) erfolgt dabei vollständig durch einen Computer mittels der Software GPES (General Purpose Electrochemical System) 4.9. In den Stromkreis des Galvanostaten Wenking LB75L (Bank Elektronik) wurde ein Amperemeter, ein Voltmeter und ein Relais eingebaut (Abbildung 10). Das Voltmeter misst die Spannung zwischen den Elektroden und das Amperemeter den aktuellen Strom. Die Daten beider Messgeräte werden an einem Computer mittels der Software ProfiLab 4.0 (ABACOM) aufgezeichnet. Sobald das Zeitlimit erreicht ist, das der gewünschten Ladung entspricht (Formel 4, Seite 5), sendet die Software ein Signal an das Relais, welches daraufhin den Stromkreis öffnet und somit den Stromfluss unterbricht, wodurch die Elektrolyse beendet wird.

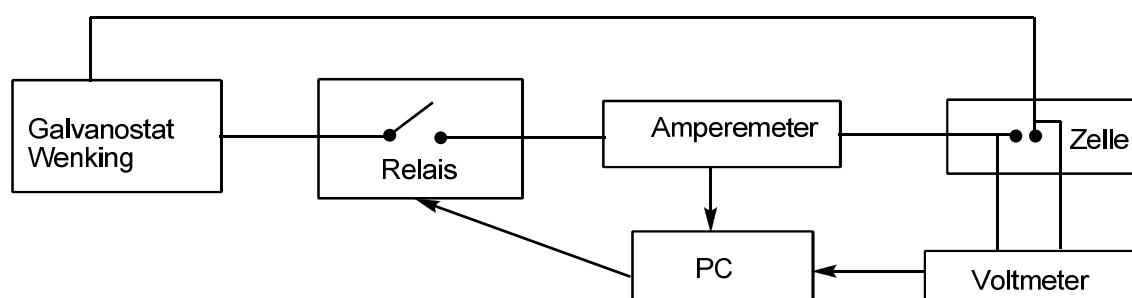


Abbildung 10: Stromkreis des Galvanostaten Wenking.

Die Zelle wurde wie ein Schlenkröhrchen mit zwei zusätzlichen Hälsen angefertigt. Die Elektroden werden in den mittleren Hals eingesetzt, während die übrigen zwei Hälse es ermöglichen, der Lösung bei eingesetzten Elektroden Proben zu entnehmen. Um die Zelle dicht abzuschließen, wird ein PEEK®-Block am oberen Ende der Zelle mittels einer Schraubkappe befestigt (Abbildung 11). Die Drähte, die die Elektroden mit der Stromquelle verbinden, werden durch diesen PEEK®-Block hindurchgeführt. Ein O-Ring zwischen der Zelle und dem PEEK®-Block, sowie weitere um die Drähte herum, dichten alles ab. Letztere werden durch ein Druckstück von oben an den PEEK®-Block gepresst.

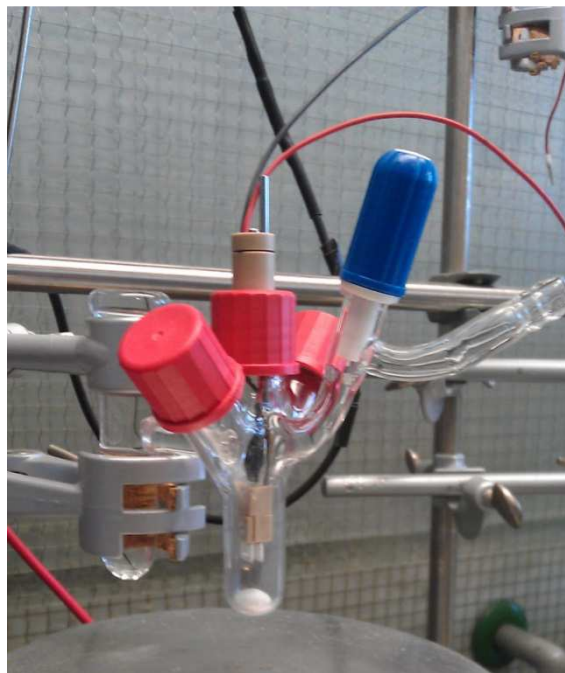


Abbildung 11: Zelle mit eingesetzten Elektroden.

Um den Abstand zwischen den Elektroden zu kontrollieren, werden diese in einen weiteren PEEK®-Block eingespannt (Abbildung 12). Dieser besteht aus einem Grundkörper, in dem die Elektroden auf Platindrähten aufliegen. Zwei PEEK®-Stücke werden zur Fixierung der Elektroden mittels einer nicht-leitenden Polyamidschraube von außen an diese gedrückt. Im Bereich zwischen dem oberen und dem unteren PEEK®-Block sind die Elektroden über die Platindrähte im Grundkörper mit isolierten Kupferdrähten (rote und schwarze / blaue Drähte in Abbildung 12) und dadurch mit der Stromquelle verbunden. Die zwei PEEK®-Blöcke werden durch eine Stange verbunden, die die Justierung der

Eintauchtiefe der Elektroden ermöglicht. Im Anhang dieser Dissertation finden sich technische Zeichnungen der einzelnen Elemente der Elektrodenhalterung.

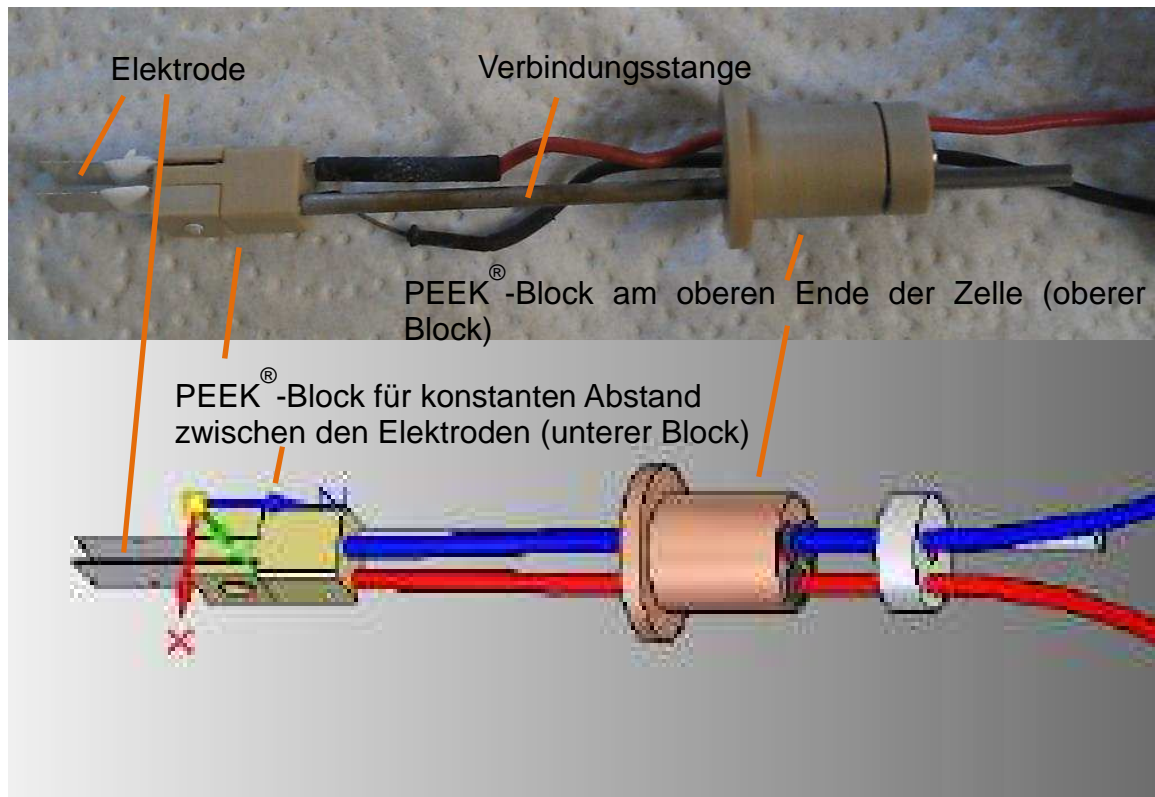


Abbildung 12: PEEK®-Blöcke mit Platinelektroden.^[36]

Der kritischste und zugleich für die Reproduzierbarkeit wichtigste Parameter im Aufbau ist die Elektrodenfläche. Um sicherzustellen, dass kein anderes Elektrodenmaterial Kontakt zur Lösung hat, wurden Elektroden angefertigt, die lang genug sind, um aus der Lösung herauszuragen. Über der Lösung sind sie in den unteren PEEK®-Block eingespannt. Die aktive Fläche derartiger Elektroden wird durch die Eintauchtiefe bestimmt, welche, wie bereits erwähnt, durch die Verbindungsstange der PEEK®-Blöcke einstellbar ist. Um eine konstante und bekannte Elektrodenfläche zu gewährleisten, wurden die Elektroden teilweise mit einer elektrisch isolierenden Schicht versehen und die Elektroden soweit in die Lösung eingetaucht, dass sich der Lösungsmittelpegel innerhalb der isolierten Fläche befand (Abbildung 13). Somit war alles, was mit der Lösung in Berührung kam, die aktive oder die isolierte Fläche. Weil diese Isolierung bei netzartigen Elektroden nicht reproduzierbar aufgebracht werden kann und die genaue Ausrichtung von Anode und Kathode bei solchen Elektroden einen sehr großen Einfluss auf die Spannung und damit auf die

elektrotechnischen Bedingungen hat, wurden zur Vereinfachung des Aufbaus rechteckige Elektroden ohne Poren verwendet.

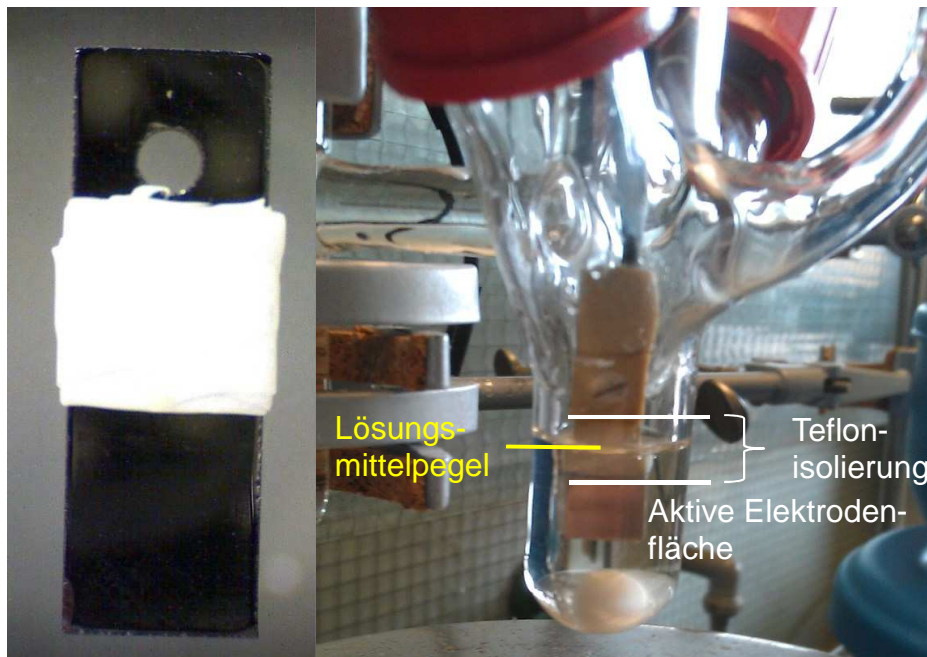


Abbildung 13: Glassy-Carbon-Elektrode mit Teflonisolierung (links) und eingetauchte Platinelektrode (rechts).

Zu Beginn der Arbeiten wurde zur Isolierung der Elektroden eine Plasti Dip[®] Flüssigisolation,^[37] die unter den verwendeten Bedingungen chemisch nicht reagierte, verwendet. Während des Auftrags auf die Elektrode war die aktive Fläche mit einem durchsichtigen Klebebandstreifen überklebt. Da der Klebebandstreifen nicht definiert aufgebracht werden konnte, wurde hierdurch bei jeder neuen Isolation eine andere Fläche erhalten, die anschließend bestimmt werden musste. Hierfür wurde mit einem USB-Mikroskop ein Bild von jeder Seite der Elektrode aufgenommen und die aktive Fläche mittels der opensource Software Gimp 2 grafisch bestimmt. Vor jeder Elektrolyse musste zusätzlich der Strom berechnet werden, mit dem bei der aktuellen Elektrodenfläche die gewünschte Stromdichte erhalten wird. Mit diesem Strom konnte dann die benötigte Elektrolysezeit kalkuliert werden (Formel 4, Seite 5).

Ein wesentlicher Nachteil dieser Isolation war, dass sie nicht sehr lange auf der Elektrode hielt und oft erneuert werden musste. Deshalb wurden die Elektroden im weiteren Verlauf der Arbeit mit einem Teflonband isoliert. Dieses konnte stabil auf der Elektrode fixiert werden, indem es fest um diese gewickelt und anschließend durch festes Drücken mit zwei Fingern an diese gepresst

wurde. Diese Isolierung musste nur selten erneuert werden, wie z.B. bei großen Verunreinigungen der Teflonfläche.

Die Elektroden mit bekannter (aber nicht bei jeder Reaktion gleicher) Elektrodenfläche waren für die zuerst untersuchte Reaktion (Kapitel 4.2) ausreichend. Im weiteren Verlauf der Arbeit (Kapitel 4.5) waren dann Elektroden nötig, die *exakt* die gleiche Fläche haben. Um bei der Isolierung eine bekannte, reproduzierbare aktive Fläche zu erhalten, musste diese definiert abgedeckt werden. Zu diesem Zweck wurde als eine Art Templat ein Aluminiumblock angefertigt (Abbildung 14). Die Elektrode kann genau 7 mm in den Block gesteckt werden. Die Fläche im Block ist, nachdem Teflon um den äußeren Bereich gewickelt wurde, die spätere aktive Fläche.



Abbildung 14: Aluminiumblock (Templat zur gezielten Isolierung der Elektroden).

Als Elektrodenmaterialien wurden in diesem Dissertationsprojekt sowohl Platin als auch Glassy Carbon verwendet. Wie einer technischen Zeichnung im Anhang entnommen werden kann, sind die Elektroden 18.75 mm lang und 6.25 mm breit mit einer Dicke von 0.1 mm (Platin) bzw. 1 mm (Glassy Carbon). Nach der Isolierung der Elektroden mit Hilfe des Aluminiumblocks ist die aktive Fläche 7 mm lang und 6.25 mm breit. Dies ergibt eine Gesamtfläche von

89.53 mm² (Platin) bzw. 107.75 mm² (Glassy Carbon) unter Einbeziehung der seitlichen und der unteren Kante.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen ungeteilten Zellen wurden auch noch geteilte Zellen mit einer Fritte als Diaphragma angefertigt. Der prinzipielle Aufbau hierfür besteht aus einer Verbindung von zwei Schlenkröhrchen über die Fritte (Abbildung 15). Die Elektroden werden in die Zellen über die beschriebene Halterung eingesetzt. Es wurden Zellen mit unterschiedlichen Fritten (Porosität P3 und P4) gebaut. Diese Zellen mussten mit mindestens 3-4 ml Lösung pro Halbraum befüllt werden, da aus technischen Gründen (minimale Frittengröße, Einschmelzen der Fritte in den Glaskörper) die Zellen nicht kleiner gebaut werden konnten (in der ungeteilten Zelle wurden nur 1.5 bis 2 ml Lösung benötigt).



Abbildung 15: Geteilte Zelle.

4.1.2. Reinigung der Elektroden

Eine gängige Methode zur Reinigung von Glassy-Carbon- und Platinelektroden ist, diese zu polieren.^[6] Hierfür müssten die Elektroden nach jeder Benutzung aus der Halterung genommen, die Isolierung entfernt und nach dem Polieren neu aufgetragen werden. Da dies sehr aufwendig ist, wurde eine vereinfachte Reinigungsmethode entwickelt, die auf folgenden Überlegungen basiert: Jede Adsorption einer Substanz an der Anode erfolgt während einer Elektrolyse durch eine Oxidation. Zur Desorption muss die Rückreaktion, also eine Reduktion ablaufen. Hierfür wird in einer gesättigten Kochsalzlösung ein Strom angelegt, wobei die zu reinigende Elektrode die Kathode und ein Platindraht die Gegenelektrode (in diesem Fall die Anode) ist. Um sicherzugehen, dass die Stromdichte groß genug ist, um die Rückreaktion effektiv zu gewährleisten, wurden 500 mA angelegt. Das ist eine deutlich höhere Stromstärke, als die, die während der Reaktionen anliegt (bis zu 60 mA). In Kombination mit Behandeln der Elektroden in einem Ultraschallbad in Aceton vor, und in Ethanol nach der elektrochemischen Reinigung, können so schnell und reproduzierbar saubere Elektroden erhalten werden.

4.2. Anwendung des Elektrolyseaufbaus in einer organokatalytischen Reaktion

2010 publizierte die Arbeitsgruppe Studer eine Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde durch oxidative NHC-Katalyse (Abbildung 16).^[38] Mit dem Triazoliumsalz **64** als Präkatalysator und dem Chinon **43** als Oxidationsmittel konnten die lactonisierten Michaelprodukte in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

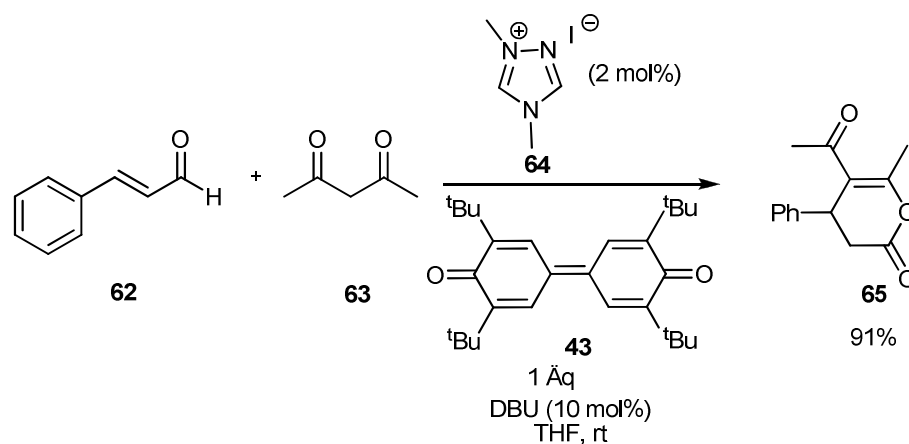


Abbildung 16: NHC-katalysierte Michael-Addition am Beispiel von Zimtaldehyd **62** und Acetylaceton **63**.

Zentrale Schritte des Mechanismus der Reaktion (Abbildung 17) sind die Oxidation des Breslow-Intermediats **67** zum Acylazoliumion **68**, das nachfolgend eine Michael-Addition mit dem Enolat **69** eingeht. Durch intramolekulare Lactonisierung des Acylazoliumions **71** werden das Produkt **65** und der Katalysator **66** freigesetzt. Die Sequenz ermöglicht die Bildung einer C-C- und einer C-O-Bindung in einer Reaktion. Es wurde untersucht, ob die Oxidation anstatt mit dem Chinon **43** als Oxidationsmittel auch anodisch erfolgen kann. In allen zu dieser Reaktion durchgeführten Elektrolysen wurden Elektroden mit einer Plasti Dip® Flüssigisolation verwendet. Diese waren für diese Untersuchungen ausreichend und ergaben reproduzierbare Ergebnisse.

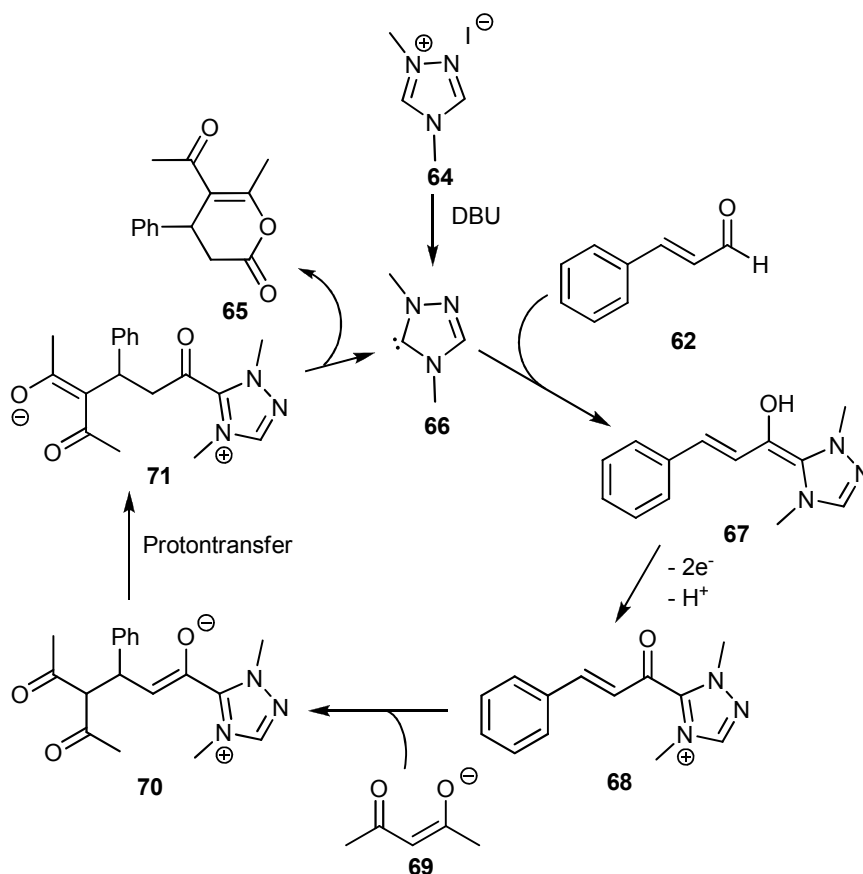
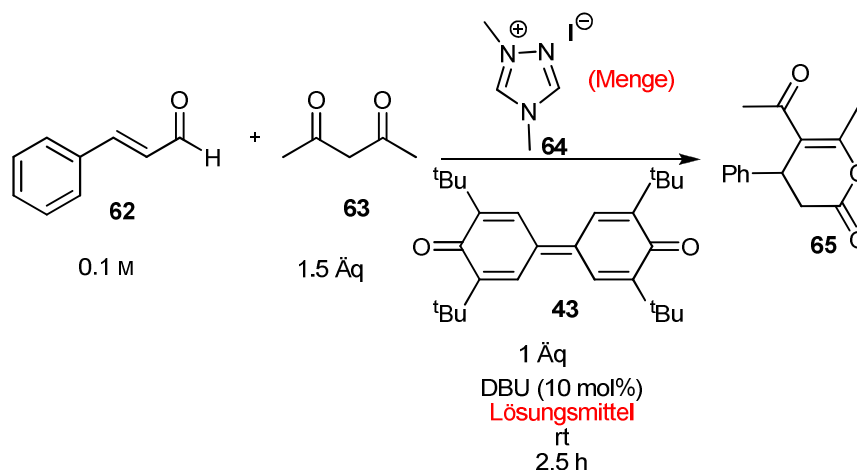


Abbildung 17: Mechanismus der NHC-katalysierten Michael-Addition.

4.2.1. Elektrolysebedingungen

Zuerst mussten Bedingungen gefunden werden, die zur Durchführung einer Elektrolyse geeignet sind. In THF, das unter Originalbedingungen als Lösungsmittel verwendet wurde, fließt auch bei Zusatz eines Leitsalzes kein Strom, der für präparative Elektrolysen groß und stabil genug ist. Deshalb wurde getestet, ob die Reaktion auch in Acetonitril, einem gängigen Lösungsmittel in organischen Elektrosynthesen, abläuft. Dabei wurde jedoch eine deutlich schlechtere Ausbeute erhalten (Tabelle 3, Eintrag 2). Durch leichte Erhöhung der Katalysatormenge auf 5 mol% konnte die Ausbeute wieder gesteigert werden (Eintrag 3). Es wurde auch noch getestet, ob die Zugabe von Leitsalz die Reaktion beeinflusst. Hierfür wurden 5 mM Bu_4NPF_6 zugegeben. Dies entspricht der kleinsten Menge, bei der der Stromfluss noch stabil und groß genug ist und diese Menge wurde auch in den weiteren Experimenten eingesetzt. Die Zugabe von Leitsalz hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion (Eintrag 4), es wirkt sich also weder positiv auf die Reaktion aus noch inhibiert es diese.

Tabelle 3: Elektrolysebedingungen.



Eintrag	Lösungsmittel	KAT [mol%]	Ausbeute [%] ^{a)}
1 ^{b)}	THF	2	97
2	MeCN	2	54
3	MeCN	5	95
4 ^{c)}	MeCN	5	89

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Cl_2 als internem Standard. b) Originalbedingungen. c) Mit 5 mM Bu_4NPF_6 .

4.2.2. Stromdichte

Zu Beginn dieses Teilprojekts war nicht bekannt, bei welchen Stromdichten die Reaktion prinzipiell möglich ist (vergleiche Seite 4). Um eine aufwendige Suche gemäß *trial and error* zu vermeiden, wurde nach einer analytischen Methode gesucht, mit der die produktiven Stromdichten für eine galvanostatische Reaktion ermittelt werden können. Da auch nach längerer Suche keine publizierte Methode gefunden wurde, konnte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Matysik^[39] eine solche Ermittlung entwickelt werden, die auf dem Ohm'schen Gesetz (Formel 1, Seite 4) beruht: Ist die Stromdichte zu gering, ist das Anodenpotential nicht groß genug, um eine Spezies in der Lösung zu oxidieren (vergleiche Abbildung 1, Seite 3). Wird die Stromdichte erhöht und das Potential erreicht das Oxidationspotential einer Substanz in der Lösung, beginnen Elektronen zwischen der Elektrode und der Lösung zu fließen. Dadurch verringert sich der Gesamtwiderstand der Zelle.

Für die Analyse wird die Spannung zwischen den Elektroden als Funktion der Stromstärke gemessen: Wird die Stromstärke (und damit die Stromdichte) erhöht, steigt nach dem Ohm'schen Gesetz auch die Spannung. Eine konstante Spannung kann nur erhalten werden, wenn bei Erhöhung der Stromstärke gleichzeitig der Widerstand sinkt, was z.B. durch eine elektrochemische Reaktion erklärt werden kann. Daher sollte eine Auftragung der Stromstärke (oder der Stromdichte) gegen die Spannung eine stufenförmige Kurve ergeben, wobei jedes Plateau der Oxidation einer gewissen Substanz der Lösung entspricht. Nach dem Bereich, in dem dieses Substrat oxidiert wird, sollte die Steigung der Kurve wieder zunehmen.

Eine solche Messung ist am Galvanostat Autolab als *Chronopotentiometrie* möglich. Hierbei wird eine Stromstärke für 2 Minuten konstant gehalten, damit sich das Elektrodenpotential einstellen kann. Nach jeweils 0.5 Sekunden wird die Spannung erfasst. Anschließend wird die Stromstärke erhöht und bleibt wieder 2 Minuten konstant. Zur Auswertung der Messung wird der Mittelwert aus allen Spannungen, die bei der gleichen Stromstärke gemessen wurden, gebildet und gegen die zugehörige Stromdichte aufgetragen. Mit dem Galvanostat kann eine Serie von zehn aufeinanderfolgenden Stromstärken automatisch gemessen werden, bevor eine neue Messung gestartet werden muss. Bei jedem Start einer Messung muss sich das Elektrodenpotential neu

bilden, was zu einem kleinen Abfallen der Messkurve führt. Die maximale Spannung, die dabei gemessen werden kann, beträgt 10 V. Liegen größere Spannungen an, wird (fälschlicherweise) 10 V als Datenpunkt erfasst.

Unter den Bedingungen von Tabelle 3, Eintrag 4 wurde diese Ermittlung der produktiven Stromdichten durchgeführt (Abbildung 18). Die erhaltene Messkurve ergab zwar keine Plateaus aber zwei Bereiche mit konstanter Steigung.

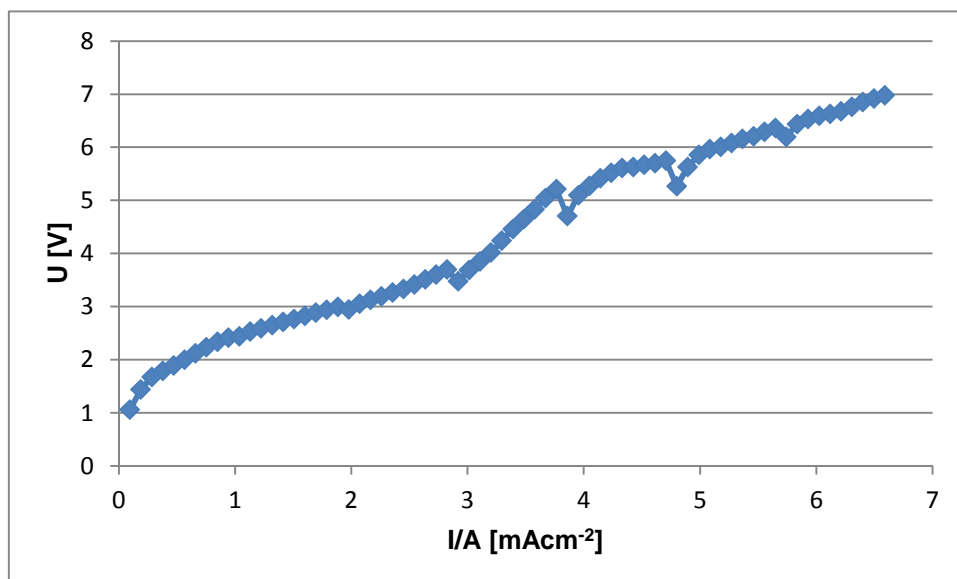
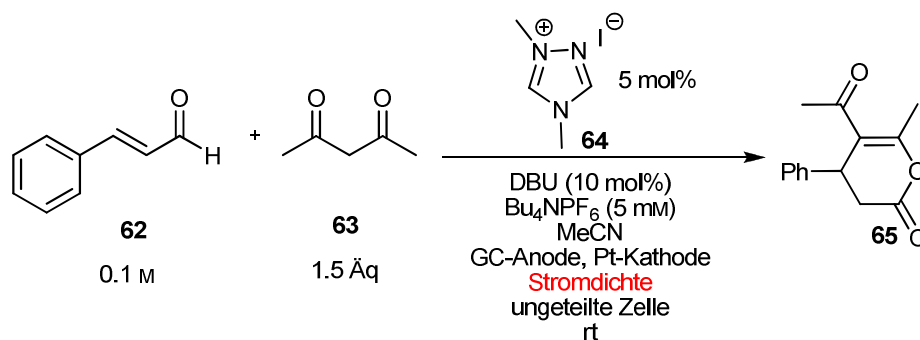


Abbildung 18: Ermittlung der produktiven Stromdichten.

Zunächst wurde durch Elektrolysen bis zur Ladung 2 F/mol (theoretisch benötigte Ladung, vgl. Abbildung 17) getestet, welcher der beiden Bereiche der der Produktbildung ist. Eine Elektrolyse bei 2.8 mAcm⁻² ergab eine Ausbeute von 6% **65**, während bei 5.8 mAcm⁻² kein Produkt erhalten wurde. Um sicherzugehen, dass das untere Plateau wirklich der Produktbildung entspricht und nicht nur zufällig Spuren des Produkts entstanden sind, wurden weitere

Stromdichten dieses Bereichs untersucht (Abbildung 19). Auch diese ergaben geringe Mengen an Produkt.

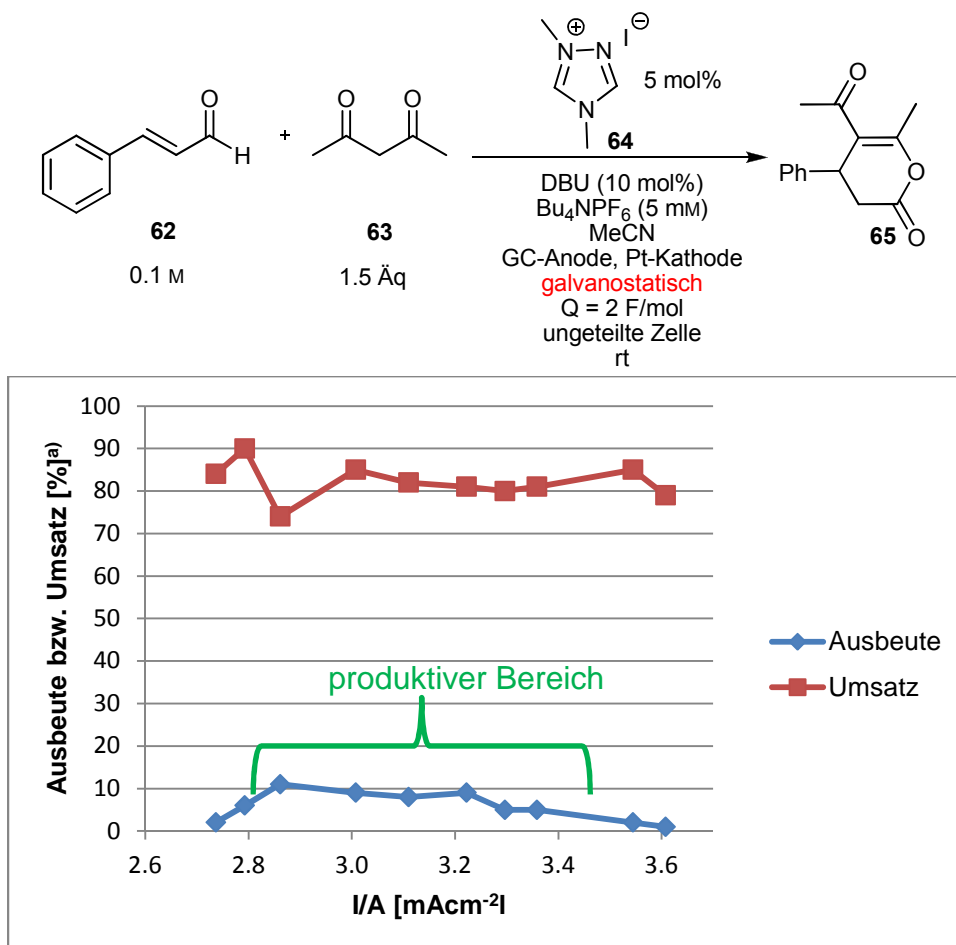


Abbildung 19: Untersuchung der Stromdichte. a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

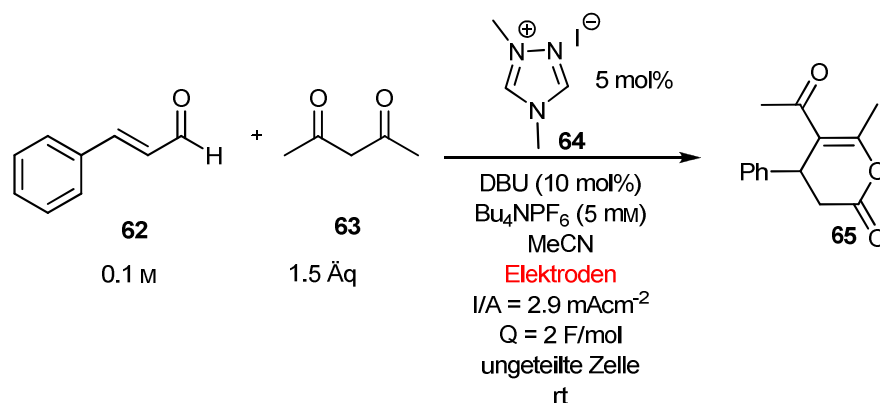
Abbildung 19 zeigt, dass das Produkt **65** nur in einem sehr engen Bereich der Stromdichte gebildet wird. Dieser Bereich konnte durch die entwickelte Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten schnell und einfach gefunden werden. Das Produkt **65** wurde jedoch nur in sehr geringen Ausbeuten trotz eines sehr hohen Umsatzes an Zimtaldehyd **62** gebildet. Um zu untersuchen, welche Nebenreaktionen diesen hohen Umsatz verursachen, wurde nach der Elektrolyse ein ¹H-NMR der Lösung aufgenommen. Dieses zeigte eine zu große Anzahl an Signalen, so dass hierdurch kein Nebenprodukt detektiert werden konnte. Eine säulenchromatographische Isolierung von Nebenprodukten konnte aufgrund einer sehr komplexen Reaktionsmischung nicht erfolgen. Bei der Untersuchung der Reaktionsmischung durch GC-MS stellte sich das Problem, dass das Leitsalz entfernt werden musste, da dieses auf der Säule des

Analysengeräts ausfallen würde. Aufgrund der guten Löslichkeit des Leitsalzes in organischen Lösungsmitteln konnte die Entfernung nicht durch wässrige Extraktion, sondern nur durch Filtration über Kieselgel erfolgen. Nach der Filtration wurden nur Zimtaldehyd **62** und Produkt **65** nachgewiesen. Somit war es nicht möglich, herauszufinden, auf welche Weisen der Zimtaldehyd **62** abreagiert. Deshalb wurde untersucht, ob dieser hohe Verlust elektrochemisch induziert wird. Hierfür wurde die Lösung gemäß der Reaktionsgleichung in Abbildung 19 angesetzt und ohne Strom 24 Stunden gerührt. Dabei wurden nur 30% Zimtaldehyd **62** verbraucht, wobei kein Produkt gebildet wurde. Dies zeigt, dass der hohe Verlust durch eine elektrochemische Reaktion hervorgerufen wird.

4.2.3. Elektrodenmaterial

Um den unproduktiven Umsatz des Edukts zu minimieren wurde zunächst untersucht, welche Kombination an Elektrodenmaterialien am besten geeignet ist (Tabelle 4). Hierfür wurde bei der Stromdichte elektrolysiert, die in den bisherigen Experimenten die größte Ausbeute lieferte (2.9 mAcm^{-2}). Es stellte sich heraus, dass die bereits verwendete Anordnung Glassy-Carbon-Anode und Platinkathode die größte Ausbeute an Produkt **65** ergibt.

Tabelle 4: Elektrodenmaterial.

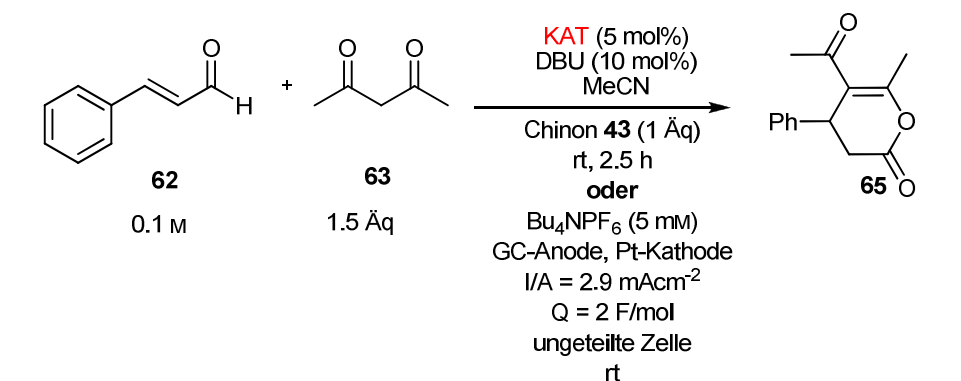


Eintrag	Anode	Kathode	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	GC	Pt	11	74	4.7
2	GC	GC	6	74	4.7
3	Pt	GC	6	79	4.9
4	Pt	Pt	6	87	4.7

GC = Glassy Carbon. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

4.2.4. Katalysatoren

Um zu testen, inwieweit verschiedene Katalysatoren Einfluss auf die elektronische Struktur des Addukts Katalysator-Aldehyd und damit auf die Effizienz der anodischen Oxidation haben, wurden neben dem in der oxidativen Reaktion^[38] beschriebenen Triazoliumsalz **64** weitere Katalysatoren (**72** bis **76**) sowohl in der Reaktion mit dem Chinon **43** als Oxidationsmittel als auch in der galvanostatischen Elektrolyse eingesetzt (Abbildung 20). Die Reaktion mit dem Chinon **43** und dem Triazolkatalysator **64** ergibt in Acetonitril nach 2.5 h eine Ausbeute von 95% (Tabelle 3, Eintrag 3) und unter publizierten Bedingungen in THF nach 2.5 h eine Ausbeute von 91%.^[38] Für die Katalysatoren **72** bis **76** wurde nach dieser Zeit in Acetonitril höchstens eine Ausbeute von 20% erhalten, die sich auch bei Erhöhung der Reaktionszeit nicht steigern ließ. Bei der Stromdichte von 2.9 mAcm^{-2} wurde bei keinem Katalysator **72** bis **76** Produkt **65** erhalten und auch die Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten lieferte keinen Hinweis auf synthetisch verwertbare Bereiche. Deswegen wurde in den weiteren Versuchen wieder das Triazol **64** als Katalysator eingesetzt.



evaluierte Präkatalysatoren und Elektrolysezeiten:

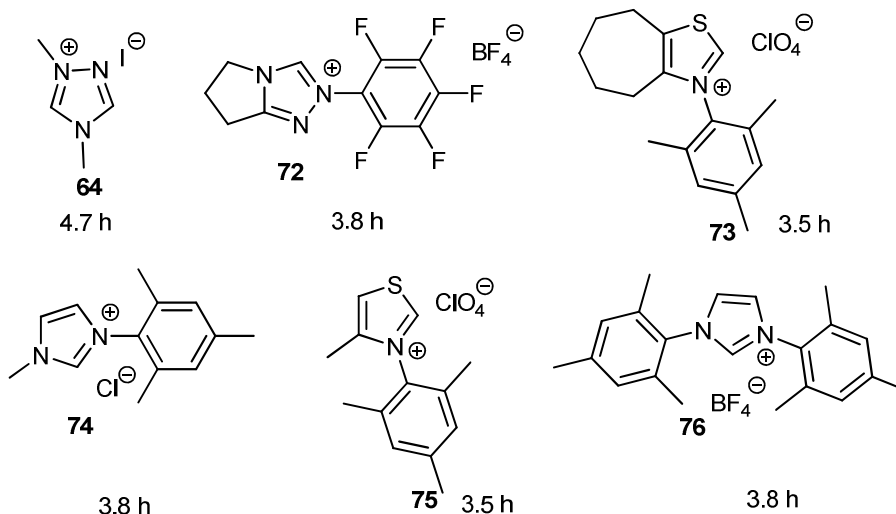
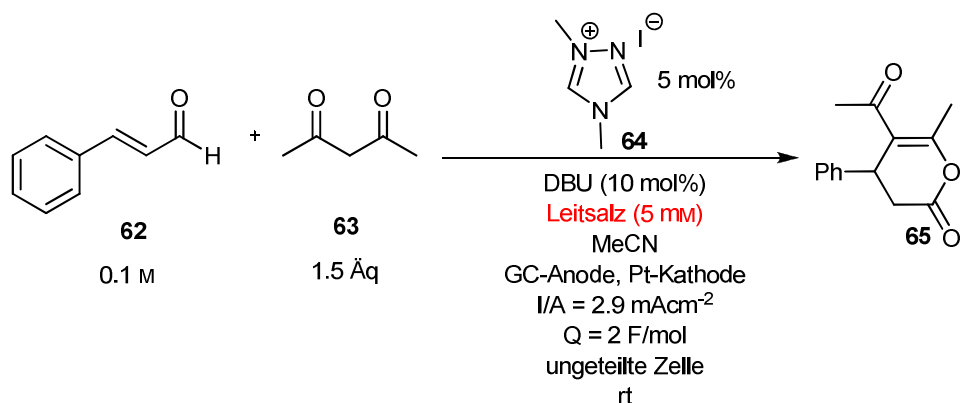


Abbildung 20: Katalysatoren.

4.2.5. Leitsalz

Als weiterer Parameter wurde der Effekt des Leitsalzes untersucht, da das Leitsalz über den Widerstand der Lösung Einfluss auf die elektrochemischen Bedingungen hat. Eine Verbesserung der Reaktion konnte durch Variation des Elektrolyten nicht erreicht werden (Tabelle 5). Bu_4NPF_6 und Bu_4NClO_4 ergaben die gleiche Ausbeute. Für Bu_4NClO_4 wurde getestet, ob die Stromdichte bei Variation des Leitsalzes angepasst werden muss. Diese Elektrolysen bei 3.0 und 2.8 mAcm^{-2} bildeten weniger (6% bzw. 4%) Produkt **65**. Auch eine Variation der Leitsalzkonzentration im Bereich von 5 mM bis 0.5 M hatte keinen positiven Effekt auf die Reaktion (Abbildung 21).

Tabelle 5: Leitsalz.



Eintrag	Leitsalz	Ausbeute ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	Bu ₄ NPF ₆	11	74	4.7
2	Bu ₄ NBF ₄	3	83	4.0
3	Bu ₄ NClO ₄	12	81	4.7

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

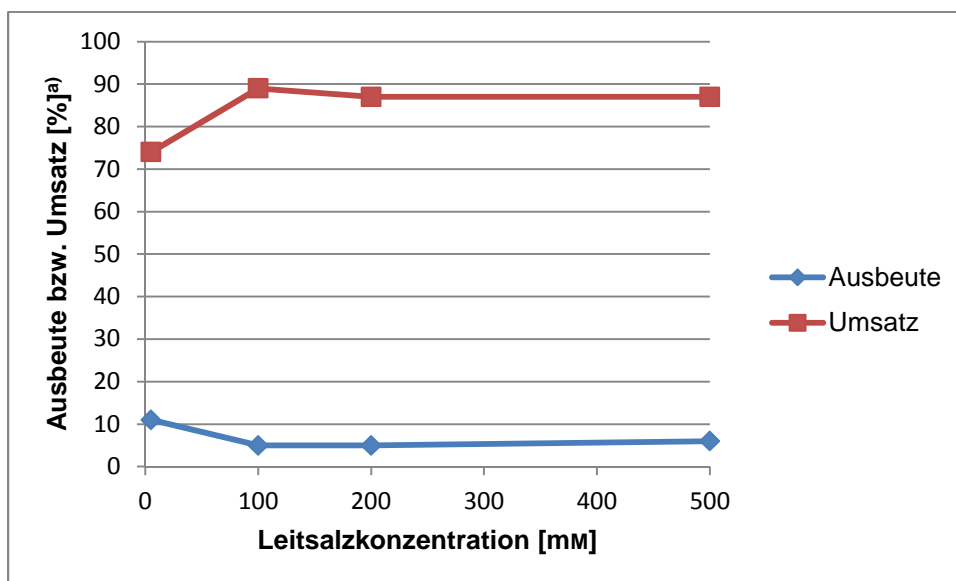
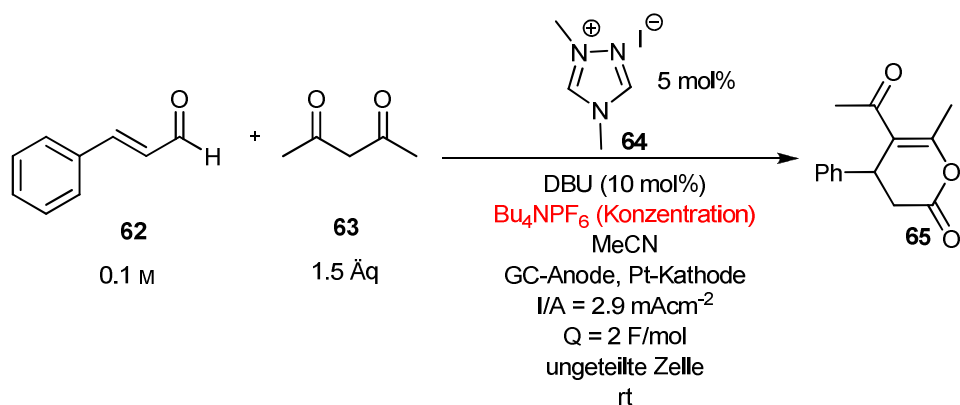


Abbildung 21: Variation der Leitsalzkonzentration im Bereich von 5 mM bis 0.5 M. a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

4.2.6. Geteilte Zelle

Um zu untersuchen, ob der unproduktive elektrochemische Umsatz von Zimtaldehyd **62** an der Kathode erfolgt, wurde die Reaktion in einer geteilten Zelle unter den Bedingungen von Tabelle 5, Eintrag 1 angesetzt. Hierbei kam es auch ohne Strom wiederholt zu einer starken Vermischung der Lösungen der beiden Halbräume. Diese konnte nicht verhindert werden, weswegen die Elektrolyse nicht durchgeführt werden konnte. Daher wurden in den folgenden Versuchen wieder ungeteilte Zellen verwendet.

4.2.7. Temperatur

Weiterhin wurde das Ergebnis der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Eine Erhöhung und eine Erniedrigung der Temperatur hatten aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktion (Abbildung 22):

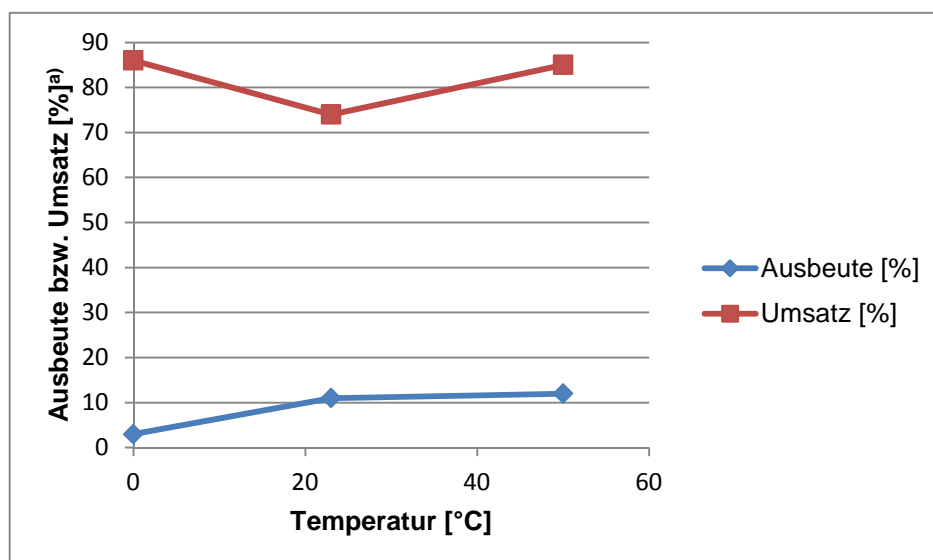
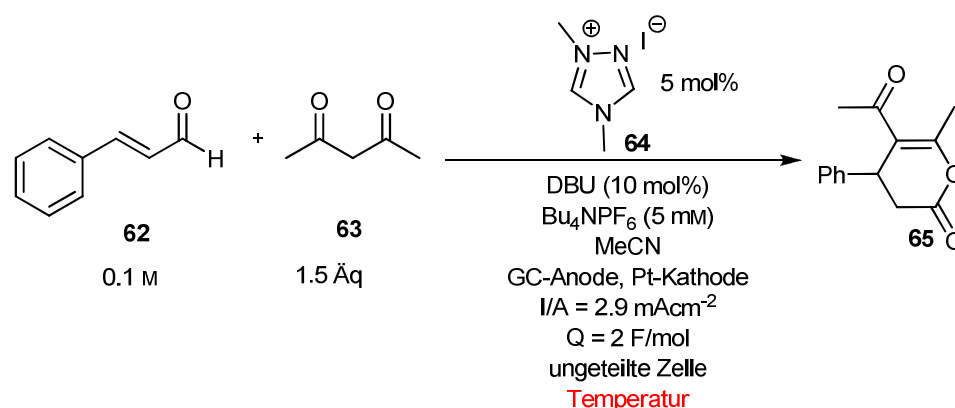
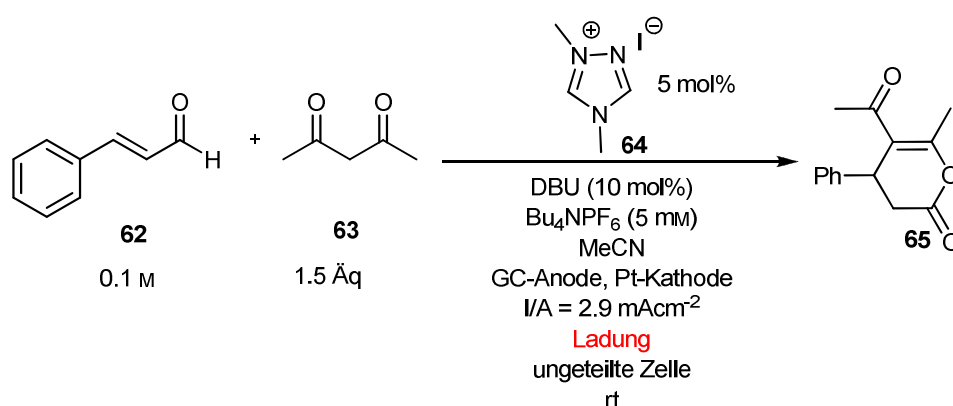


Abbildung 22: Vergleich von Temperaturen. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

4.2.8. Ladung

Schließlich wurde noch der Einfluss der Ladung auf die Reaktion untersucht (Tabelle 6). Da mechanistisch eine Zweielektronenoxidation vorliegt (Abbildung 17), wurden die bisher gezeigten Elektrolysen alle mit der theoretisch nötigen Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ durchgeführt. Bei Erhöhung der Ladung nimmt die Ausbeute wieder ab. Dies deutet auf eine Zersetzung des Produkts unter den Reaktionsbedingungen hin.

Tabelle 6: Einfluss der Ladung.



Eintrag	Q [F/mol]	Ausbeute ^{a)} [%]	Umsatz [%] ^{a)}	t [h]
1	1	7	87	2
2	1.5	10	85	3.3
3	2	11	74	4.7
4	2.5	4	87	5.0
5	3	2	84	6.1

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

4.2.9. Voltostatische Elektrolysen

Die bisher gezeigten galvanostatischen Experimente ergaben alle eine geringe Ausbeute an **65** bei jeweils sehr hohem Umsatz an Zimtaldehyd **62**. Unter potentiostatischen Bedingungen würde evtl. eine selektivere Reaktion erfolgen, da das Elektrodenpotential genauer kontrolliert werden kann (vergleiche Seite 3). Hierfür muss eine Referenzelektrode in den Elektrolyseaufbau eingefügt werden. Der Abstand zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode hat über den Widerstand der Lösung Einfluss auf die Spannung zwischen diesen und somit auf das Potential der Arbeitselektrode. Aus diesem Grund

sollte dieser Abstand bei jedem Experiment gleich sein.^[6] Im vorhandenen Elektrolyseaufbau stellt sich aber das Problem, dass für eine dritte Elektrode nicht genügend freier Platz vorhanden ist, um sie an einer definierten Stelle einzubringen. Deswegen wurde nach einer anderen Methode gesucht, eine Kontrolle des Potentials der Arbeitselektrode zu erreichen.

Einen Hinweis auf eine solche Methode lieferte die oxidative Veresterung von Aldehyden durch anodische Oxidation (Abbildung 23).^[35a]

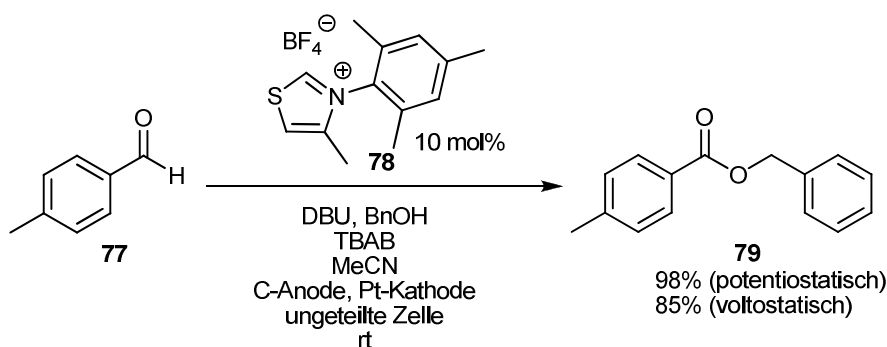


Abbildung 23: Oxidative Veresterung von Aldehyden durch anodische Oxidation am Beispiel von 4-Methylbenzaldehyd **77** und Benzylalkohol **79**.

Unter potentiostatischen Bedingungen mit einer Ag/AgNO₃-Referenzelektrode erzielte die Arbeitsgruppe Boydston sehr gute Ausbeuten. Zur Vereinfachung des Versuchsaufbaus ersetzte die Gruppe den Potentiostaten durch eine Batterie und entfernte die Referenzelektrode. Durch den Einbau eines Spannungsteilers wurde die Spannung über die Arbeits- und Gegenelektrode bei 0.14 V konstant gehalten. In diesem Versuchsaufbau wurde das Benzyltoluat **79** in 85% Ausbeute erhalten, was nur eine kleine Verringerung der Ausbeute der potentiostatischen Elektrolyse (98%) darstellt.

Da keine Referenzelektrode verwendet wird, handelt es sich hierbei nicht um eine potentiostatische Elektrolyse. Eine galvanostatische Elektrolyse liegt auch nicht vor, da der Strom nicht kontrolliert wird. Konstant gehalten wird die Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. In Analogie zu den Bezeichnungen galvanostatisch (konstanter Strom) bzw. potentiostatisch (konstantes Potential) werden Elektrolysen mit konstanter Spannung im Folgenden „voltostatisch“ genannt.^[40] Es wurde getestet, ob eine voltostatische Elektrolyse bei der untersuchten oxidativen Michael-Addition angewendet werden kann.^[41]

Vor diesen Untersuchungen wurde überprüft, ob die Literaturwerte der Spannung allgemein gültig sind. Eine Durchführung der oxidativen Veresterung im eigenen Elektrolyseaufbau unter ansonsten gleichen Bedingungen ergab jedoch kein Benzyltoluat **79**. Eine Erklärung gibt folgender Sachverhalt: Bei gegebener Stromstärke und gegebener Leitfähigkeit der Lösung hängt der Widerstand der Zelle und damit die Spannung hauptsächlich von den Elektroden (Form, Größe, Abstand) ab. Wird eine Spannung vorgegeben, so stellt sich abhängig von diesen Parametern ein definierter Strom und damit eine definierte Stromdichte ein, die wiederum Einfluss auf die elektrochemischen Reaktionen hat (vergleiche Seite 3). Eine andere Zellgeometrie hat im Falle voltostatischer Elektrolysen also Einfluss auf die nötige Spannung. Die Kontrolle der Spannung hat somit für voltostatische Elektrolysen die gleiche Bedeutung wie die Kontrolle des Elektrodenpotentials für potentiostatische und die Kontrolle der Stromdichte für galvanostatische Elektrolysen. Somit wird eine Methode benötigt, die produktive Spannung abzuschätzen.

Zuerst wurde untersucht, ob die Spannung, die sich in einer produktbildenden galvanostatischen Elektrolyse einstellt, für eine voltostatische Reaktion verwendet werden kann. Abbildung 24 zeigt die Spannungsmessung während der Elektrolyse bei 2.9 mAcm^{-2} . Die Messung ergibt Plateaus bei 3.5 V und 3.7 V und einen großen Bereich mit konstanter Steigung.

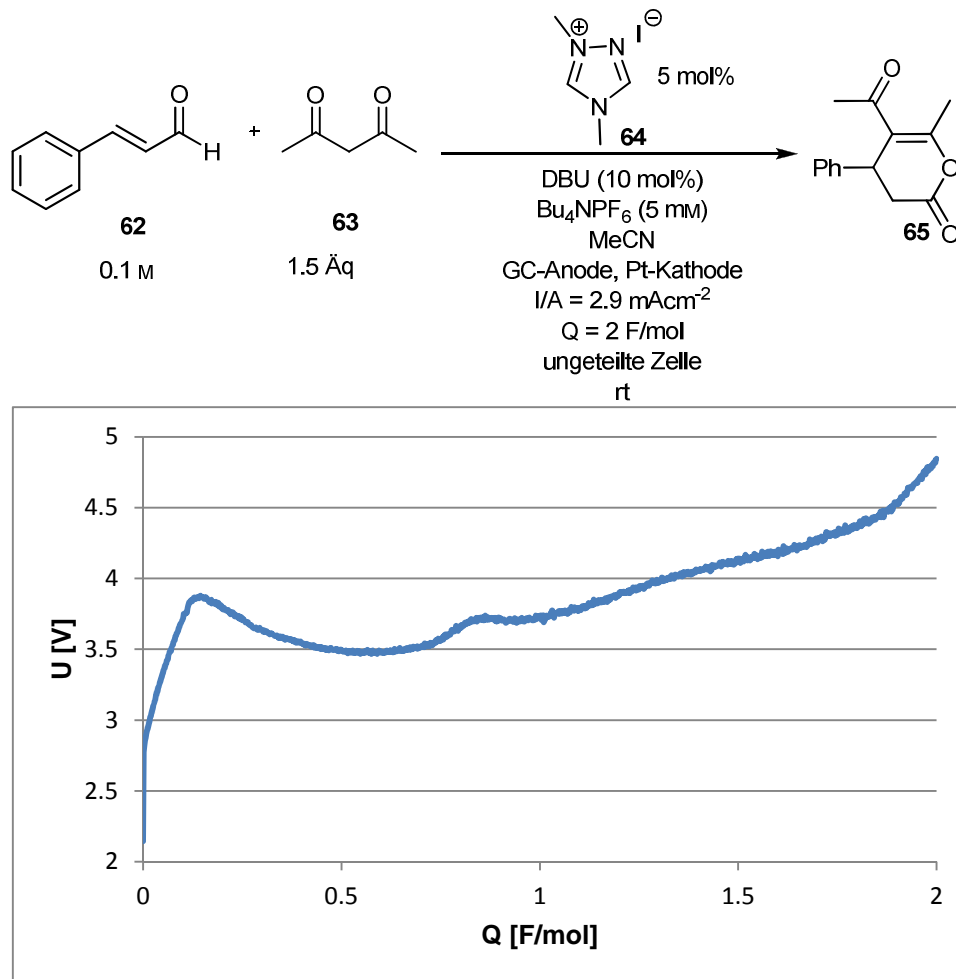


Abbildung 24: Spannungsmessung einer galvanostatischen Elektrolyse.

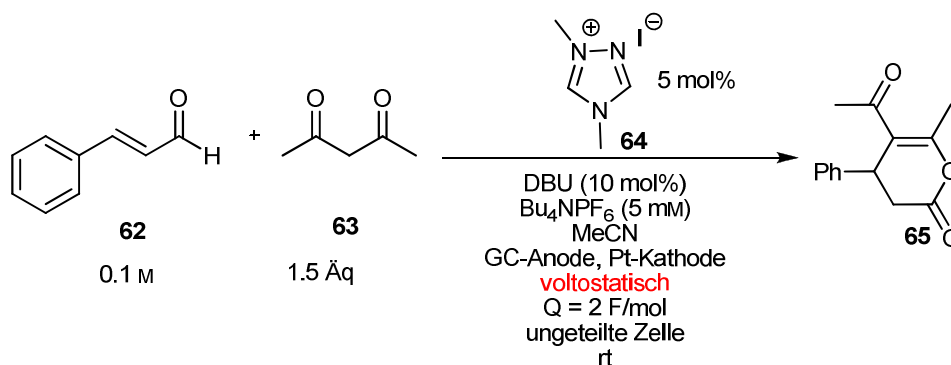
Um zu testen, ob das unterste Plateau das Produkt **65** ergibt, wurde eine voltostatische Elektrolyse bei 3.6 V durchgeführt. Diese Spannung liegt leicht über der des Plateaus und stellt somit sicher, dass alle Oxidationspotentiale, die dieses Plateau hervorrufen, erfasst werden. Schon nach 30 Minuten wurden in der Reaktionslösung durch ¹H-NMR kein Edukt **62** und nur Spuren des Produkts **65** detektiert. Diese schnelle Zersetzung des Zimtaldehyds **62** ist wahrscheinlich auf eine zu hohe Spannung und damit auf ein zu hohes Anodenpotential zurückzuführen. Da schon die Spannung des untersten Plateaus zu einem zu hohen Potential führt und größere Spannungen ein noch größeres Potential hervorrufen, wurden die höheren Spannungen der weiteren Plateaus nicht mehr getestet und der Versuch, Spannungen aus galvanostatischen Elektrolysen auf voltostatische zu übertragen, beendet.

Der nächste Versuch, die Spannung abzuschätzen erfolgte anhand der Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten. In dieser wird die benötigte Stromdichte durch Spannungsplateaus ermittelt, die sich evtl. auch auf

voltostatische Elektrolysen übertragen lassen. Es wurde bereits untersucht, bei welchen Stromdichten das Lacton **65** gebildet wird (Abbildung 19). Für diese Stromdichten ergibt die analytische Ermittlung (Abbildung 18) einen Bereich mit konstanter Steigung von ca. 2.0 V bis 3.6 V. Es wurden Spannungen aus diesem Bereich in voltostatischen Elektrolysen getestet und die Lösung qualitativ auf das Vorhandensein von Lacton **65** überprüft. Bei 2.5 V wurde im Gegensatz zur Elektrolyse bei 3.0 V in der Reaktionslösung durch $^1\text{H-NMR}$ etwas Produkt **65** detektiert.

Damit bietet die Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten auch einen Zugang zu Spannungen für voltostatische Elektrolysen. Bei den ersten Versuchen zur Ermittlung der benötigten Spannung wurde der laufenden Reaktion Proben entnommen und diese qualitativ auf das Vorhandensein von Produkt **65** geprüft. Eine Quantifizierung während einer laufenden Reaktion war aus folgenden Gründen nicht möglich: Wenn interne Standards schon zu Beginn der Reaktion zugegeben werden, reagieren diese an den Elektroden ab, so dass die genaue Menge dieser nicht bekannt ist. Es ist auch nicht möglich, Aliquots zu entnehmen und den Standard den Aliquots zuzufügen, da die definierte Probenentnahme mittels einer Spritze geschehen müsste. Die Kanülen der Spritzen sind aber aus Metall und elektrisch leitend. Bei den engen Platzverhältnissen in der Zelle kann nicht sichergestellt werden, dass bei der Probenentnahme die Kanüle keine Elektrode berührt. Eine Berührung würde zu einem Stromfluss über die Kanüle und damit zu einem veränderten Elektrodenmaterial, also zu völlig anderen elektrochemischen Bedingungen führen. Auch eine Überbrückung der beiden Elektroden durch die Kanüle ist nicht auszuschließen. Bei einer Überbrückung fließt kein Strom mehr durch die Lösung, was die Reaktion stoppt.

Deshalb wurden die Versuche zur Variation der Spannung analog zu galvanostatischen Versuchen bei der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ abgebrochen und der interne Standard nach der Reaktion zugegeben. Da der Strom in voltostatischen Elektrolysen nicht konstant ist, muss die Ladung gemessen werden. Der Galvanostat Wenking konnte die nötigen Spannungen nicht liefern. Deswegen wurde an seiner Stelle das Labornetzgerät "BaseTech", das zur Reinigung der Elektroden verwendet wird, in den Stromkreis eingebaut. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Ergebnisse bei verschiedenen Spannungen.

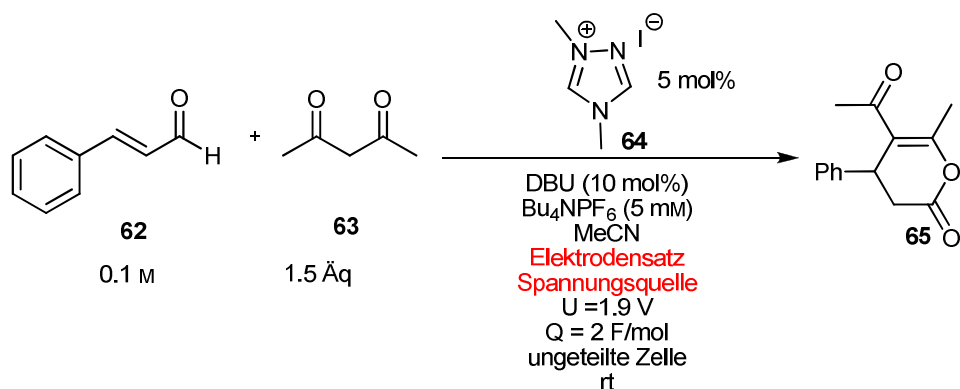
Tabelle 7: Einfluss der Spannung.

Eintrag	U [V]	t [h]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}
1	2.5	13	8	100
2	2.2	32 (48) ^{b)}	10 (13) ^{b)}	67 (93) ^{b)}
3	2.0	96 (14) ^{b)}	5 (6) ^{b)}	92 (70) ^{b)}
4	1.9	14	6	54
5	1.8	20	8	45
6	1.7	156	8	49

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard. b) Wert bei Wiederholung des Versuchs.

Für größere Spannungen wurden eine kürzere Elektrolysezeit und ein höherer Umsatz erwartet. Die Abweichungen vom stetigen Verlauf der Elektrolysezeit und des Umsatzes bei steigender Spannung widersprechen dem. Deswegen wurden die Einträge 2 und 3 aus Tabelle 7 auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft. Tabelle 7 zeigt, dass zwar die Ausbeuten reproduzierbar sind, Umsätze und Reaktionszeiten jedoch nicht. Als mögliche Gründe für die fehlende Reproduzierbarkeit wurden die Elektroden und die verwendeten Spannungsquellen getestet (Tabelle 8).

Tabelle 8: Reproduzierbarkeit.



Eintrag	Elektrodensatz	Gerät	t [h]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}
1	A	BaseTech	14	6	54
2	A	BaseTech	14.5	4	54
3	B	BaseTech	14.75	7	55
4	A	Autolab	94	5	86

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

Der Vergleich der Einträge 1 und 2 zeigt, dass die Reaktion gleiche Ergebnisse liefert, wenn das gleiche Gerät und die gleichen Elektroden verwendet werden. Auch bei Verwendung verschiedener Elektroden am gleichen Gerät werden die Ergebnisse nicht geändert (Einträge 2 und 3). Wird die Reaktion an verschiedenen Geräten durchgeführt, so bleibt die Ausbeute konstant, Reaktionszeit und Umsatz unterliegen aber großen Schwankungen (Einträge 3 und 4). Wenn anstatt der Zelle ein fester Widerstand von 100Ω an die Geräte angeschlossen und jeweils eine Spannung von 4 V angelegt wird, so wird jeweils eine Stromstärke von 40 mA gemessen, was auch durch das Ohm'sche Gesetz vorhergesagt wird. Somit liegen bei Verwendung der zwei Geräte gleiche elektrotechnische Bedingungen vor und die Schwankungen können nicht erklärt werden. Deswegen wurden keine weiteren voltostatischen Versuche durchgeführt.

4.2.10. Indirekte Elektrolyse

Wie im Kenntnisstand (Kapitel 2, Seite 2) dargelegt, können indirekte Elektrolysen dazu beitragen, eine Überoxidation zu vermeiden (vergleiche Seite 6). Bei der Wahl des Mediators ist zu beachten, dass an diesem sowohl ein hetero- als auch ein homogener Elektronentransfer ablaufen muss. Zur Untersuchung indirekter Elektrolysen im Falle der Michael-Addition, wurde das Chinon **43** als Mediator ausgewählt, weil mit diesem der homogene Elektronentransfer effizient abläuft und eine galvanostatische Synthese des Chinons **43** aus dem entsprechenden Hydrochinon bereits gezeigt wurde.^[42] Somit sollte eine galvanostatische Reoxidation des Mediators möglich sein.

Zunächst wurde der Einfluss der Stromdichte untersucht (Abbildung 25). Hierbei wurde das Lacton **65** in Ausbeuten um 20% erhalten. Somit wurde die Ausbeute der direkten Elektrolysen verdoppelt. Rein rechnerisch könnte diese Ausbeute durch das parallele Ablaufen einer direkten Elektrolyse und einem homogenen Elektronentransfer erzielt werden. Da jedoch die verwendeten Stromdichten unterhalb des Bereiches der produktiven Stromdichten der direkten Elektrolyse (Abbildung 19) liegen, ist davon auszugehen, dass die Ausbeute allein durch eine indirekte Elektrolyse hervorgerufen wird. Wie bei der direkten Elektrolyse lag auch bei der indirekten ein sehr hoher Umsatz vor. Bei der Identifikation etwaiger Nebenprodukte traten die gleichen Probleme auf, wie sie bei der direkten Elektrolyse beschrieben wurden (vergleiche Seite 32). Bei 0.37 und 0.66 mAcm⁻² traten große Sprünge im Umsatz auf. Diese Werte konnten bei Wiederholung der Versuche reproduziert werden.

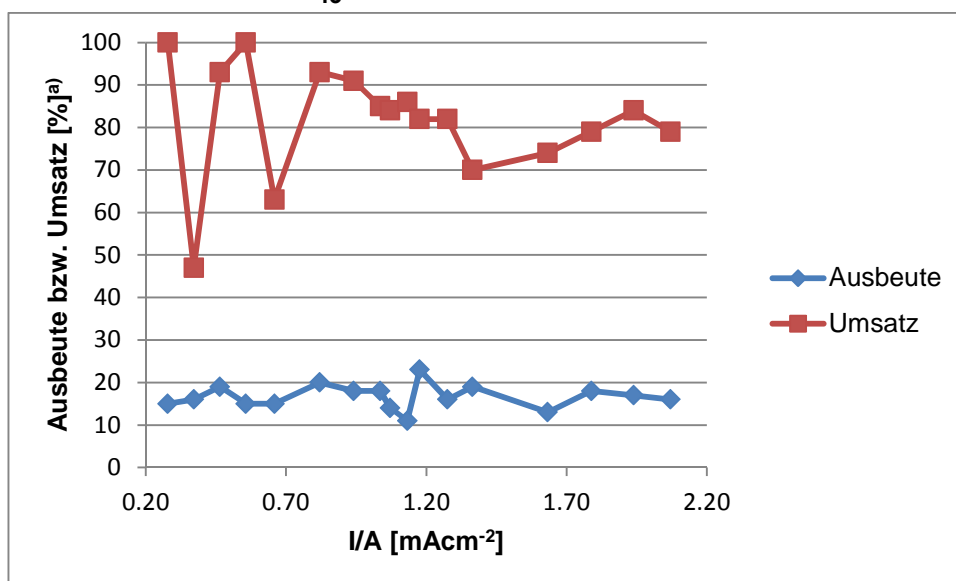
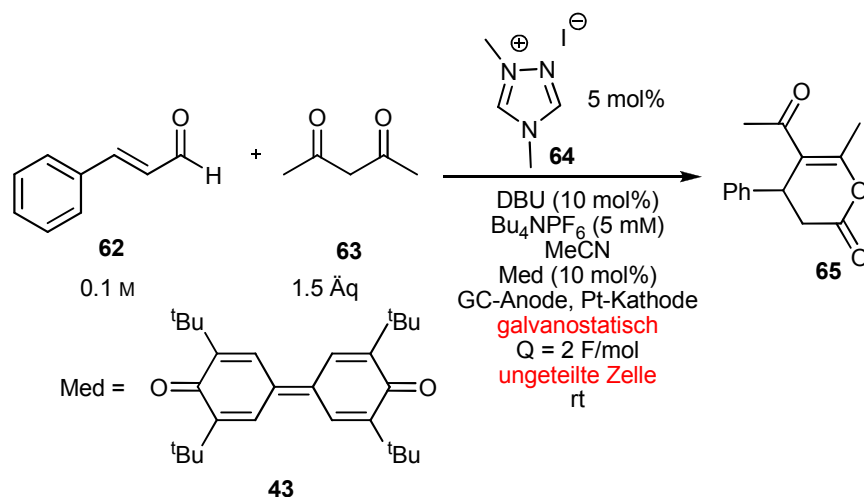


Abbildung 25: Stromdichte in ungeteilter Zelle. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Um sicherzugehen, dass der Mediator **43** nicht an der Kathode reduziert wird, wurde die Reaktion in einer geteilten Zelle mit einer Fritte P4 als Diaphragma durchgeführt und die Stromdichte variiert (Abbildung 26). Dabei konnte eine Diffusion von etwas Produkt **65** und Zimtaldehyd **62** durch die Fritte in den Kathodenraum, in dem nur das Leitsalz in Acetonitril gelöst war, nicht verhindert werden. Auch in der geteilten Zelle wurde keine verbesserte Ausbeute erhalten.

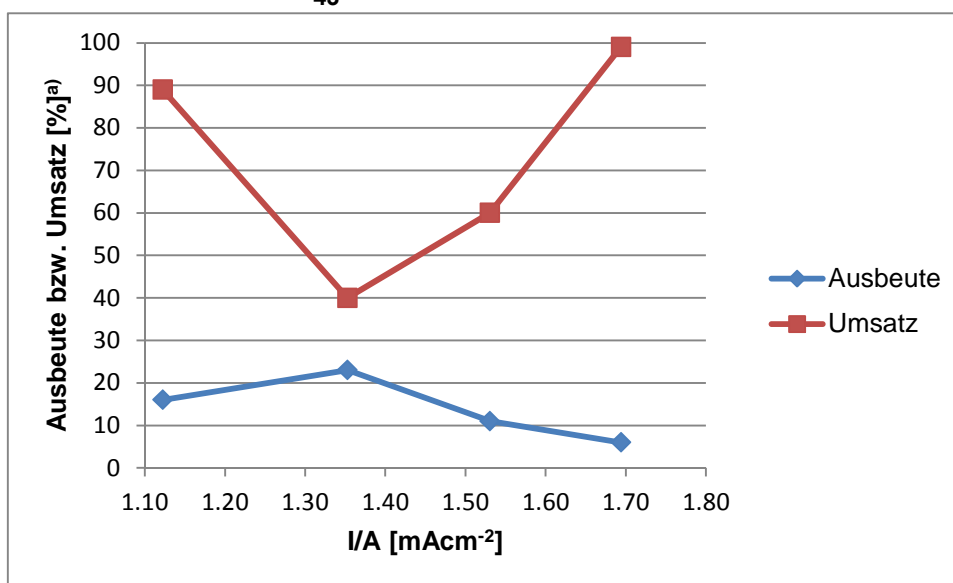
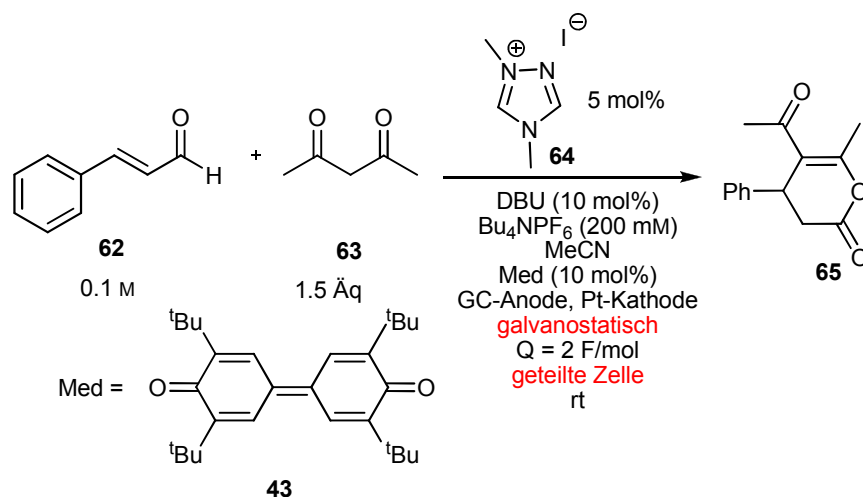
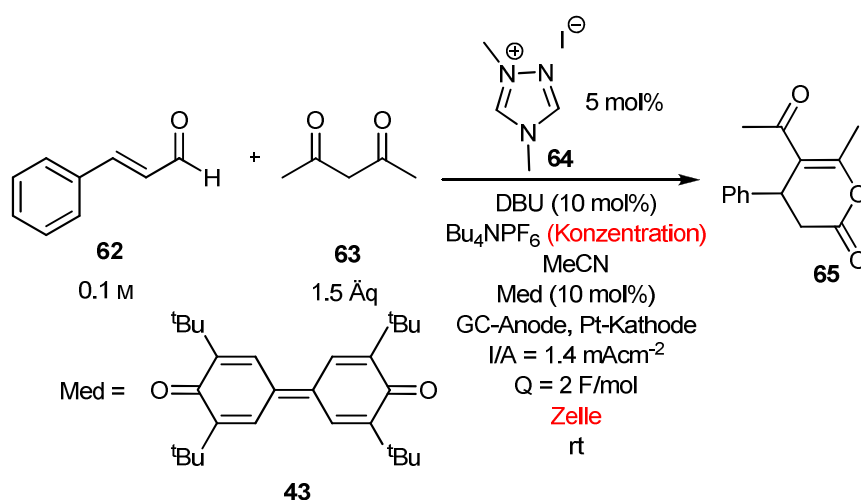


Abbildung 26: Stromdichte in geteilter Zelle. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Bei 1.4 mAcm^{-2} wurde eine vergleichsweise geringe Differenz zwischen Ausbeute und Umsatz erhalten, die bei Wiederholung des Versuchs auch reproduziert werden konnte. Die Ergebnisse bei dieser Stromdichte in verschiedenen geteilten und in der ungeteilten Zelle wurden miteinander verglichen (Tabelle 9). Da in der geteilten Zelle im Vergleich zur ungeteilten die doppelte Ansatzgröße benötigt wurde (vergleiche Seite 25), war die Elektrolysezeit in der geteilten Zelle ungefähr doppelt so lang wie in der ungeteilten.

Tabelle 9: Geteilte / ungeteilte Zelle.

Eintrag	Diaphragma	Bu_4NPF_6	Ausbeute	Umsatz	Elektrolysezeit
		[mm]	[%] ^{a)}	[%] ^{a)}	[h]
1	Fritte P3	200	19	51	12.4
2	Fritte P4	200	23	40	12.4
3	Ohne	200	21	66	7.4
4	Ohne	5	19	70	7.4

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

Es fällt auf, dass die Ausbeute in allen Zellen ungefähr gleich bleibt und der Umsatz variiert. Durch den Einsatz einer Fritte hat die geteilte Zelle einen höheren Widerstand und damit (bei konstantem Strom) eine höhere Spannung als die ungeteilte Zelle. Somit deutet Tabelle 9 darauf hin, dass der Umsatz, und somit die Selektivität der Reaktion, durch Kontrolle der Spannung beeinflusst werden kann. Die Kontrolle der Spannung kann bei konstantem Strom und gegebener Zellgeometrie über den Widerstand der Lösung erfolgen. Dieser hängt wiederum von ihrer Leitfähigkeit ab, die v.a. durch die Leitsalz-konzentration bestimmt wird.

Diese Möglichkeit der Selektivitätskontrolle wurde auch im Falle einer anodisch induzierten Cyclisierung beschrieben (Abbildung 27).^[43] Beabsichtigt war die Synthese des Bicyclus **81**, wobei die Weiteroxidation zu **82**, die durch einen Anstieg des Anodenpotentials verursacht wird, vermieden werden sollte.

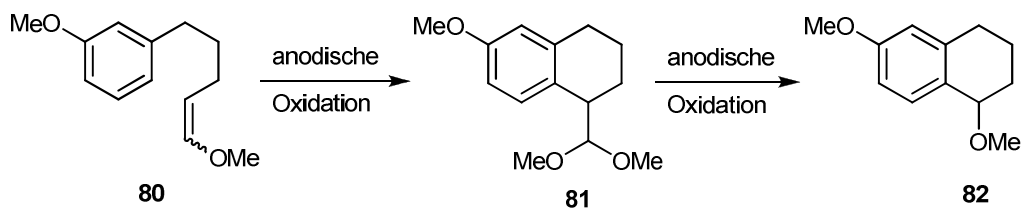


Abbildung 27: Anodisch induzierte Cyclisierung.

Für die Reaktion wurden voltostatische Elektrolysebedingungen verwendet und die ersten Versuche ergaben zu einem großen Anteil das Produkt **82** der Überoxidation. Eine Verbesserung konnte durch eine Reduzierung der Leitsalzkonzentration erreicht werden: Die niedrigere Leitsalzkonzentration und der damit verbundene höhere Widerstand der Zelle führten zu einer Senkung des Stromflusses und der Stromdichte. Eine niedrige Stromdichte vermied auch in galvanostatischen Elektrolysen die Überoxidation.^[44] In diesem Fall wurde also bei konstanter Spannung die Stromdichte über den Widerstand der Zelle (Leitsalzkonzentration) angepasst und somit eine bessere Selektivität erzielt. Analog dazu wurde im Falle der hier untersuchten Michael-Addition bei konstantem Strom durch eine Erhöhung der Leitsalzkonzentration der Widerstand der Zelle und somit die Spannung zwischen den Elektroden gesenkt. Für diese Versuche wurde bei $I/A = 1.1 \text{ mAcm}^{-2}$ elektrolysiert. Da bei dieser Stromdichte und 200 mM Bu_4NPF_6 in der ungeteilten Zelle eine höhere Differenz zwischen Ausbeute und Umsatz als bei 1.4 mAcm^{-2} erhalten wird (Abbildung 26), ist ein möglicher Effekt der Änderung der Leitsalzkonzentration deutlicher sichtbar als bei der Reaktion, die bereits eine geringe Differenz aufweist. Abbildung 28 zeigt den Einfluss der Leitsalzkonzentration auf die Reaktion:

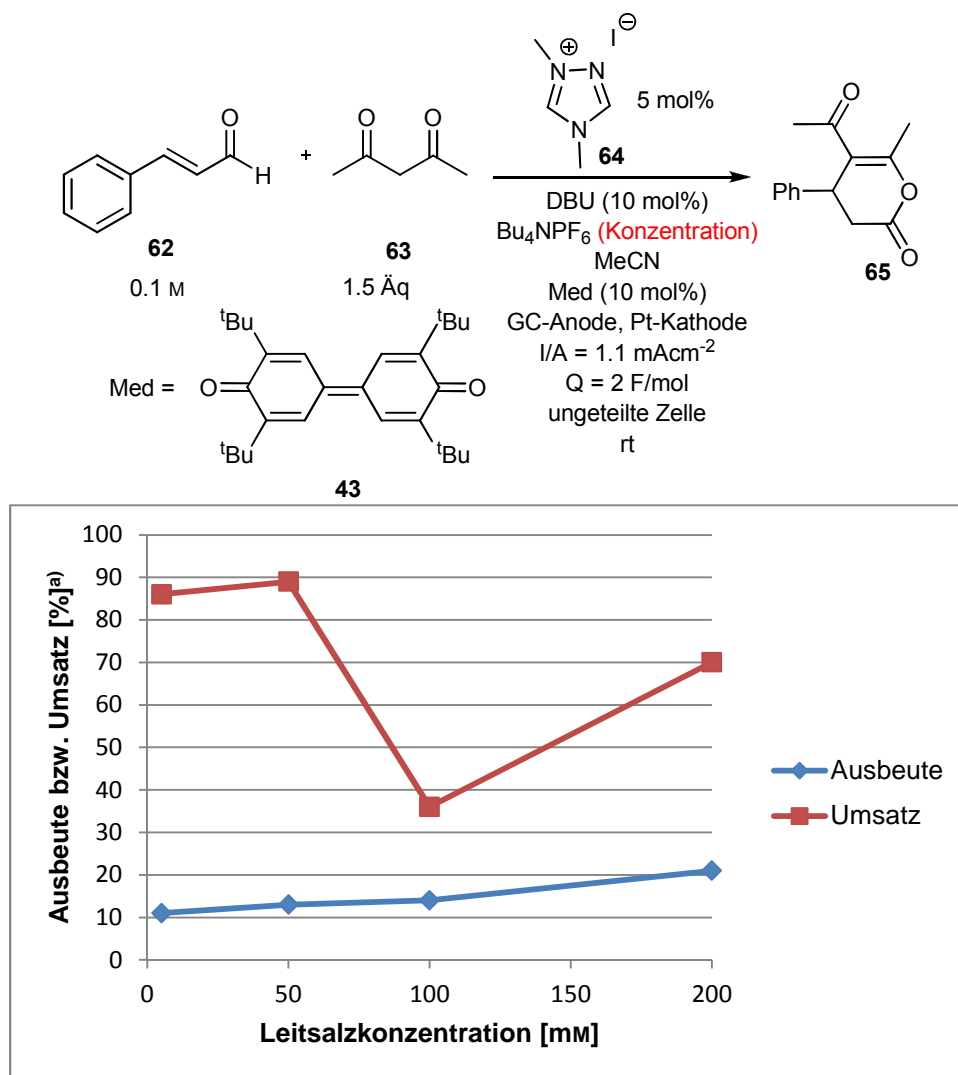


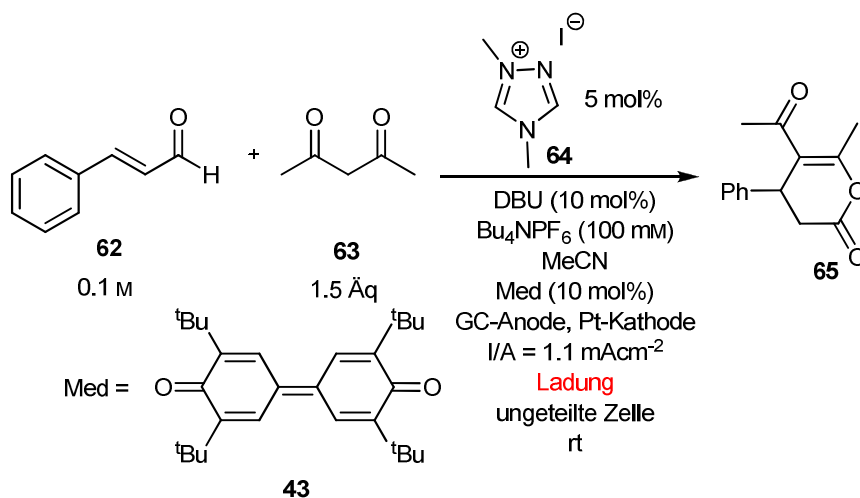
Abbildung 28: Einfluss der Leitsalzkonzentration. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Wie erwartet sinkt bei Erhöhung der Leitsalzkonzentration der Umsatz. Dass dieser bei weiterer Erhöhung der Leitsalzkonzentration wieder steigt, liegt wahrscheinlich an einer Zunahme der Viskosität der Lösung, die die Leitfähigkeit wieder herabsetzt und damit den Widerstand und die Spannung erhöht. Deswegen wurden keine höheren Konzentrationen getestet.

4.2.11. Ladung

Da die Leitsalzkonzentration von $c = 100 \text{ mM}$ eine vergleichsweise geringe Differenz zwischen Ausbeute und Umsatz aufwies, wurde untersucht, ob die Ausbeute durch Erhöhung der Ladung gesteigert werden kann (Tabelle 10). Zwar stieg der Umsatz mit Ladungserhöhung, die Ausbeute blieb aber ungefähr gleich.

Tabelle 10: Ladungserhöhung.



Eintrag	Q [F/mol]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	t [h]
1	2	14	36	8.9
2	6	18	88	29.2
3	6.5	13	100	29.0
4	14	14	100	67.6
5	15	10	91	67.0

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

4.2.12. Ausblick

Die bisher erreichten Ergebnisse führten nicht zu einer synthetisch wertvollen Reaktion. Jedoch sind der entwickelte Elektrolyseaufbau und die Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten eine gute Grundlage für die Untersuchung weiterer Reaktionen: Der Elektrolyseaufbau erlaubt die Untersuchung von vielen elektrotechnischen und chemischen Parametern. Zudem sind die Reaktionen einfach in der Handhabung und reproduzierbar. Die Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten stellt einen guten Startpunkt für elektrosynthetische Untersuchungen dar.

Das größte Problem der untersuchten Michael-Addition war die geringe Ausbeute an Lacton **65** bei sehr hohem Umsatz an Zimtaldehyd **62**. Eine Steigerung der Ausbeute kann nur erzielt werden, wenn die Reaktion selektiver wird, also die Differenz zwischen Umsatz und Ausbeute gegen 0 geht. Dies könnte durch Verwendung anderer Leitsalz-Lösungsmittel-Kombinationen erreicht werden, wenn diese zu höheren Leitfähigkeiten und damit zu niedrigeren Spannungen führen. Im Falle der indirekten Elektrolyse wurde noch nicht abschließend untersucht, bis zu welchen Werten die Stromdichte gesenkt werden kann, so dass immer noch Produkt gebildet wird. Die niedrigste getestete Stromdichte 0.3 mAcm^{-2} benötigt für den Fluss der Ladung 2 F/mol über 35 Stunden. Evtl. führt eine niedrigere Stromdichte zu einer selektiveren Reaktion, wenn z.B. nur noch der Mediator an der Anode umgesetzt wird. Diese Stromdichten benötigen aber eine sehr lange Elektrolysezeit, die auch zu weiteren Problemen wie Inaktivierung oder Zersetzung des Katalysators führen kann. Eine kürzere Reaktionszeit bei gleicher Stromdichte benötigt eine größere Elektrodenfläche. Im vorhandenen Aufbau könnte diese Vergrößerung durch dreidimensionale Elektroden, z.B. poröse Elektroden, netzartige Elektroden oder eine gewisse „Faltung“ der Elektroden, erreicht werden. Es kann sich auch lohnen, weitere Mediatoren zu untersuchen. Evtl. lassen sich durch einen anderen Mediator der homogene und der heterogene Elektronentransfer (vergleiche Abbildung 2, Seite 6) besser kombinieren. Die in Tabelle 2 (Seite 14) dargestellten Oxidationsmittel könnten auf ihre Eignung als Mediator getestet werden.

4.3. Test der mit Teflon isolierten Elektroden

Die Untersuchungen zur NHC-katalysierten Michael-Addition ergaben Hinweise auf die Bedeutung der Spannung für galvanostatische Elektrosynthesen. In weiteren Projekten dieser Promotion sollte der Einfluss der Spannung und eine möglicherweise dadurch bedingte Selektivitätssteigerung (vergleiche Seite 49) untersucht werden. Die Spannung zwischen zwei Elektroden hängt nicht nur von der Leitfähigkeit der Lösung und dem Abstand der Elektroden, sondern auch von den Flächen der beiden Elektroden ab. Um vergleichbare Bedingungen zu haben, waren deshalb fortan Elektroden nötig, die bei jeder Elektrolyse *exakt* die gleiche Fläche aufweisen. Deshalb wurde der Aluminiumblock zur Isolierung der Elektroden entwickelt (Abbildung 14). Diese Elektroden wurden in allen weiteren Elektrolysen dieses Promotionsprojekts verwendet.

Um zu überprüfen, ob dadurch Elektroden mit gleicher Fläche erhalten werden, wurde die bekannte anodische Oxidation von THF **83** in Methanol als Testreaktion gewählt, weil sie in einer ungeteilten Zelle an einer Platinanode und einer Kohlenstoffkathode abläuft und nur günstige und kommerziell erhältliche Substrate eingesetzt werden (Abbildung 29).^[45]

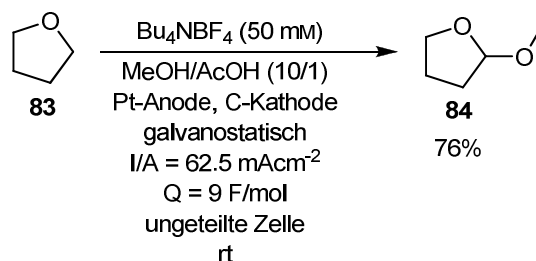


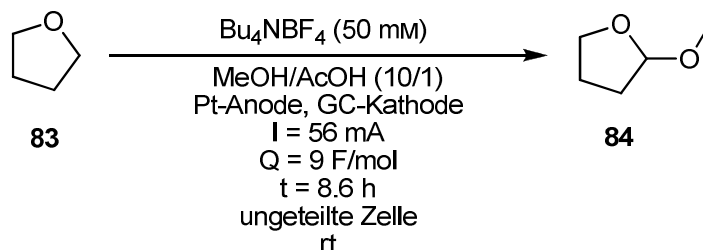
Abbildung 29: Galvanostatische Elektrolyse von THF **x**.^[45]

Die Arbeitsgruppe Shono führte diese Reaktion an Platinanoden mit einer Fläche von 800 mm² und einer Stromstärke von 0.5 A in 110 ml Lösungsmittel durch.^[45] Übertragen auf den zu testenden Aufbau (Fläche der Platinelektrode: 89.53 mm², Seite 25) wird in 2.2 ml Lösungsmittel für die Platinelektroden eine Stromstärke von 56 mA benötigt.

Falls die verwendeten Elektroden wirklich alle dieselbe Fläche haben, wird auf allen dieselbe Stromdichte gebildet, wenn die gleiche Stromstärke in einer identischen Lösung angelegt wird. Daher sollten Reaktionen mit verschiedenen

Elektrodensätzen A-D unter ansonsten identischen Bedingungen analoge Ergebnisse liefern (Tabelle 11).

Tabelle 11: Test der Reproduzierbarkeit des entwickelten Elektrolyseaufbaus.



Eintrag	Galvanostat	Elektrodensatz	Ausbeute [%] ^{a)}
1	Wenking	A	63
2	Wenking	B	69
3	Wenking	C	64
4	Wenking	D	72
5	Autolab	C	68
6	Autolab	D	72
7	Autolab	A	66
8	Autolab	B	68

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, dass in allen durchgeführten Reaktionen vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden. Die Elektroden können unter diesen Reaktionsbedingungen als tatsächlich identisch betrachtet werden. Zudem zeigen diese Experimente, dass an beiden Galvanostaten die gleichen Ergebnisse erhalten werden und die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine prinzipiell mögliche unproduktive Rückreaktion an der Kathode in diesem Fall nicht limitierend ist.

4.4. Test des Elektrolyseaufbaus in einer asymmetrischen Elektrosynthese

Mit dem Wissen, dass der Elektrolyseaufbau und die optimierten Elektroden in einfachen Reaktionen reproduzierbare Ergebnisse liefern, wurde überprüft, ob damit enantioselektive Synthesen durchgeführt werden können. Als Testreaktion hierfür wurde eine α -Alkylierung von Aldehyden verwendet.^[34] Die Arbeitsgruppe Jang führte diese Reaktion in 30 ml CH_2Cl_2 mit einer Konzentration von $c = 0.03 \text{ M}$ des Hydrozimtaldehyds **85** durch und es wurden 68% des Produkts **86** mit einem Enantiomerenüberschuss von 68% ee erhalten, wobei jeweils ein Platindrahtsieb als Anode und Kathode verwendet wurde (Abbildung 30).

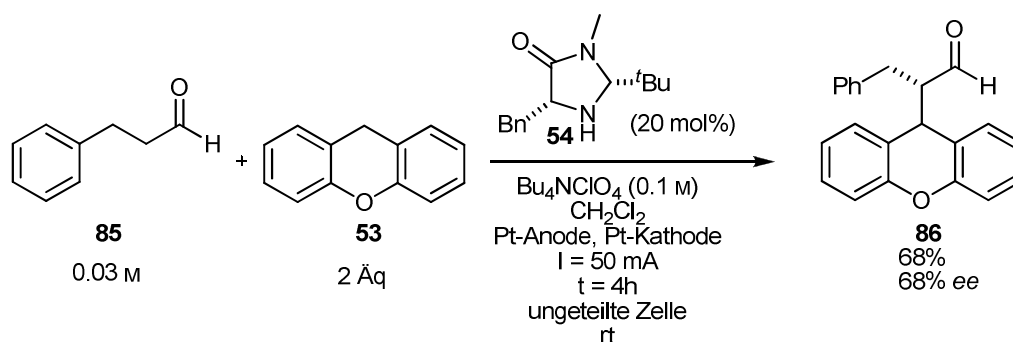


Abbildung 30: α -Alkylierung von Hydrozimtaldehyd durch anodische Oxidation.

Für die Reaktion wurde im entwickelten Elektrolyseaufbau eine Konzentration von $c = 0.3 \text{ M}$ des Hydrozimtaldehyds **85** verwendet. Obwohl die Abmessungen des Platindrahtsiebs in der Originalliteratur angegeben waren, konnte keine exakte Elektrodenfläche berechnet werden. Hierfür fehlten Angaben zur Größe und Anzahl der Poren im Sieb. Daher konnte die Stromstärke nicht direkt auf den entwickelten Elektrolyseaufbau übertragen werden. Durch die entwickelte Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten (Kapitel 4.2.2, Seite 30) konnten diese jedoch rasch gefunden werden (Abbildung 31). Diese Methode bietet also nicht nur einen Zugang zu produktiven Stromdichten neuer Elektrosynthesen, sondern ermöglicht auch eine schnelle Übertragung publizierter Bedingungen auf einen anderen Elektrolyseaufbau.

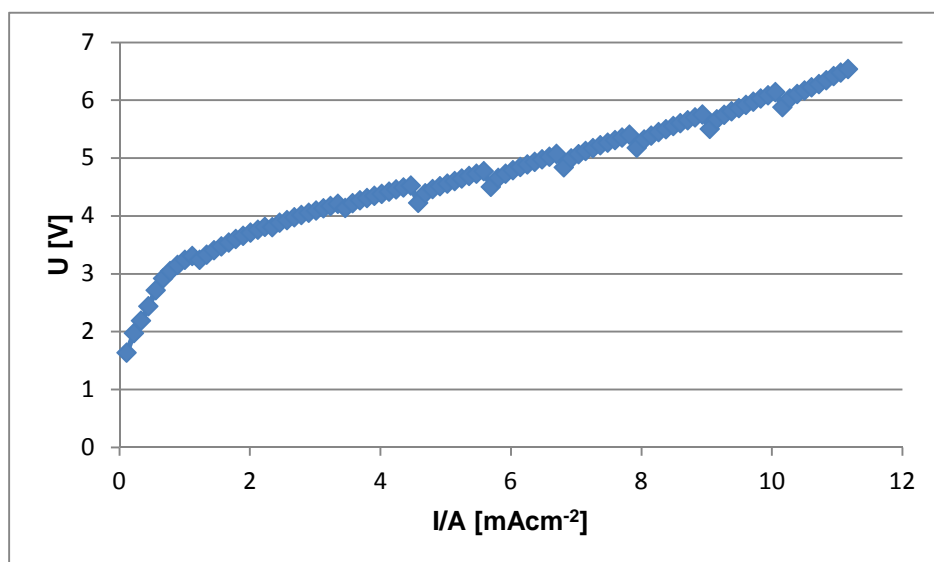
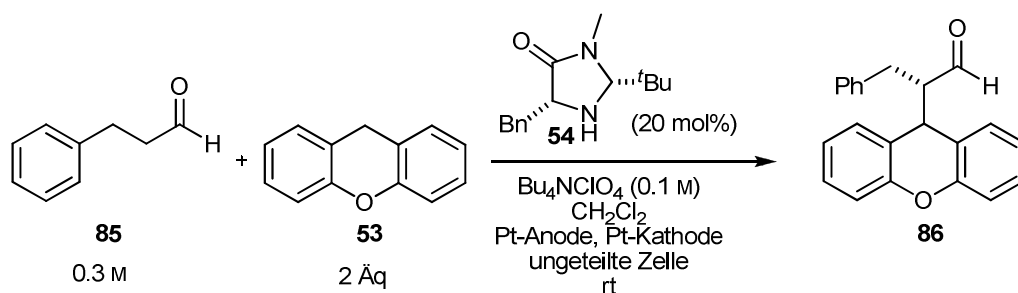


Abbildung 31: Ermittlung der produktiven Stromdichten.

Eine mögliche Ursache für das konstant bleiben der Steigung der Messkurve über den größten Teil der Messung könnte sein, dass bei jeder Stromdichte aus diesem Bereich das Produkt **86** gebildet wird. Um dies zu überprüfen und um den exakten Einfluss der Stromdichte auf die Reaktion zu ermitteln, wurde die Reaktion mit verschiedenen Stromdichten an einer Platinanode und einer Platinkathode durchgeführt (Abbildung 32). Da es sich um eine Zweielektronenoxidation handelt (vergleiche Abbildung 4, Seite 9, Reaktionspfad **D** und Abbildung 8, Seite 17) wurden diese Elektrolysen jeweils bei Erreichen der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ abgebrochen.

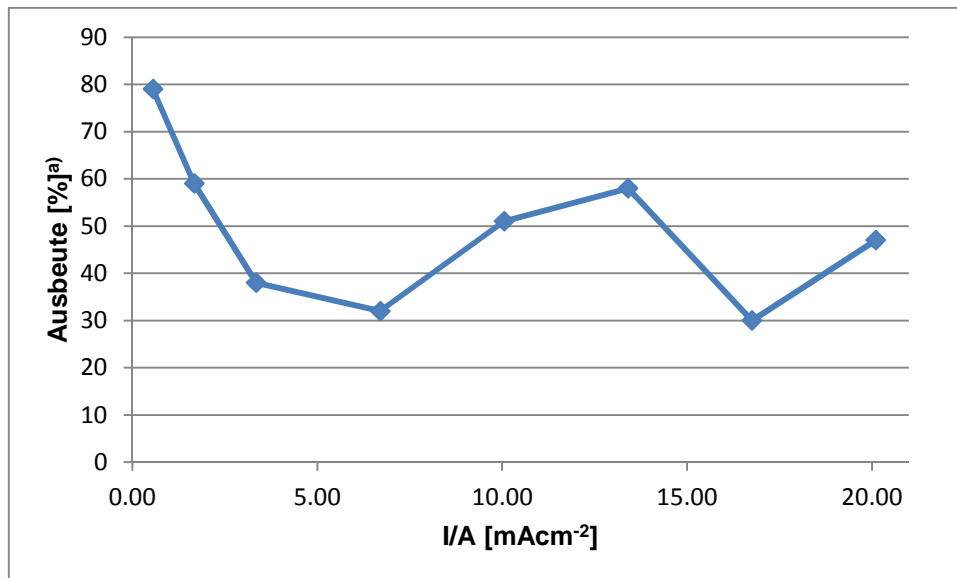
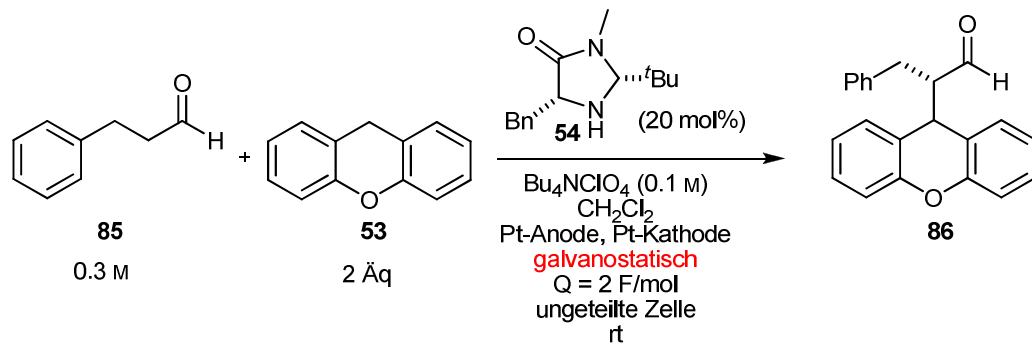
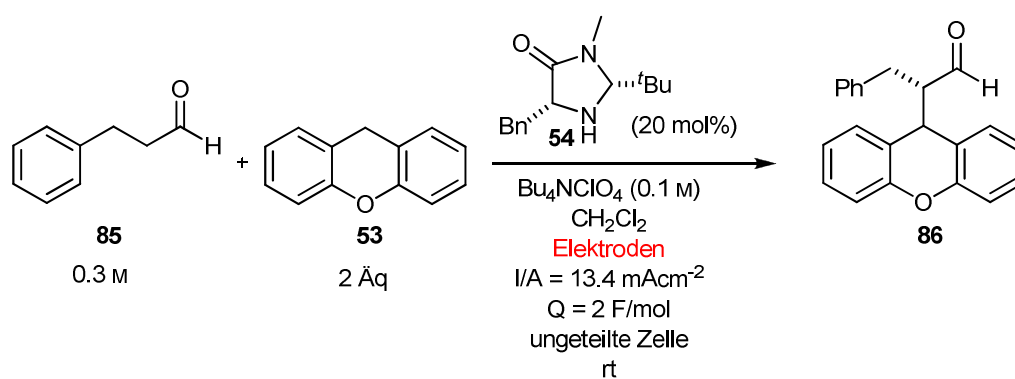


Abbildung 32: Einfluss der Stromdichte. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Wie vermutet wurde keine Stromdichte gefunden, die kein Produkt **86** ergibt. Gleichwohl ist aus Abbildung 32 deutlich ersichtlich, dass die Stromdichte einen großen Einfluss auf die Produktbildung hat. Obwohl der genaue Einfluss der Stromdichte und der Kurvenverlauf noch nicht erklärt werden können, liegt der Schluss nahe, dass die Reaktion bei niedrigen Stromdichten effizienter abläuft und zu mehr Produkt führt.

Da das Elektrodenmaterial ein zentraler Parameter in der Elektrosynthese ist (vergleiche Seite 5), wurde verifiziert, ob die Verwendung zweier Platinelektroden tatsächlich die beste Kombination an Elektrodenmaterialien darstellt (Tabelle 12). Basierend auf den Untersuchungen zur Stromdichte wurde hierfür jeweils die Stromdichte 13.4 mAcm^{-2} angelegt. Bei 0.6 mAcm^{-2} wird zwar mehr Produkt **86** gebildet, jedoch ist die Elektrolysezeit, die für die Ladung 2 F/mol benötigt wird, sehr lang, was weitere Probleme verursachen könnte ($t = 2.7 \text{ d}$ bei 0.6 mAcm^{-2} , $t = 2.7 \text{ h}$ bei 13.4 mAcm^{-2}).

Tabelle 12: Elektrodenmaterial.



Eintrag	Anode	Kathode	Ausbeute [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	GC	Pt	28	2.2
2	GC	GC	43	2.2
3	Pt	GC	43	2.7
4	Pt	Pt	58	2.7

GC = Glassy Carbon; a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

Mit der besten Kombination (Pt-Anode / Pt-Kathode) wurde getestet, ob eine Erhöhung der Ladung die Ausbeute steigern kann (Abbildung 33).

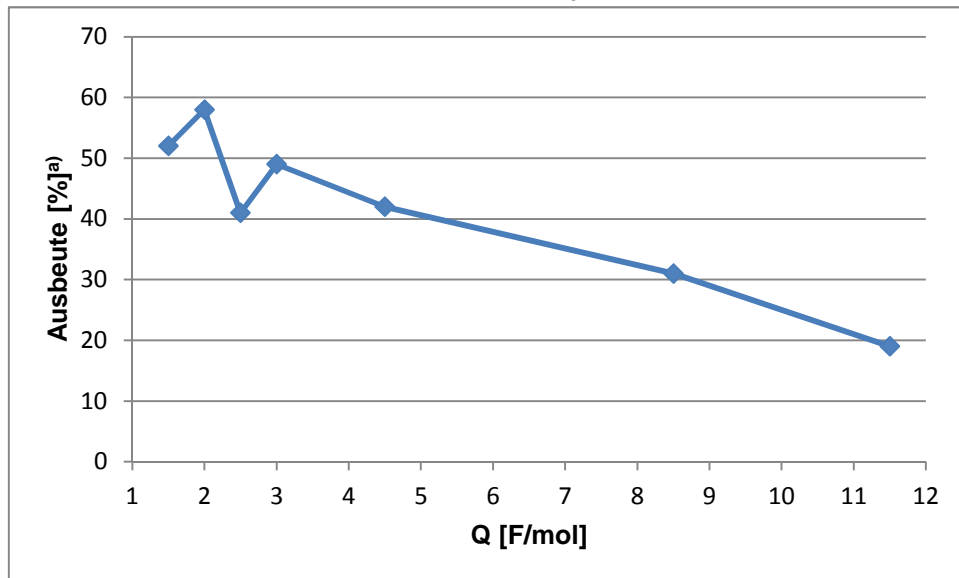
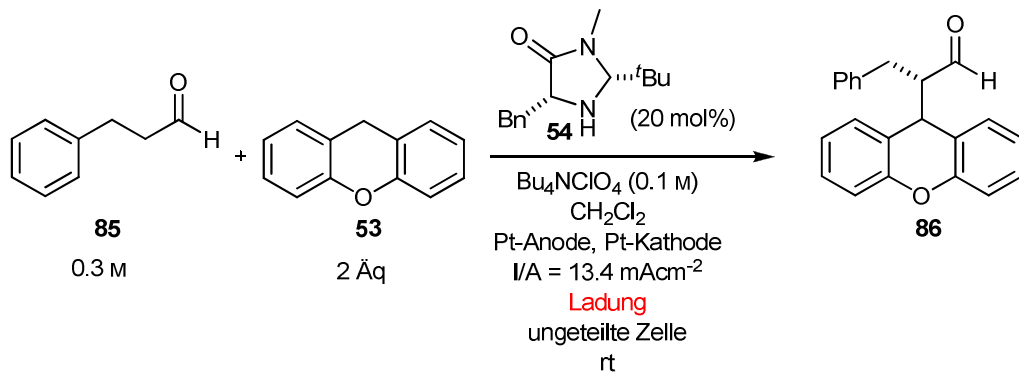
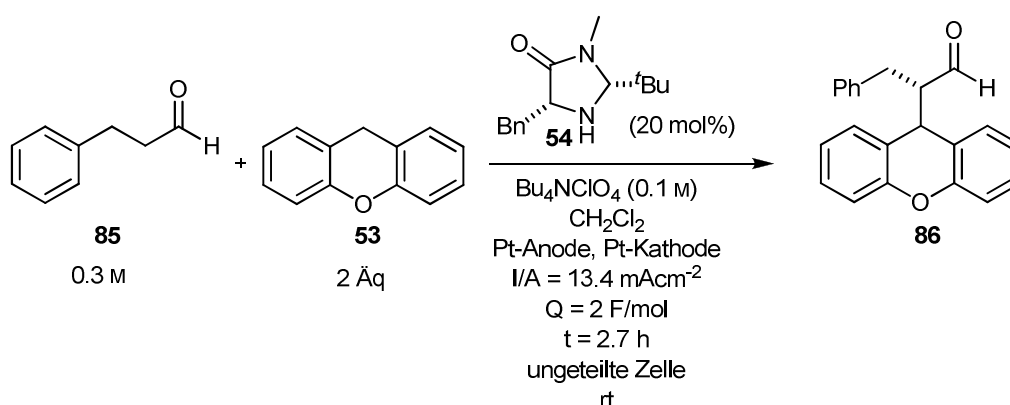


Abbildung 33: Ladungserhöhung. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Leider nimmt die Ausbeute bei Ladungserhöhung wieder ab. Dies kann durch eine elektrochemische Zersetzung des Produkts **86** erklärt werden.

Abschließend wurde getestet, ob die Enantioselektivität im neu entwickelten Aufbau reproduziert werden kann. Auch hierfür wurden wieder 13.4 mAcm^{-2} und 2 F/mol ($t = 2.7 \text{ h}$) an zwei Platinelektroden angelegt (Tabelle 13):

Tabelle 13: Enantioselektivität.



Eintrag	Temperatur [°C]	ee [%] ^{a)}
1	rt	0
2	0	32

a) Bestimmt durch chirale HPLC.

Leider wies die Reaktion bei Raumtemperatur keine Enantioselektivität auf (Eintrag 1) und auch eine Kühlung der Reaktion auf 0 °C brachte keine große Verbesserung (Eintrag 2). Durch eine weitere Erniedrigung der Reaktions-temperatur konnte auch kein größerer Erfolg erzielt werden. Dies könnte evtl. daran liegen, dass sich die Lösung an der Elektrode durch den Stromfluss aufheizt.^[46] Es war jedoch nicht möglich, zu messen, wie stark diese Erwärmung ausfällt, da aus Platzgründen kein Temperaturfühler in der Lösung platziert und ein Infrarotthermometer nur auf die Glaswand der Zelle oder auf die Elektrode, nicht jedoch auf die Lösung selbst, fokussiert werden konnte. Deswegen wurde im folgenden Projekt eine achirale Reaktion untersucht, da für solche Reaktionen der entwickelte Elektrolyseaufbau reproduzierbare Ergebnisse bei einfacher Handhabung liefert.

4.5. Vergleich zwischen Elektrosynthese und Photoredoxkatalyse

Als Beispielreaktion für einen Vergleich zwischen Elektrosynthese und Photoredoxkatalyse wurde die von der Arbeitsgruppe Yoon publizierte formale [2+2]-Cycloaddition von Anethol **87** ausgewählt.^[47] Bei dieser Reaktion wird Anethol **87** photokatalytisch oxidiert und geht dann eine formale Cycloaddition ein (Abbildung 34). Da die Cycloaddition nach einer Oxidation ausgehend von einem Radikalkation abläuft, liegt mechanistisch eine schrittweise und keine pericyclische Reaktion vor.^[48] Zur Vereinfachung wird im Folgenden der Vorsatz „formal“ nicht mehr eingefügt.

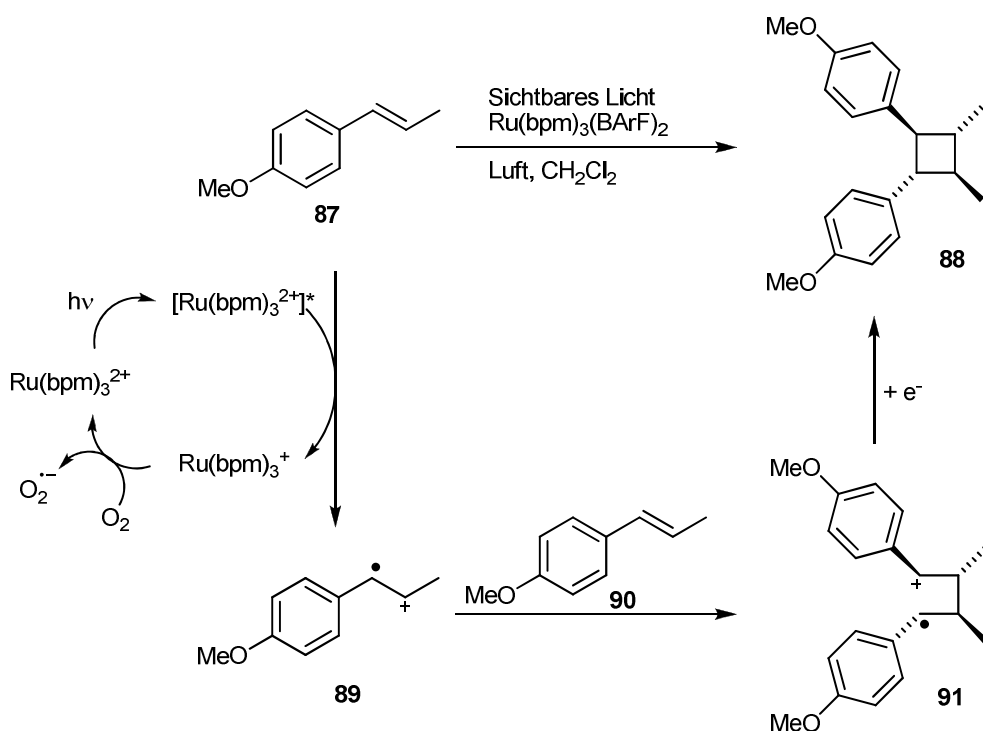


Abbildung 34: Formale [2+2]-Cycloaddition von Anethol **87** durch Photoredoxkatalyse.

Das Cycloadditionsprodukt **88** kann auch oxidiert werden, wodurch die Cycloreversion initiiert wird. Zur Vermeidung dieser Rückreaktion war eine selektive Oxidation von Anethol **87** nötig. Da das Cycloadditionsprodukt **88** mit 1.27 V vs. SCE ein höheres Oxidationspotential aufweist als Anethol **87** (1.10 V vs. SCE), konnte die Arbeitsgruppe Yoon die Selektivität durch Wahl des richtigen Katalysators erreichen. Entscheidend waren hierbei die Liganden des Photokatalysators: Mit $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ **92** (Oxidationspotential 0.77 V vs. SCE) trat

keine Reaktion ein, während mit $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ **93** (1.45 V vs. SCE) ein großer Anteil an Cycloreversion beobachtet wurde. Mit $\text{Ru}(\text{bpm})_3^{2+}$ **94** als Katalysator (1.20 V vs. SCE) wurde das Cycloadditionsprodukt **88** mit einer Ausbeute von 81% erhalten.

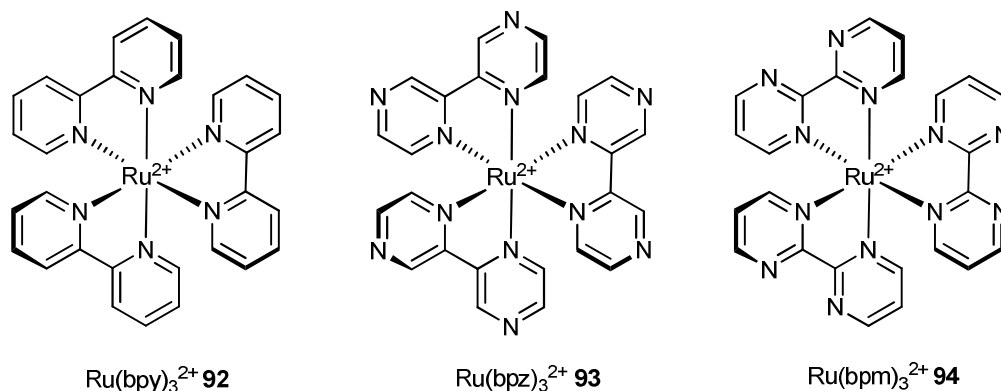


Abbildung 35: Ru-Katalysatoren für die formale [2+2]-Cycloaddition.

Bereits 1999 erfolgten Studien über den Mechanismus der anodischen Dimerisierung von Anethol **87**.^[49] Dennoch wurde bislang keine synthetische Variante publiziert. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die anodische Cycloaddition präparativ durchgeführt werden kann. Die Kontrolle der Selektivität hätte durch eine potentiostatische Elektrolyse erzielt werden können. Da hierfür der Aufbau um eine Referenzelektrode hätte erweitert werden müssen und dies aus Platzgründen nicht möglich war (vergleiche Seite 38), wurden galvanostatische Elektrolysebedingungen gewählt. Es wurde getestet, ob die Selektivitätskontrolle über die Spannung erreicht werden kann (vergleiche Seite 49). Außerdem sollte ein weiteres Mal gezeigt werden, dass die Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten einen guten Startpunkt für derartige Untersuchungen darstellt. In den ersten Versuchen wurde die Zusammensetzung der Reaktionslösung der photoredoxkatalytischen Reaktion weitestgehend übernommen. Es wurde lediglich der Katalysator weggelassen und das Leitsalz hinzugefügt.

4.5.1. Stromdichte

Die Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten ergab zwei Plateaus (Abbildung 36). Durch je eine Elektrolyse bei einer Stromdichte aus den beiden Plateaus wurde der produktive Bereich ermittelt. Für die Ladung dieser Elektrolysen stellte sich folgendes Problem: Die Arbeiten zum Mechanismus der anodischen Oxidation treffen keine eindeutige Aussage zur theoretisch benötigten Ladung präparativer Elektrolysen^[49] und mechanistisch könnte theoretisch auch eine Radikalkette ablaufen (Abbildung 34). Somit war die theoretisch benötigte Ladung nicht bekannt. Daher wurden anfänglich die Elektrolysen bei Erreichen der Ladung $Q = 1 \text{ F/mol}$ abgebrochen und die optimale Ladung sollte später ermittelt werden. Eine Elektrolyse bei $I/A = 1.0 \text{ mAcm}^{-2}$ führte zu 12% Cycloadditionsprodukt **88**, während eine Elektrolyse bei $I/A = 4.2 \text{ mAcm}^{-2}$ kein Produkt **88** ergab. Diese Versuche zeigten, dass das untere Plateau den produktiven Bereich der Stromdichte wiedergibt. Evtl. stellt das obere Plateau den Bereich der Cycloreversion dar.

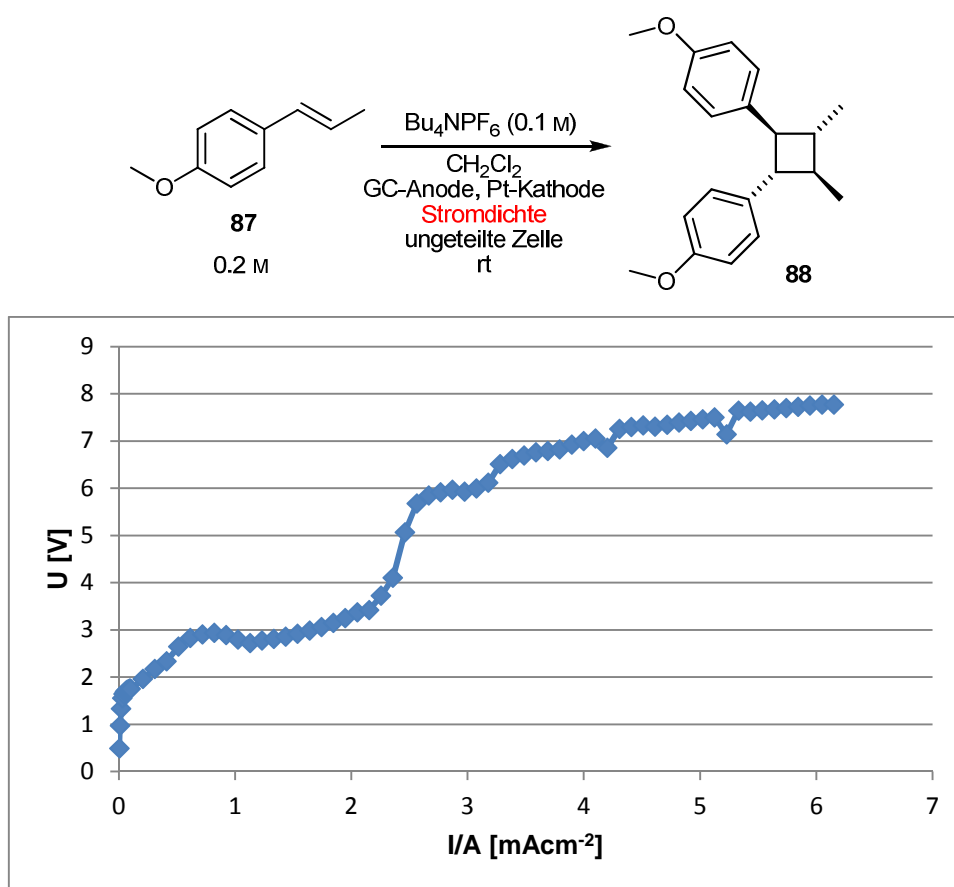


Abbildung 36: Ermittlung der produktiven Stromdichten.

Die Variation der Stromdichte ergab Ausbeuten um 10% bei Umsätzen um 90% (Abbildung 37). Die stärkste Nebenreaktion war hierbei eine anodisch induzierte Polymerisation von Anethol **87**. Nach manchen Elektrolysen war die aktive Fläche der Anode mit einer schwarzen, polymerartigen Substanz belegt, welche aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht weiter analysiert werden konnte. Für das Vorhandensein eines Polymers sprach auch eine Verbreiterung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslösung nach der Elektrolyse. Zudem wurde eine Polymerisierung bei anodischer Oxidation von Olefinen bereits beschrieben.^[49-50] In diesen Fällen konnte sie hauptsächlich durch niedrige Stromdichten bzw. Potentiale verhindert werden. Deswegen erfolgten die weiteren Versuche bei der niedrigsten bisher verwendeten produktiven Stromdichte (0.5 mAcm^{-2}).

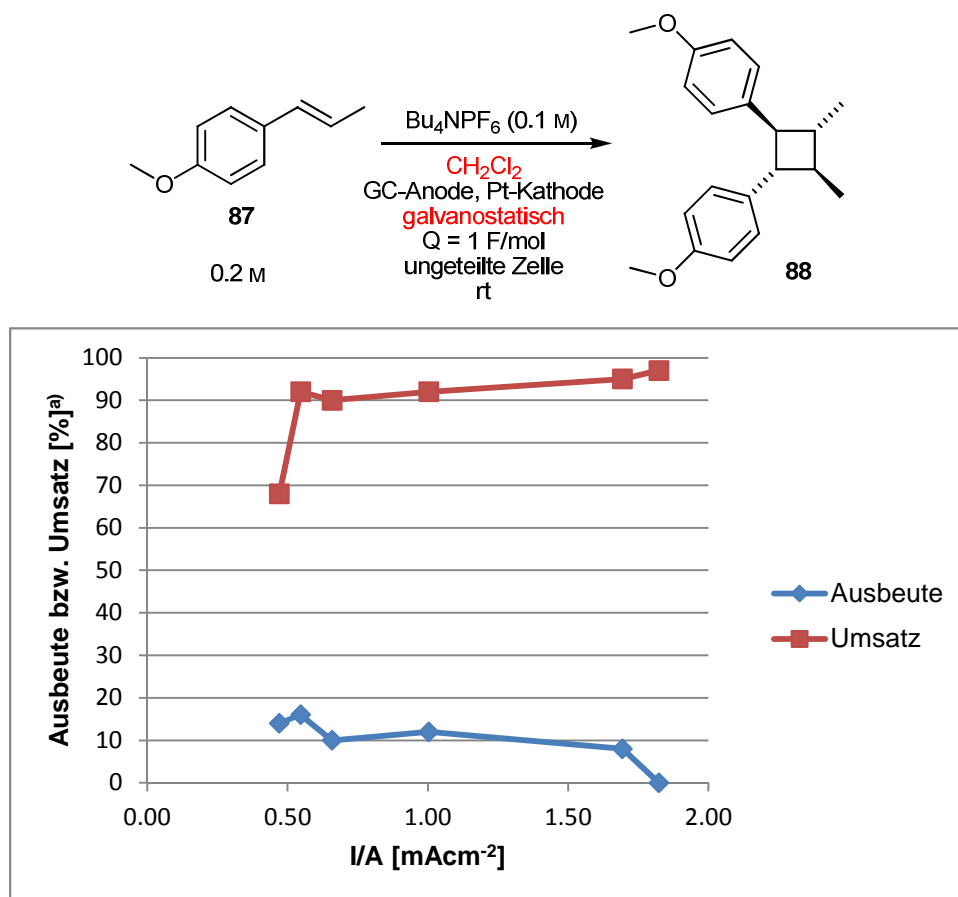


Abbildung 37: Einfluss der Stromdichte in Dichlormethan. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Als weiteres Problem bei der Bestimmung von Ausbeute und Umsatz durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen der Reaktionslösung erwies sich neben der Verbreiterung der Signale eine teilweise Überlagerung des zur Ausbeutebestimmung herangezogenen Produktsignals mit einem Signal des Leitsalzes. Durch eine

Filtration über Kieselgel wurde das Leitsalz entfernt und nach Abdampfen des Lösungsmittels ermöglichte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Filtrats die Bestimmung der Ausbeute. Ein GC-MS des Filtrats zeigte nur Anethol **87** und Cycloadditionsprodukt **88**. Deshalb wurde in den Folgeversuchen die Polymerisation als stärkste Nebenreaktion angesehen.

Bei den bis hierhin durchgeführten Elektrolysen in Dichlormethan ergab sich das Problem, dass die O-Ringe, die die Zelle abdichten (Seite 21) in Kontakt mit Dichlormethandämpfen kamen. Dadurch wurden sie brüchig und die Zelle war nicht mehr dicht. Deshalb verdampfte so viel Lösungsmittel, dass der Lösungsmittelpegel sank und dann nicht mehr innerhalb der Teflonfläche sondern innerhalb der aktiven Fläche war. Somit war die genaue aktive Fläche nicht mehr bekannt und auch während der Reaktionszeit nicht konstant. Um die daraus resultierende Veränderung der Stromdichte zu vermeiden, wurde das Lösungsmittel gewechselt. Gewählt wurde Acetonitril, da der Siedepunkt höher ist als der von Dichlormethan und die beschriebenen Probleme mit der Anodenfläche in den Elektrolysen zur Michael-Addition (Kapitel 4.2, Seite 27) nicht beobachtet wurden.

Zunächst wurde untersucht, ob die Polymerisation durch Erhöhung der Leitsalzkonzentration in Acetonitril verhindert werden kann (Abbildung 38). Da die Ausbeute bei 0.5 M Bu_4NPF_6 vom ansonsten nahezu linearen Verlauf der Kurve in diesem Bereich deutlich abweicht, wurde dieses Ergebnis nicht weiter beachtet. Somit wies die Elektrolyse mit 0.8 M Bu_4NPF_6 das beste Ergebnis auf und diese Konzentration wurde in den weiteren Versuchen verwendet.

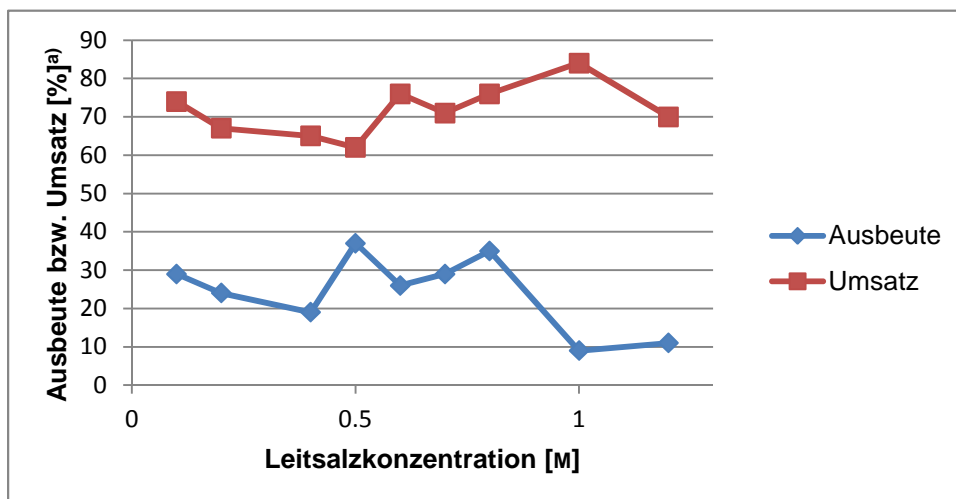
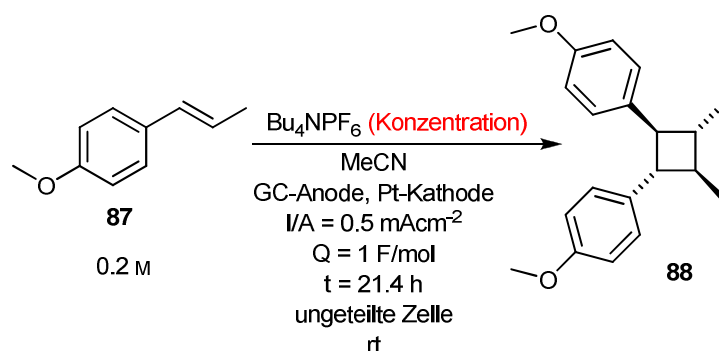


Abbildung 38: Einfluss der Leitsalzkonzentration. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Zusätzlich zur Leitsalzkonzentration wurde die Konzentration an Anethol **87** variiert. Wie erwartet führte eine höhere Konzentration (0.25 M) zu mehr Polymerisation. Da sich zu viel Polymer an der Anode absetzte, konnte nach ca. 0.75 F/mol der Stromfluss nicht aufrechterhalten werden und der Versuch musste abgebrochen werden. Die niedrigste Differenz zwischen Ausbeute und Umsatz wurde bei $c = 0.17 \text{ M}$ erhalten (Abbildung 39). Diese Konzentration wurde in den Folgeversuchen eingesetzt.

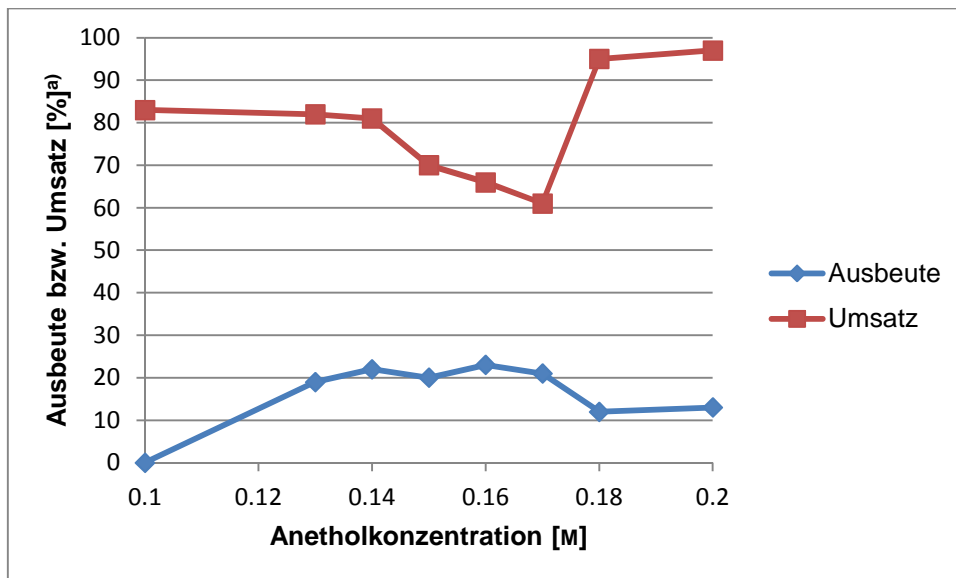
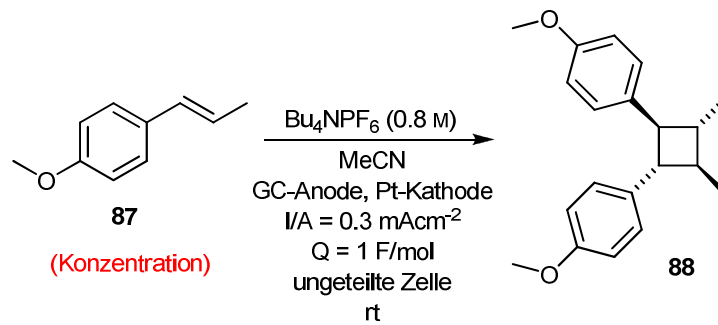


Abbildung 39: Einfluss der Anetholkonzentration. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

Da in ähnlichen Reaktionen die Polymerisation durch niedrige Stromdichten bzw. Potentiale vermieden werden kann,^[49-50] wurde die Stromdichte mit den geänderten Konzentrationen von Anethol und Leitsalz weiter verringert. Ausbeute und Umsatz blieben bei Variation der Stromdichte nahezu konstant (Abbildung 40). Deshalb wurden die folgenden Elektrolysen wieder bei 0.5 mAcm^{-2} durchgeführt.

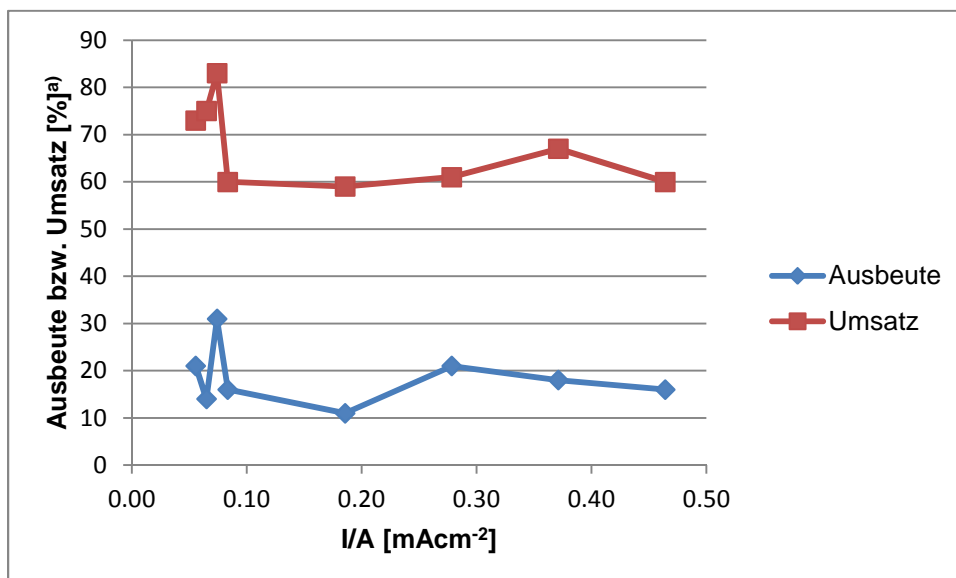
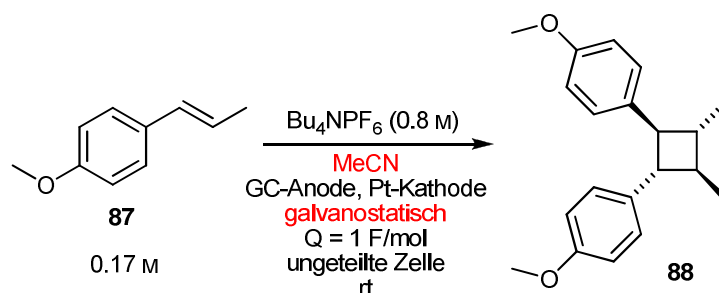


Abbildung 40: Einfluss der Stromdichte in Acetonitril. a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte und Elektrolysezeiten).

4.5.2. Weitere Parameter

Es wurde untersucht, ob die Polymerisation durch Veränderung der Temperatur unterdrückt werden kann. Abbildung 41 zeigt, dass Umsatz und Ausbeute nicht sehr stark mit der Temperatur schwanken. Bei 70 °C wurde in manchen Versuchen bei gleichbleibender Ausbeute ein wesentlich niedrigerer Umsatz (16%) erhalten. Dies konnte leider bei Wiederholung des Experiments nicht reproduziert werden.

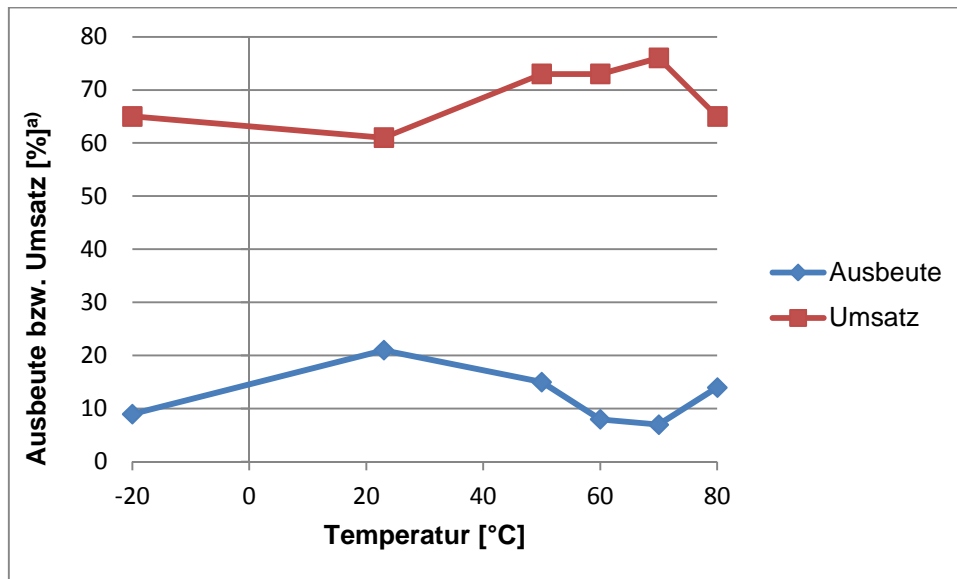
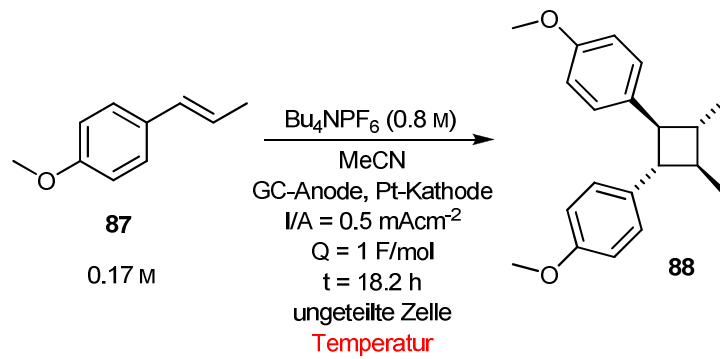
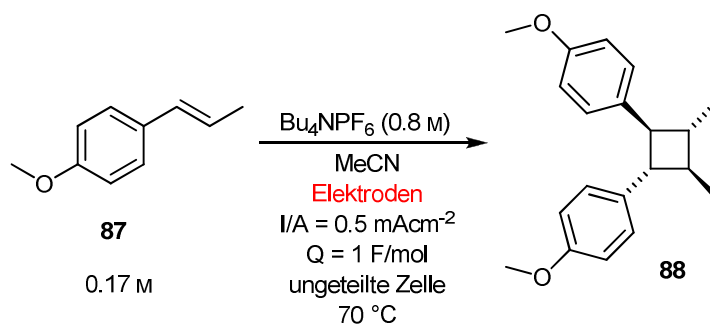


Abbildung 41: Einfluss der Temperatur. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard (siehe Anhang für exakte Werte).

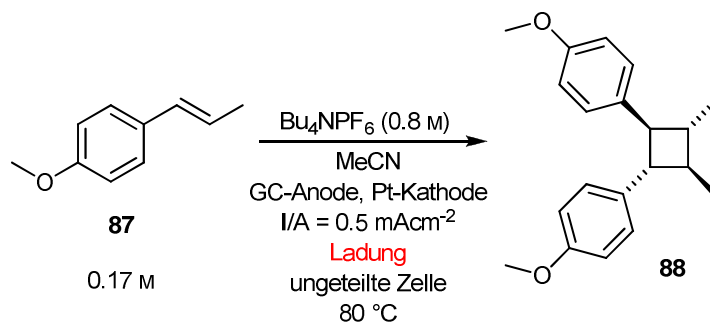
Bei 70 °C wurde das Elektrodenmaterial variiert (Tabelle 14). Die Kombination aus Platinanode und Glassy-Carbon-Kathode wies zwar einen geringen Umsatz auf, jedoch wurde bei Wiederholung des Experiments teilweise überhaupt kein Produkt detektiert. Deswegen wurde weiterhin mit einer Glassy-Carbon-Anode und einer Platinkathode gearbeitet.

Tabelle 14: Elektrodenmaterial.

Eintrag	Anode	Kathode	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	GC	Pt	7	76	18.2
2	Pt	GC	3	39	22.2
3	GC	GC	18	93	18.2
4	Pt	Pt	16	82	22.2

GC = Glassy Carbon. a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

Abschließend wurde die Ladung variiert. Bei Erhöhung dieser wurde ein vergleichbares Ergebnis erhalten (Tabelle 15).

Tabelle 15: Erhöhung der Ladung.

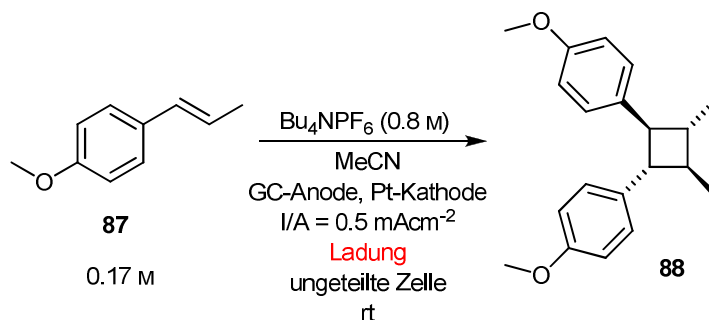
Eintrag	Q [F/mol]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	t [h]
1	1	14	65	18.2
2	3.7	9	71	67.7

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

Da die Reaktion mechanistisch über eine Reduktion des Radikalkations **91** verläuft (Abbildung 34) und diese sowohl durch die Kathode als auch durch noch nicht umgesetztes Anethol **87** erfolgen könnte, ist nicht genau bekannt,

wie viel Ladung theoretisch benötigt wird. Daher wurde die Ladung auch verringert (Tabelle 16). Auch dies führte zu keiner Verbesserung der Reaktion.

Tabelle 16: Verringerung der Ladung.



Eintrag	Q [F/mol]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	t [h]
1	0.5	12	43	9.1
2	1	18	69	18.2

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

4.5.3. Ausblick

Da sich die Ausbeute nicht weiter steigern lässt, wurden keine weiteren Versuche mehr durchgeführt. Es muss festgestellt werden, dass die elektro-synthetische Version der formalen [2+2]-Cycloaddition unter den untersuchten Reaktionsbedingungen zu diesem Zeitpunkt nicht die Ergebnisse der photo-redoxkatalytischen Variante erbringen kann. Zur Verbesserung der Reaktion muss die Polymerisation verhindert werden. Evtl. kann dies wie in ähnlichen anodischen Oxidationen durch den Zusatz eines Additivs wie 2,6-Lutidin geschehen.^[50] Vielleicht könnte auch die weitere Senkung der Stromdichte einen Fortschritt bringen, wie es bei ähnlichen Reaktionen der Fall war.^[49-50] Hierfür wären auch wieder größere Elektroden hilfreich, um eine schnellere Reaktion zu erzielen (vergleiche Kapitel 4.2.12). Zudem könnte der Einsatz eines Mediators getestet werden.^[10a]

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle kommerziell erhältlichen Verbindungen ohne weitere Reinigung eingesetzt. Hydrozimtaldehyd **85** und Zimtaldehyd **62** wurden destilliert und unter Argon bei 4 °C gelagert. Acetonitril wurde in folgender Reinheit gekauft: 99.9%, Extra Dry, over Molecular Sieves, AcroSeal[®] (Acros Organics). 1,3-dimethyltriazolium iodid **64**^[25f] und 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-diphenochinon **43**^[51] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 300 (300.13 MHz) und an einem Bruker Ultrashield Plus 400 (400.13 MHz) aufgenommen, wobei das Lösungsmittelsignal als interne Referenz (CDCl₃: δ H 7.26; δ C 77.0) genutzt wurde. Multiplizitäten werden als s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), sept (Septett), m (Multipllett) angegeben; Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz). Für Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatten 60 F₂₅₄ von Merck verwendet; Visualisierung erfolgte mit UV-Licht bzw. Färben mit geeigneten Reagenzien (Anisaldehyd, Molybdophosphorsäure, Vanillin). Säulenchromatographien wurden an Kieselgel 60 (63-200 mesh) der Firma Merck durchgeführt. HPLC-Analysen wurden an einem Varian LC920 mit einer Säule Phenomenex Lux Cellulose (4.6 mm x 25 cm) durchgeführt. Auf die elektrochemischen Geräte wird in den Kapiteln 4.1.1 (Seite 19) und 5.2 näher eingegangen. Die Elektroden wurden nach jeder Benutzung wie beschrieben (Kapitel 4.1.2, Seite 26 und Kapitel 5.2.3.2, Seite 89) gereinigt und bei 75 °C gelagert.

5.2. Bedienung der Stromquellen

Die Elektroden wurden bei allen Geräten über Krokodilklemmen an ein schwarzes und ein rotes Kabel angeschlossen. Dabei wurden alle Stromkreise so geschaltet, dass bei positiven Stromstärken am roten Kabel eine positive Ladung anlag und die daran angeschlossene Elektrode somit die Anode war. Um die Polarisierung der Elektroden zu überprüfen, wurde in einer gesättigten Kochsalzlösung zwischen einem Silber- und einem Kupferdraht ein Strom von

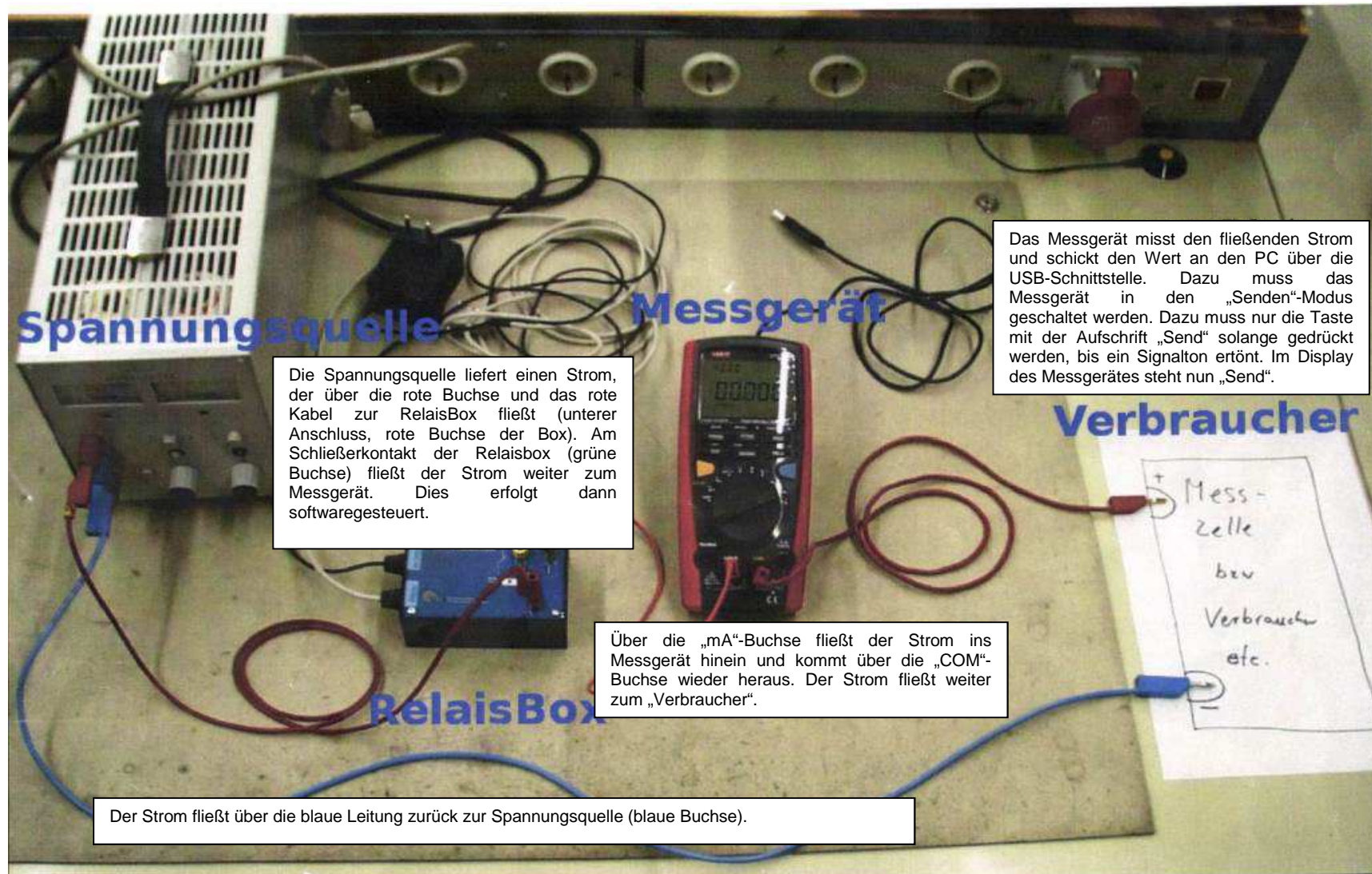
500 mA angelegt. Wenn der Kupferdraht an das rote Kabel angeschlossen wurde und dadurch tatsächlich die Anode war, wurde er oxidiert und die Lösung färbte sich durch freigesetzte Kupfersalze gelb.

5.2.1. Potentiostat Wenking

Wie in Kapitel 4.1.1 (Seite 19) erwähnt, wurden in den Stromkreis des Potentiostaten Wenking ein Relais, ein Voltmeter und ein Amperemeter eingebaut. In Abbildung 42^[52] ist zu sehen, in welche Buchsen der Geräte die Kabel gesteckt werden. Das Voltmeter ist nicht gezeigt. Es wird an die Kabel angeschlossen, die direkt mit den Elektroden verbunden werden. Anstelle des in Abbildung 42 gezeigten blauen Kabels wurde ein Schwarzes verwendet. Am Amperemeter, das in Abbildung 42 als „Messgerät“ bezeichnet wird, muss der Drehregler auf „mA“ gestellt werden. Wird die Taste „send“ gedrückt gehalten bis das Gerät einen Signalton gibt, erscheint „send“ auf dem Display und die Daten werden an einen Computer gesendet. Das Voltmeter (Abbildung 43) wird an der Rückseite eingeschaltet. Durch Drücken der Taste „RS232“ werden die Daten ebenfalls an einen Computer übermittelt.

Die eigentliche Funktion des Potentiostaten ist die Kontrolle des Potentials der Arbeitselektrode gegen das einer Referenzelektrode.^c Hierfür wird der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode so angepasst, dass die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (und damit das Potential der Arbeitselektrode) konstant bleibt. Um galvanostatisch arbeiten zu können, muss zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, die normalerweise über die Zelle (deren Widerstand sich im Laufe einer Elektrolyse ändert) miteinander in Kontakt sind, ein fester Widerstand eingebaut werden (Abbildung 44): Bei festem Widerstand und kontrollierter Spannung ist die Stromstärke nach dem Ohm'schen Gesetz (Formel 1, Seite 4) konstant.

^c Labels an den Ausgangskabeln des Potentiostaten Wenking bezeichnen, welche Elektrode (Arbeits-, Gegen-, oder Referenzelektrode) damit verbunden wird.



Spannungsquelle

Die Spannungsquelle liefert einen Strom, der über die rote Buchse und das rote Kabel zur RelaisBox fließt (unterer Anschluss, rote Buchse der Box). Am Schließerkontakt der Relaisbox (grüne Buchse) fließt der Strom weiter zum Messgerät. Dies erfolgt dann softwaregesteuert.

Messgerät

Das Messgerät misst den fließenden Strom und schickt den Wert an den PC über die USB-Schnittstelle. Dazu muss das Messgerät in den „Senden“-Modus geschaltet werden. Dazu muss nur die Taste mit der Aufschrift „Send“ solange gedrückt werden, bis ein Signalton ertönt. Im Display des Messgerätes steht nun „Send“.

Verbraucher

Messzelle
bzw.
Verbraucher
etc.

RelaisBox

Über die „mA“-Buchse fließt der Strom ins Messgerät hinein und kommt über die „COM“-Buchse wieder heraus. Der Strom fließt weiter zum „Verbraucher“.

Der Strom fließt über die blaue Leitung zurück zur Spannungsquelle (blaue Buchse).

Abbildung 42: Verbindungen der Geräte im Stromkreis des Potentiostaten Wenking.



Abbildung 43: Frontansicht des Voltmeters.

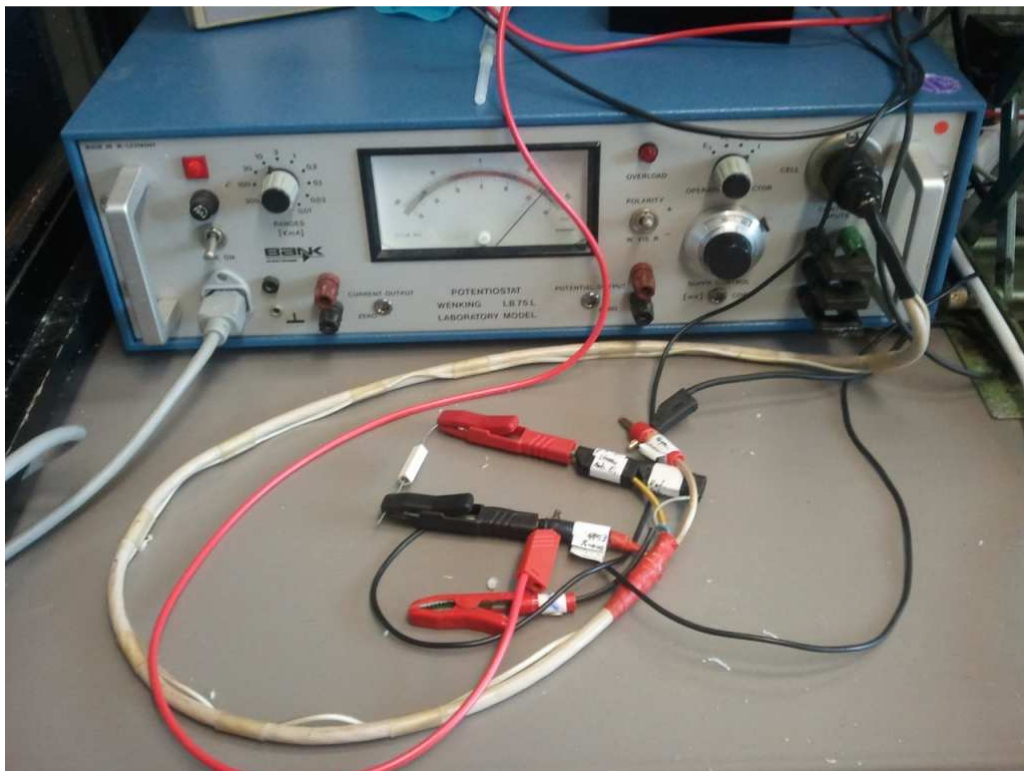


Abbildung 44: Fester Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode für galvanostatische Elektrolysen.

5.2.1.1. Software

Die vom Voltmeter und vom Amperemeter gesendeten Daten werden durch die Software ProfiLab 4.0 (ABACOM) aufgezeichnet. Die jeweiligen Messprogramme für galvanostatische und voltostatische Elektrolysen wurden von der Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg erstellt. Im Fenster der Software für galvanostatische Elektrolysen (Abbildung 45) wird unter „Limit“ die Zeit (in Sekunden) eingestellt, nach der der Stromfluss stoppen soll. Hier kann zusätzlich eingestellt werden, dass ein akustischer Alarm bei Erreichen des Limits ertönt oder der Stromkreis durch das Relais geöffnet wird. Beide Optionen können auch kombiniert oder ganz weggelassen werden. Durch Bewegen des roten Kippschalters auf „START“ beginnt die Messung bzw. die Elektrolyse. Steht der rote Kippschalter auf „STOP“ oder ist das Limit erreicht, so ist der Stromkreis durch das Relais geöffnet und der Strom kann nicht fließen. Hierfür muss eingestellt werden, an welche Schnittstelle das Relais angeschlossen ist. Dies erfolgt über das Steckersymbol oben rechts (Abbildung 46). Sobald die Messung gestartet wird, werden die aktuellen Werte für Stromstärke, Spannung und Messzeit oben rechts angezeigt. Stromstärke und Spannung werden jeweils gegen die Messzeit in einem Graphen aufgetragen. Unter „Info“ (oben links) werden die Werte für Spannung und Stromstärke bei bestimmten Messzeiten in einer Tabelle erfasst. Diese kann durch einen Klick mit der rechten Maustaste in eine txt-Datei exportiert werden, die mit Tabellenkalkulationsprogrammen wie MS Excel geöffnet und bearbeitet werden kann. Es ist zu beachten, dass in der Tabelle nur 60.000 Datensätze (Zeit, Stromstärke, Spannung) erfasst werden können. Ab 60.001 Datensätzen wird eine neue Tabelle angelegt und die alte gelöscht. Damit über die gesamte Reaktionszeit alle Daten aufgezeichnet werden, muss die Intervallzeit, nach der ein neuer Datensatz erfasst wird, hoch genug eingestellt werden. Die Intervallzeit der Graphen wird über die Auswahlliste unter ihnen eingestellt. Die der Tabelle wird über das rote Schraubendrehersymbol oben rechts unter „Taktgenerator“ eingestellt (Abbildung 47).

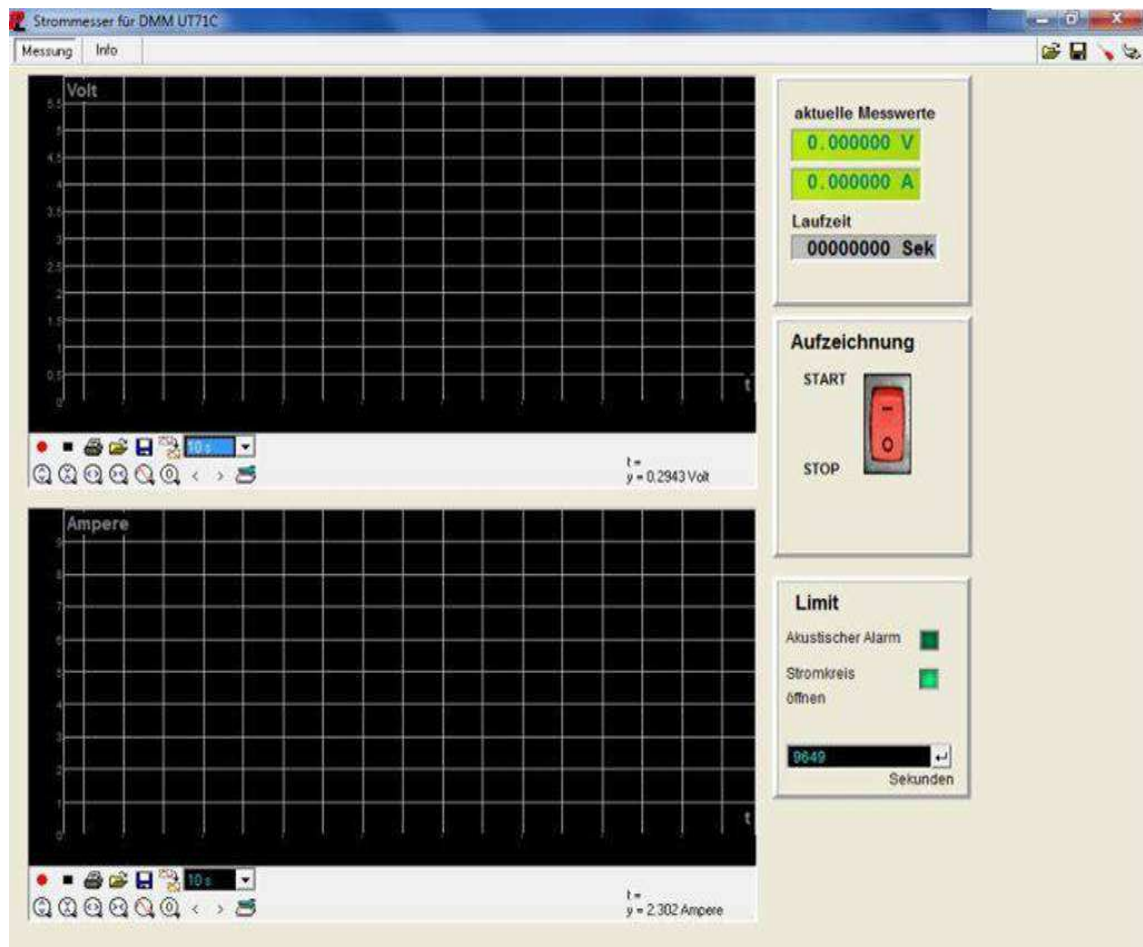


Abbildung 45: Software zur Erfassung von Stromstärke und Spannung.

Für voltostatische Elektrolysen mit dem Labornetzgerät "BaseTech" wurde eine leicht veränderte Version dieser Software benutzt: Die Werte der Stromstärken wurden über die Zeit integriert, um die geflossene Ladung zu erhalten. Als Limit wurde keine Zeit, sondern die gewünschte Ladung (in Coulomb) vorgegeben. Der Graph zeigte die Ladung gegen die Zeit.

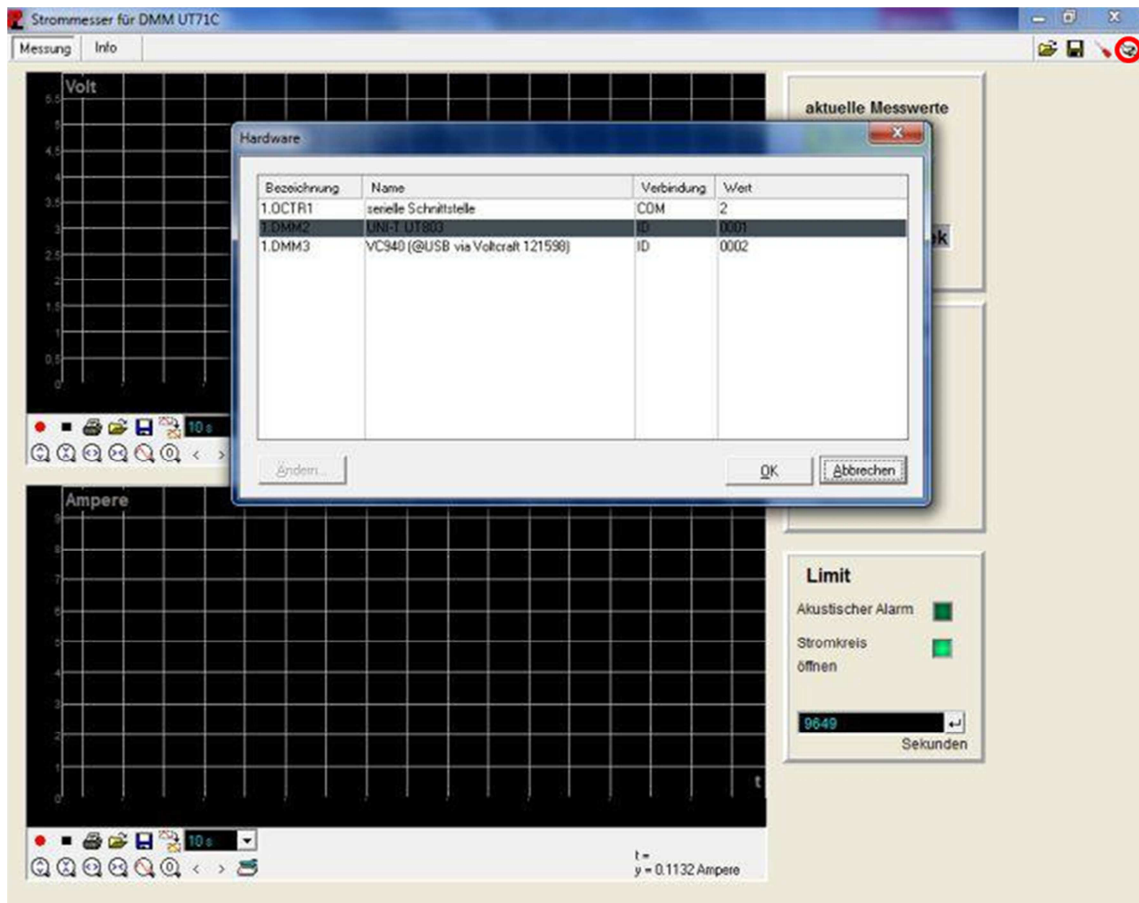


Abbildung 46: Einstellen der Schnittstelle des Relais (erste Zeile im Fenster „Hardware“).

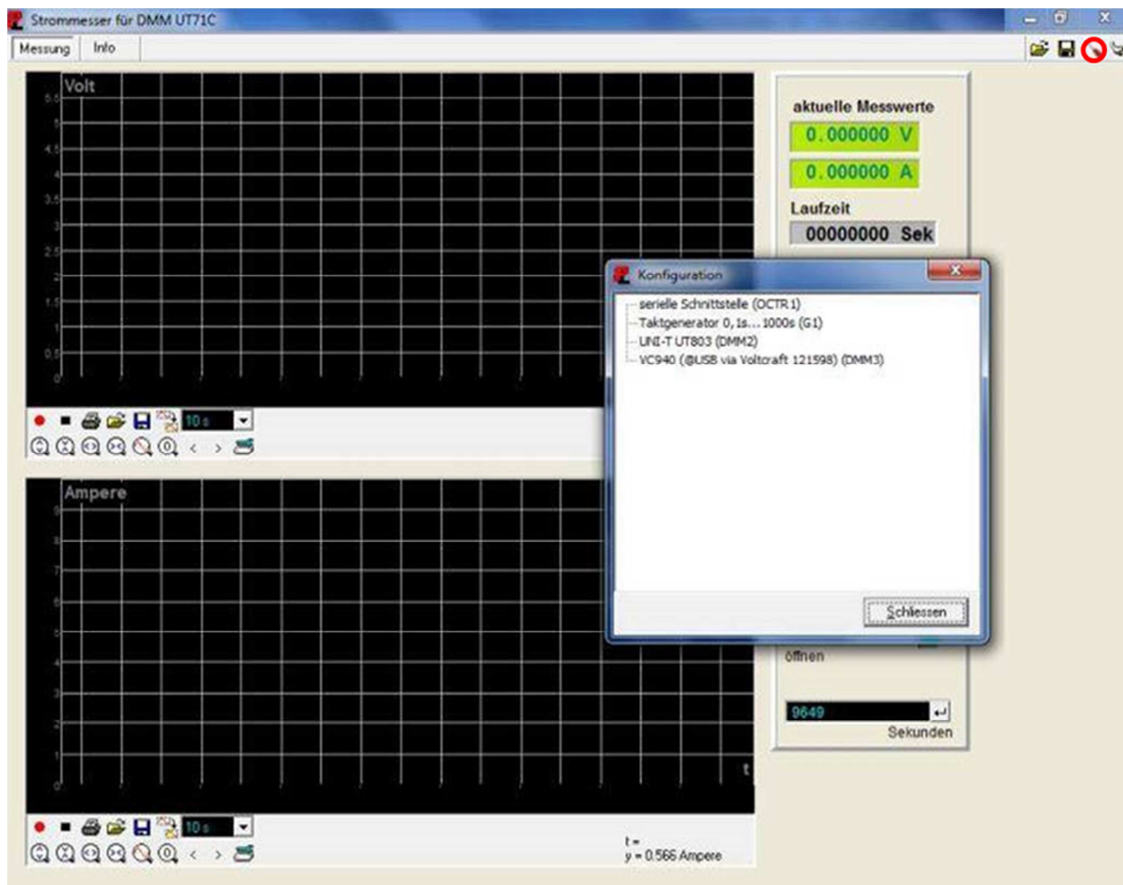


Abbildung 47: Einstellen der Intervallzeit der Tabelle über den Taktgenerator.

5.2.1.2. Potentiostat

Bei galvanostatischen Elektrolysen soll über die gesamte Elektrolysezeit der vorgegebene Strom fließen. Dieser muss vor dem Anstecken der Elektroden eingestellt werden. Hierfür wird folgendermaßen vorgegangen: Anstatt der Zelle wird ein fester Widerstand (100 Ω) eingebaut und durch Bewegen des roten Kippschalters der Messsoftware (Abbildung 45) auf START der Stromkreis geschlossen. Steht am Potentiostaten der Kippschalter „LINE ON“ nach unten (Abbildung 48, A), ist das Gerät eingeschaltet. Erst durch Drehen des „OPERATING SELECTOR“ (D) ganz nach rechts auf „I“ leitet der Potentiostat den Strom durch den Widerstand (und später die Zelle). Am Regler „RANGES“ (B) wird der benötigte Bereich der Stromstärke eingestellt und am Regler „SUPPR: CONTROL“ (F) die Stromstärke feinjustiert. Da die Schwankungen der Stromstärke in höheren Einstellungen des Reglers „RANGES“ (B) größer sind als in niedrigeren, ist es ratsam, die niedrigste Einstellung auszuwählen, bei der die gewünschte Stromstärke noch erhalten wird. Dazu wird der Regler „SUPPR: CONTROL“ (F) im Uhrzeigersinn bis zum Anschlag gedreht, um die größte Stromstärke des aktuellen Bereichs zu erhalten. Der Regler „RANGES“ (B) wird dann solange zu niedrigeren Bereichen gedreht und die Stromstärke am Amperemeter beobachtet, bis die niedrigste Einstellung für die gewünschte Stromstärke gefunden ist. Danach wird mit dem Regler „SUPPR: CONTROL“ (F) die gewünschte Stromstärke justiert. Ist diese eingestellt, sollte der Potentiostat nicht mehr berührt werden, um eine versehentliche Veränderung der Einstellungen zu vermeiden (v.a. der Regler „SUPPR: CONTROL“ (F) reagiert empfindlich auf sehr kleine Drehungen). Um nun die Zelle anzuschließen, muss der rote Kippschalter der Messsoftware (Abbildung 45) auf STOP bewegt werden. Sind die Elektroden mit dem Stromkreis verbunden, wird die Elektrolyse durch den roten Kippschalter der Messsoftware (Abbildung 45) gestartet. Einige Minuten nach Beginn der Messung sollte die Stromstärke kontrolliert und bei Bedarf vorsichtig durch den Regler „SUPPR: CONTROL“ (F) korrigiert werden.

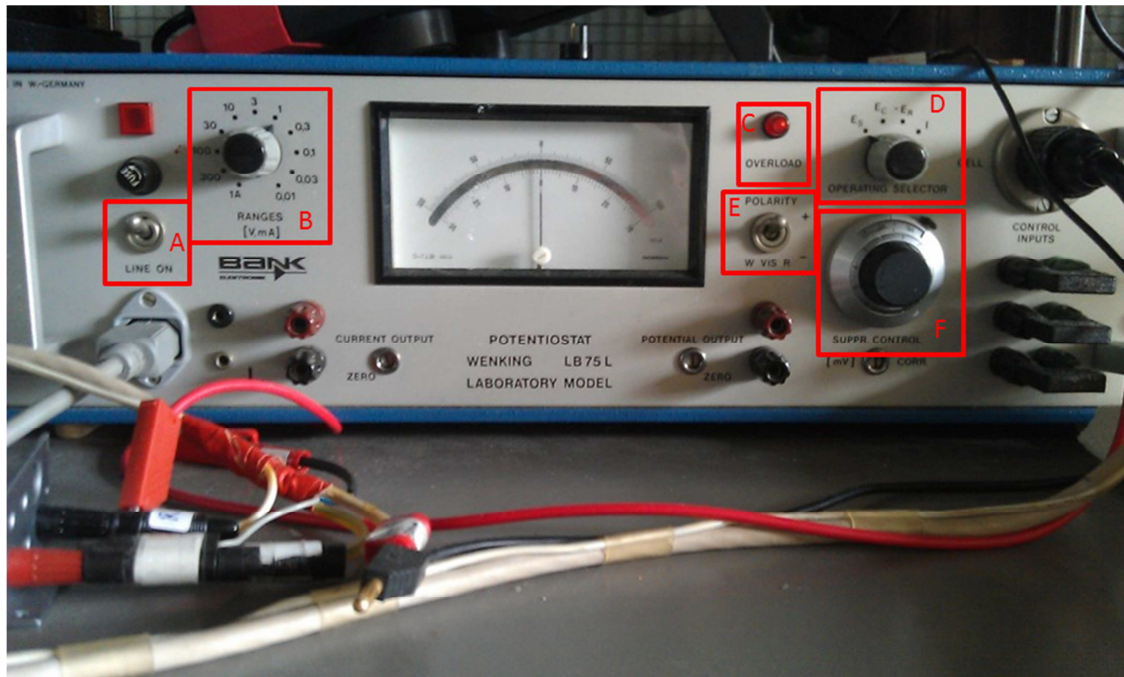


Abbildung 48: Frontplatte des Potentiostaten Wenking.

Der Kippschalter „POLARITY“ (E) gibt die Richtung des Stromflusses an. Bei Stellung auf „+“ und Verbindung aller Elemente des Stromkreises gemäß Abbildung 42 ist die Elektrode am roten Kabel die Anode. Das Lämpchen „OVERLOAD“ (C) leuchtet, wenn der Potentiostat die Spannung, die für die gewünschte Stromstärke nötig ist, nicht mehr aufbringen kann. Dies bedeutet meistens, dass entweder der Widerstand in der Zelle (also der Widerstand der Lösung) zu hoch ist, die Elektroden in der Halterung nicht genügend elektrischen Kontakt zum Stromkreis haben oder dass das Relais (z.B. nach Erreichen des Limits) den Stromkreis öffnet.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird der „OPERATING SELECTOR“ (D) ganz nach links auf „E_s“ gestellt, der Potentiostat durch den Kippschalter „LINE ON“ (A) ausgeschaltet und in der Messsoftware die Messung durch den roten Kippschalter (Abbildung 45) gestoppt.

5.2.2. Potentiostat Autolab

Die Bedienung des Potentiostaten Autolab ist wesentlich einfacher, da sie komplett über die Software GPES 4.9 erfolgt. Anleitungen hierfür sind bei der Firma Metrohm erhältlich und im Arbeitskreis als pdf-Dateien vorhanden. Im Folgenden werden die am häufigsten benötigten Funktionen beschrieben.

Durch Drücken auf die rote Taste auf der Frontplatte des Potentiostaten (Abbildung 49, A) wird dieser eingeschaltet. Das kleine Fenster (B) auf der Frontplatte zeigt entweder den aktuellen Strom oder die aktuelle Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Die Anzeige kann durch die Taste „dvm“ (C) umgestellt werden.

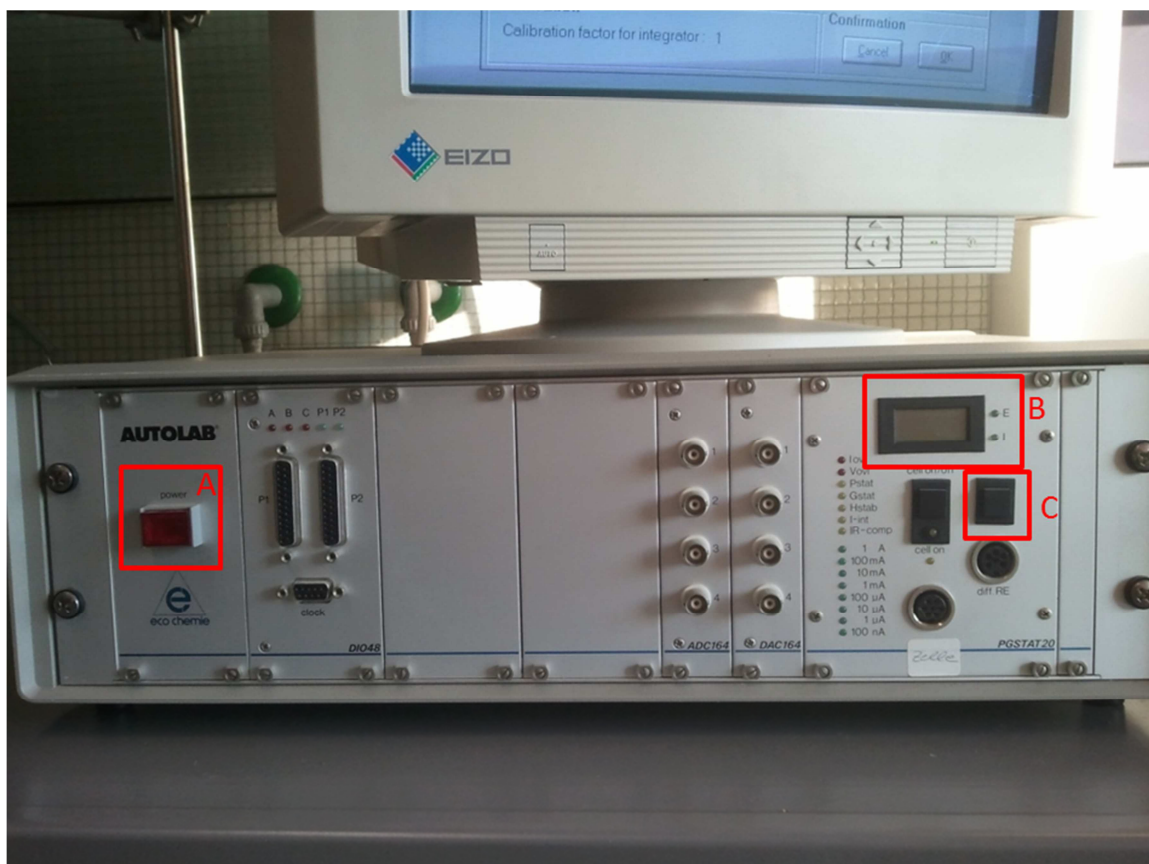


Abbildung 49: Frontplatte des Potentiostaten Autolab.

Standardmäßig misst der Potentiostat das Potential der Arbeitselektrode (also die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode). Soll die Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen werden, so müssen außerhalb der Zelle die Gegen- und die Referenzelektrode kurzgeschlossen werden (Abbildung 50).^D

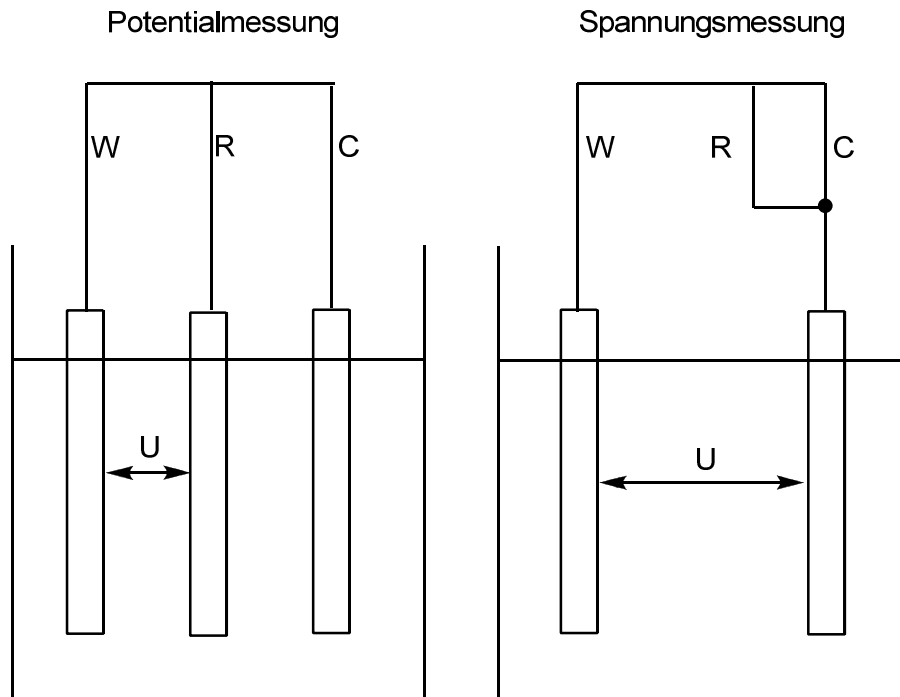


Abbildung 50: Messung des Potentials der Arbeitselektrode und der Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. W = working electrode = Arbeitselektrode, C = counter electrode = Gegenelektrode, R = reference electrode = Referenzelektrode.

Die angezeigten Fenster der Steuerungssoftware können frei gewählt werden. Typischerweise wurden jeweils die Fenster „Edit procedure“ (A), Manual control“ (B) und „Data presentation“ (C) angezeigt (Abbildung 51). In der Befehlszeile der Software wird unter „Method“ die gewünschte Messmethode ausgewählt. Die Parameter der Messung (z.B. Stromstärke und Zeit einer galvanostatischen Elektrolyse) werden im Fenster A eingegeben, wobei der optimale Bereich der Stromdichte (Current range, vergleiche Kapitel 5.2.1.2) automatisch eingestellt wird. Wird eine zu niedrige Intervallzeit eingestellt, so dass die aufzuzeichnende Datenmenge zu groß ist (vergleiche Kapitel 5.2.1.1), erscheint eine Fehlermeldung beim Starten der Messung. Sind alle Messparameter eingestellt und die Elektroden mit dem Potentiostaten verbun-

^D An den Ausgangskabeln des Potentiostaten Autolab ist durch kleine Buchstaben angegeben, welche Elektrode damit verbunden wird. Die Buchstaben sind: W (working electrode = Arbeitselektrode), C (counter electrode = Gegenelektrode) und R (reference electrode = Referenzelektrode).

den, wird die Messung bzw. die Elektrolyse durch einen Klick auf die Schaltfläche „Start“ (D) begonnen. Die Beschriftung der Schaltfläche D ändert sich daraufhin zu „Abort“ und ein erneuter Klick bewirkt den Abbruch der Messung. Bei laufender Messung werden im Fenster B zwei aktuelle Messwerte angezeigt. Je nach Messmethode kann gewählt werden, welche Werte (Stromstärke, Spannung bzw. Potential, Zeit) dargestellt werden. Dabei erscheinen immer die Werte bei der letzten Datenerfassung (nach Ablauf der Intervallzeit). Die gewählte Messmethode gibt auch vor, welche Daten im Fenster C gegeneinander aufgetragen werden. In der Befehlszeile des Fensters C können zusätzlich zur aktuellen Messung unter „Plot“ durch den Befehl „Load overlay file“ die Messkurven früherer Messungen angezeigt werden. Sollen während einer Messung bestimmte Parameter geändert werden (z.B. eine längere Elektrolysezeit), so werden die Werte im Fenster A geändert und durch einen Klick auf „Send!“ in der Befehlszeile von A übernommen. Nach beendeter Messung werden die Ergebnisse durch einen Klick auf das Diskettensymbol unter der Befehlszeile der Software gespeichert. Hierdurch werden drei Dateien erzeugt, von denen die Datei mit der Endung „.oxw“ die Messdaten enthält. Diese Datei kann z.B. in Microsoft Excel importiert und bearbeitet werden. Die eingestellten Messparameter werden auch gespeichert und können bei Bedarf durch einen Klick auf das Symbol links neben der Diskette erneut geöffnet werden.

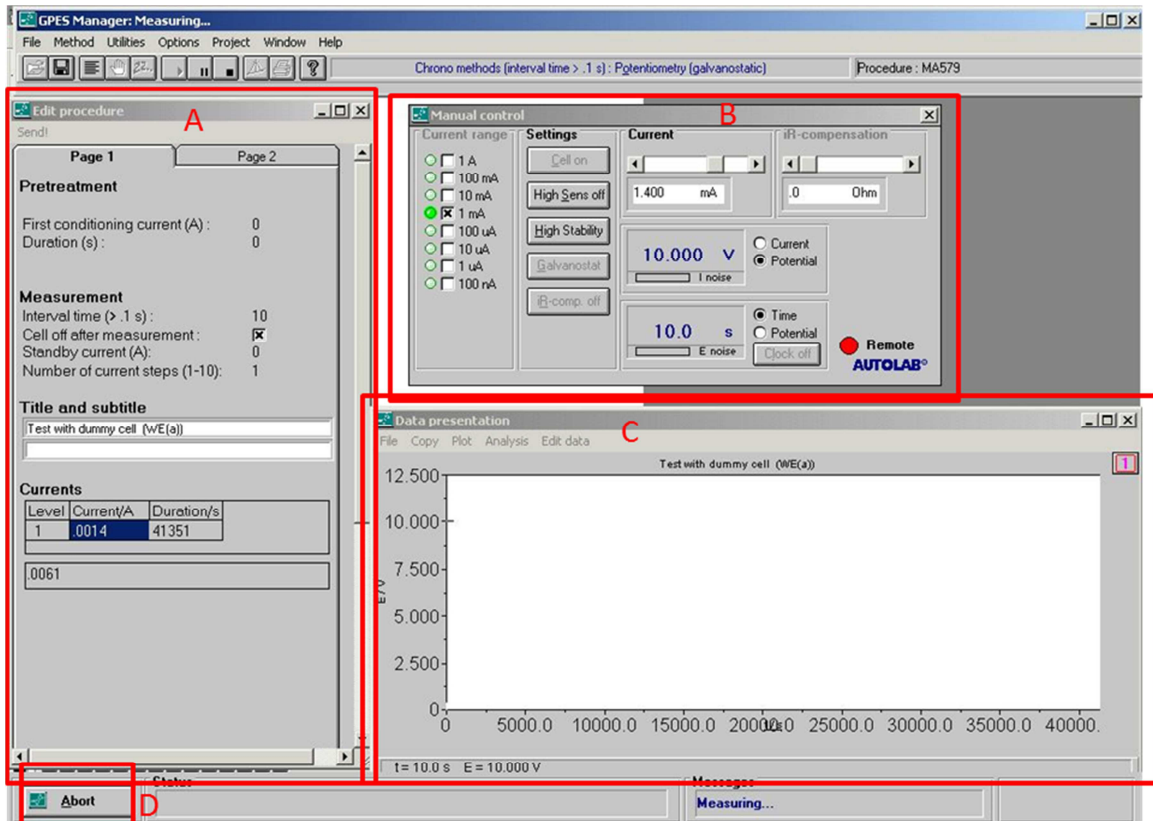


Abbildung 51: Steuerungssoftware des Potentiostaten Autolab.

5.2.2.1. Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten

Die Ermittlung der produktiven Stromdichten wurde als Chronopotentiometrie (vergleiche Seite 30) durchgeführt (genaue Bezeichnung der Messung: siehe Abbildung 52, A). Unter B wurden die Intervallzeit auf 0.5 s gesetzt und die maximale Anzahl (10) von aufeinanderfolgenden Stromstufen ausgewählt. Die genauen Stromstärken dieser Stufen wurden unter C eingegeben und jede Stufe 120 s konstant gehalten.

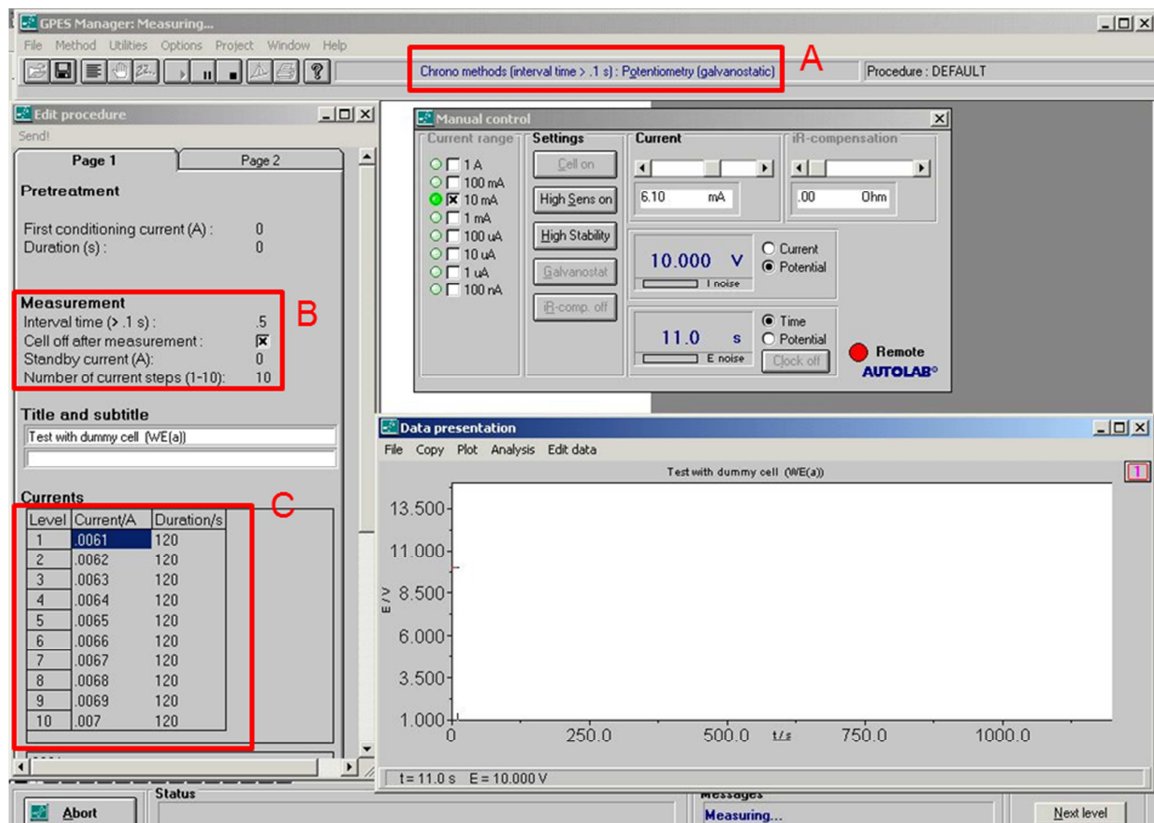


Abbildung 52: Steuerungssoftware bei der Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten.

Nach Beenden der Messung wurden die Daten gespeichert und (falls benötigt) die nächsten zehn Stromstärken gemessen. Die Messdaten wurden zur Auswertung in Microsoft Excel importiert. Aus allen Spannungen, die bei der gleichen Stromstärke bzw. Stromdichte gemessen wurden, wurde der Mittelwert gebildet und gegen die zugehörige Stromdichte aufgetragen. Beim Starten einer neuen Serie von zehn Stromstärken musste sich das Elektrodenpotential neu einstellen. Dies führte zu kleinen Abweichungen der Messwerte vom ansonsten stetigen Verlauf.

5.2.2.2. Galvanostatische Elektrolysen

Auch die galvanostatischen Elektrolysen wurden als Chronopotentiometrie durchgeführt und während der Reaktion die Spannung zwischen den Elektroden gemessen (Abbildung 53). Es wurde nur eine Stromstufe ausgewählt und die Intervallzeit so klein wie möglich gehalten. Stromstärke und Zeit ergaben sich aus den gewünschten Werten für Stromdichte und Ladung. Nach beendeter Elektrolyse wurden die Daten gespeichert, um bei Bedarf die Spannungs-Zeit-Kurven zu erhalten.

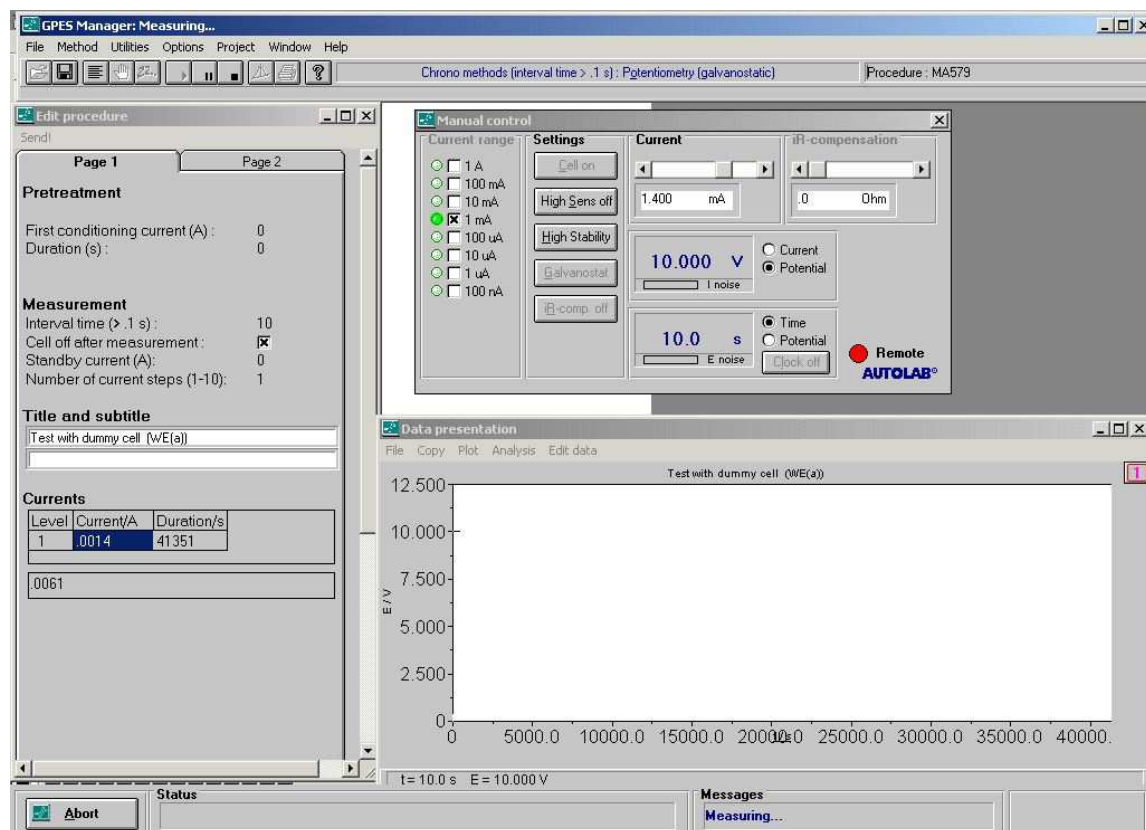


Abbildung 53: : Steuerungssoftware bei galvanostatischen Elektrolysen.

5.2.2.3. Voltostatische Elektrolysen

Voltostatische Elektrolysen wurden als Chronocoulometrie durchgeführt. Im Fenster „Edit procedure“ wurde unten die gewünschte Spannung eingegeben (Abbildung 54). Die automatische Abschaltung des Stroms erfolgt bei dieser Messung normalerweise nach einer vorgegebenen Zeit. Um die Abschaltung nach der gewünschten Ladung zu erreichen, wurden auf der zweiten Seite des Fensters „Edit procedure“ die gezeigten Kreuze gesetzt und die gewünschte Ladung (in Coulomb) eingegeben (Abbildung 55, roter Kasten). Mit diesen Einstellungen sind zwei Limits (Zeit und Ladung) vorgegeben. Ist eines davon erreicht, wird der Strom abgeschaltet. Um zu verhindern, dass der Stromfluss wegen des Zeitlimits vor dem Erreichen der Ladung beendet wird, wurde das Zeitlimit sehr hoch eingestellt (Abbildung 54).

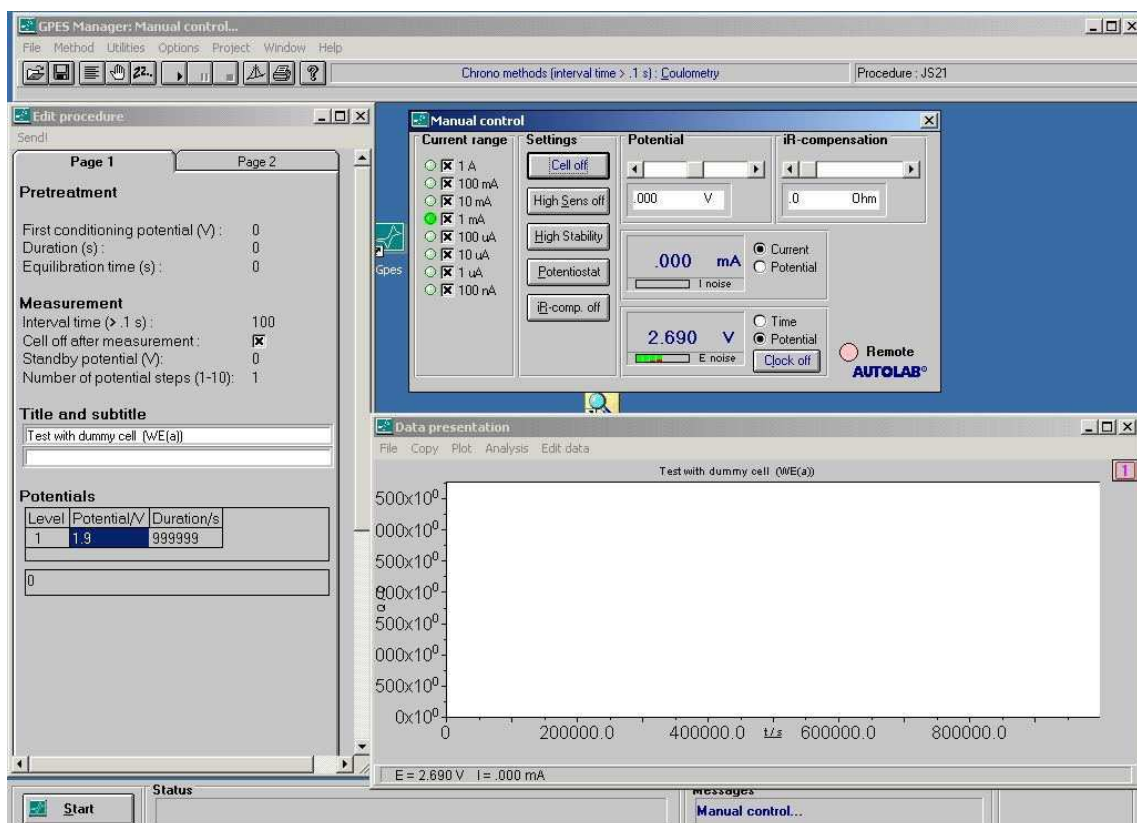


Abbildung 54: Steuerungssoftware bei voltostatischen Elektrolysen.

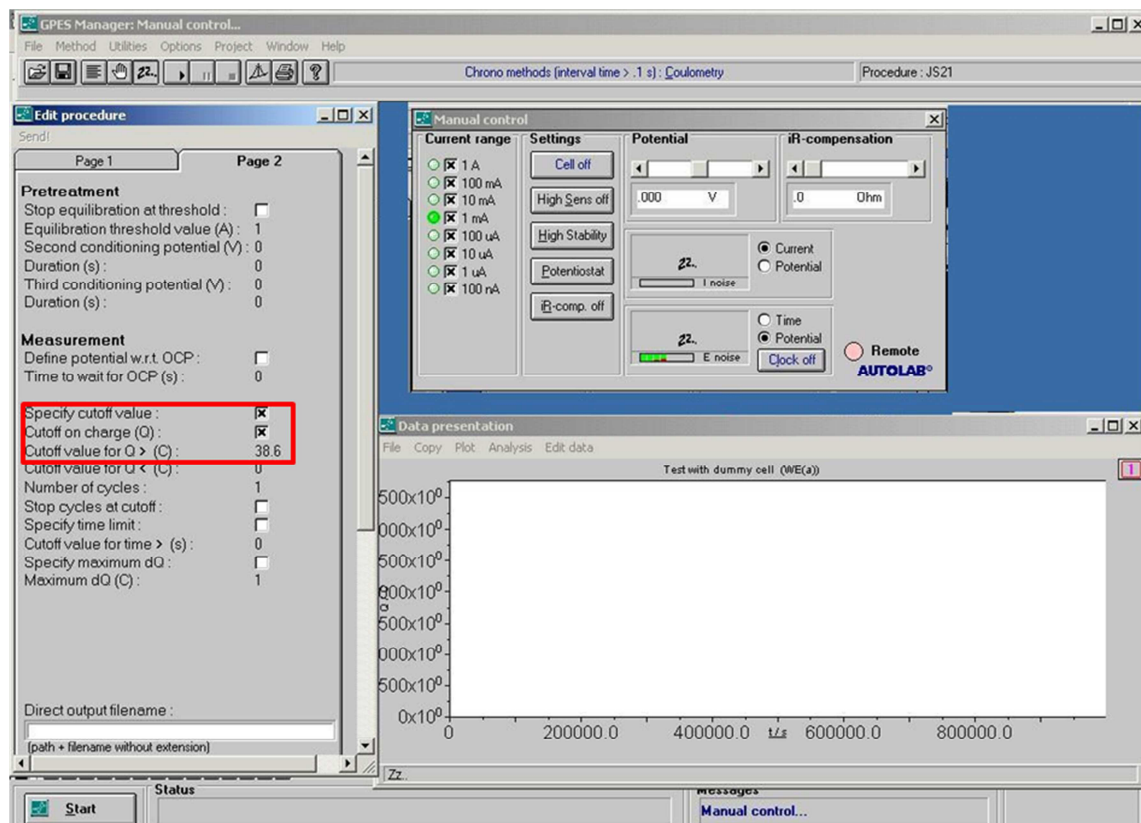


Abbildung 55: Einstellung für Abschalten des Stroms nach Erreichen einer Ladung.

5.2.3. Labornetzgerät BaseTech

5.2.3.1. Bedienung

Das Labornetzgerät BaseTech kann in zwei Funktionsweisen verwendet werden: Es hält entweder die Spannung oder die Stromstärke zwischen zwei Elektroden konstant. Wird das Gerät durch die orange „POWER“-Taste eingeschaltet, so zeigt das Display je einen Sollwert für Stromstärke und Spannung an, die über die Regler auf die gewünschten Werte eingestellt werden können. In Abbildung 56 ist das Gerät auf die Funktionsweise konstante Spannung eingestellt, die für voltostatische Elektrolysen verwendet wurde. Dies wird durch das gelbe Licht unter „C.V.“ (constant voltage) angezeigt. Das Labornetzgerät wurde in den Stromkreis des Potentiostaten Wenking an seiner Stelle eingebaut. Im dargestellten Fall wird die Spannung von 13.6 V gehalten. Die Anzeige „0.51 A“ gibt die maximale Stromstärke an. Fließen mehr, so wird vom Labornetzgerät eine niedrigere Spannung angelegt, so dass höchstens 0.51 A fließen. Für voltostatische Elektrolysen wurde die maximale Stromstärke auf sehr hohe Werte eingestellt, um eine Reduzierung der Spannung während der

Elektrolyse zu vermeiden. Durch betätigen der Taste „OUTPUT“ wird die Spannung an die Elektroden angelegt und das Display zeigt die aktuellen Werte für Spannung und Stromstärke an. Nach Beenden der Elektrolyse durch die Software und das Relais (vergleiche Kapitel 5.2.1.1) wird zuerst die Taste „OUTPUT“ gedrückt und dann das Gerät an der „POWER“-Taste ausgeschaltet.



Abbildung 56: Labornetzgerät BaseTech.

5.2.3.2. Reinigung der Elektroden

Wie in Kapitel 4.1.2 (Seite 26) erwähnt, erfolgte die Reinigung der Elektroden bei konstantem Strom in einer gesättigten Kochsalzlösung. Um mit dem Labornetzgerät BaseTech konstant 500 mA anzulegen, musste dieses zuerst auf die Funktionsweise „konstante Stromstärke“ eingestellt werden. Dazu wurde anstatt der Elektroden ein fester Widerstand (1Ω) eingebaut. Nach Anschalten des Geräts durch die „POWER“-Taste wurde der Regler „CURRENT“ gegen den Uhrzeigersinn bis zum Anschlag gedreht, wodurch 0.00 A angezeigt wurde, das Licht unter „C.V.“ erlosch und das unter „C.C.“ (constant current) aufleuchtete. Die maximale Spannung wurde mindestens auf den Wert 10 V gestellt. Nach Betätigen der Taste „OUTPUT“ wurde durch Drehen am Regler „CURRENT“ die gewünschte Stromstärke 0.5 A eingestellt und dann der

Stromfluss durch erneutes Betätigen der Taste „OUTPUT“ gestoppt. Hierdurch leuchtete wieder „C.V.“ auf. Nach Ersetzen des Widerstands durch die zu reinigende Elektrode und die Platindraht-Gegenelektrode, Eintauchen der Elektrode und des Drahts in die Lösung und erneutes Betätigen von „OUTPUT“ leuchtete aber wieder „C.C.“ auf und es wurden wie gewünscht 500 mA konstant gehalten. Wenn die Anzeige nicht von „C.V.“ auf „C.C.“ wechselte, so war der Widerstand zu hoch. Meistens war der Grund hierfür ein schlechter Kontakt der Elektrode zu den Drähten in der Halterung. Wenn die Anzeige wechselte (hörbar durch ein Klick-Geräusch), wurden die Elektrode und der Draht für einige Sekunden in die Lösung gehalten.

Das Labornetzgerät BaseTech hat zwei Ausgänge für Stromkabel, von denen einer schwarz und der andere rot ist. Werden über ein Verlängerungskabel die Elektroden angeschlossen, so ist wie bei den Potentiostaten die Elektrode am schwarzen Ausgang die Kathode. Um eine gegensätzliche Polarisierung der Elektrode bei der Reinigung im Vergleich zur Polarisierung während der Elektrolyse zu erreichen, muss die Richtung des Stromflusses umgedreht werden. Hierfür wurden die Verlängerungskabel in andersfarbige Buchsen gesteckt (z.B. rotes Kabel in schwarze Buchse) und das Kabel der zu reinigenden Elektrode mit dem gleichfarbigen Verlängerungskabel verbunden (z.B. schwarzes Elektrodenkabel und schwarzes Verlängerungskabel). Alternativ wurden die Verlängerungskabel in gleichfarbige Buchsen gesteckt und mit dem andersfarbigen Kabel der Elektrode verbunden. Nach der Reinigung wurde der Stromfluss durch Betätigen von „OUTPUT“ unterbrochen und das Gerät durch die „POWER“-Taste ausgeschaltet. Wenn an den Reglern nichts verstellt wurde, so musste zur nächsten Reinigung das Gerät nur eingeschaltet und der Stromfluss durch „OUTPUT“ an- und abgeschaltet werden. Eine erneute Einstellung mit Hilfe des festen Widerstands war nicht nötig.

5.3. Einsetzen der Elektroden in die Halterung

Wie in Kapitel 4.1.1 (ab Seite 19) beschrieben, wurden die Elektroden in eine Halterung (PEEK[®]-Block) eingespannt. Dabei war zu beachten, dass in der fertigen Anordnung die Elektroden parallel ausgerichtet und nicht gegeneinander verdreht waren (da die Platinelektroden nur 0.1 mm dick und daher etwas biegsam sind, waren sie manchmal verbogen und neigten sich zur anderen Elektrode hin oder von ihr weg). Im unteren PEEK[®]-Block lagen die Elektroden auf Platindrähten auf, über die sie Kontakt zum Stromkreis hatten. Diese Kontaktierung war die größte Schwachstelle: War der Kontakt nicht gut, z.B. weil der Platindraht nicht weit genug in den PEEK[®]-Block hineinragte, konnte der Strom nicht (oder nur sehr schlecht) fließen. Deswegen wurde nach jedem neuen Einsetzen der Elektroden in die Halterung die Leitfähigkeit der Elektrode in der Halterung überprüft. Dies geschah auf zwei Arten:

Zum einen kann mit dem Multimeter, das im Stromkreis des Potentiostaten Wenking als Amperemeter verwendet wird, der Widerstand der Elektrode in der Halterung gemessen werden. Hierfür wurden die Kabel des Stromkreises entfernt und zwei andere Kabel in die Buchsen „com“ und „Ω“ des Multimeters gesteckt. Der Drehregler wurde auf „Ω“ gestellt und die blaue Taste so oft gedrückt, bis im Display ein Lautsprechersignal erschien. Eines der Kabel wurde dann mit dem oberen Ende des Elektrodenkabels verbunden und mit dem anderen Kabel die Elektrode direkt berührt. Das Multimeter gab einen Pfeifton, wenn der Widerstand sehr niedrig, also die Leitfähigkeit gut war.

Die zweite Möglichkeit, zu messen, ob der Strom gut zur Elektrode fließen kann, gibt das Labornetzgerät BaseTech. Hierbei wurde genau wie bei der Reinigung der Elektrode vorgegangen (siehe Kapitel 5.2.3.2). Wenn die Anzeige von „C.V.“ auf „C.C.“ umschaltete und das Klickgeräusch zu hören war, war der Kontakt gut.

5.4. NHC-katalysierte Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde

5.4.1. Ermittlung der produktiven Stromdichten

In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten, ungeteilten Zelle wurden unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (4 mg, 0.01 mmol, 5.0 mM) und 1,3-Dimethyltriazoliumiodid (2 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äq) in 2 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von DBU (3 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq), Acetylaceton (30 mg, 0.30 mmol, 1.5 Äq) und Zimtaldehyd (26 mg, 0.20 mmol, 1 Äq) wurde die Lösung gerührt bis sie sich rot färbte. Die Elektroden (GC-Anode, Pt-Kathode) wurden eingesetzt und die Messung unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur gestartet.

5.4.2. Beispiel einer stromlosen Reaktion zu Referenzzwecken

Als Beispiel einer stromlosen Reaktion wird im Folgenden die Reaktion unter den Bedingungen von Tabelle 3, Eintrag 3 (Seite 29) beschrieben:

In einem durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre 1,3-Dimethyltriazoliumiodid (6 mg, 0.03 mmol, 0.05 Äq) in 5 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von DBU (8 mg, 0.05 mmol, 0.1 Äq), Acetylaceton (75 mg, 0.75 mmol, 1.50 Äq), Chinon **x** (205 mg, 0.502 mmol, 1.000 Äq) und Zimtaldehyd (66 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) wurde die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2.5 h wurde Dibrommethan (86 mg, 0.49 mmol) als interner Standard zugegeben, eine Probe entnommen und die Ausbeute an Produkt **65** durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5.4.3. Beispiel einer direkten, galvanostatischen Elektrolyse in ungeteilter Zelle

Als Beispiel einer direkten, galvanostatischen Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle wird im Folgenden eine Reaktion unter den Bedingungen von Abbildung 21 (Seite 36) beschrieben:

In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten, ungeteilten Zelle wurden unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat

(4 mg, 0.01 mmol, 5.0 mM) und 1,3-Dimethyltriazoliumiodid (2 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äq) in 2 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von DBU (3 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq), Acetylaceton (30 mg, 0.30 mmol, 1.50 Äq) und Zimtaldehyd (26 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq) wurde die Lösung gerührt bis sie sich rot färbte. Die Elektroden (GC-Anode, Pt-Kathode) wurden eingesetzt und unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur mit der Stromstärke $I = 2.3 \text{ mA}$ (2.9 mAcm^{-2}) und der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ (16780 s, 4.7 h) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms wurde Dibrommethan (35 mg, 0.20 mmol) als interner Standard zugegeben, eine Probe entnommen und die Ausbeute an Produkt **65** sowie der Umsatz von Zimtaldehyd **62** durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5.4.4. Direkte, galvanostatische Elektrolyse in geteilter Zelle

In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten getrockneten, geteilten Zelle (Diaphragma: Fritte P3) wurden im Kathodenraum Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (8 mg, 0.02 mmol, 5.0 mM) und im Anodenraum Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (8 mg, 0.02 mmol, 5.0 mM) und 1,3-Dimethyltriazoliumiodid (5 mg, 0.02 mmol, 0.05 Äq) in jeweils 4 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von DBU (6 mg, 0.04 mmol, 0.1 Äq), Acetylaceton (60 mg, 0.60 mmol, 1.50 Äq) und Zimtaldehyd (53 mg, 0.40 mmol, 1.00 Äq) zum Anodenraum wurden die Lösungen gerührt bis sie sich rot färbte. Nach kurzer Zeit färbte sich auch die Lösung im Kathodenraum zuerst gelb und dann rot, was auf eine starke Vermischung der Lösungen hindeutete. Deswegen wurde der Versuch abgebrochen.

5.4.5. Beispiel einer voltostatischen Elektrolyse

Als Beispiel einer voltostatischen Elektrolyse wird im Folgenden eine Reaktion unter den Bedingungen von Tabelle 7, Eintrag 2 (Seite 43) beschrieben:

In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten, getrockneten, ungeteilten Zelle wurden unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (4 mg, 0.01 mmol, 5.0 mM) und 1,3-Dimethyltriazoliumiodid (2 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äq) in 2 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von DBU (3 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq), Acetylaceton (30 mg,

0.30 mmol, 1.50 Äq) und Zimtaldehyd (26 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq) wurde die Lösung gerührt bis sie sich rot färbte. Die Elektroden (GC-Anode, Pt-Kathode) wurden eingesetzt und unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur mit der Spannung $U = 2.2 \text{ V}$ und der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ (38.6 C) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms nach 114356 s (32 h) wurde Dibrommethan (34 mg, 0.20 mmol) als interner Standard zugegeben, eine Probe entnommen und die Ausbeute an Produkt **65** sowie der Umsatz von Zimtaldehyd **62** durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5.4.6. Beispiel einer indirekten, galvanostatischen Elektrolyse in ungeteilter Zelle

Als Beispiel einer indirekten, galvanostatischen Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle wird im Folgenden eine Reaktion unter den Bedingungen von Abbildung 28 (Seite 50) beschrieben:

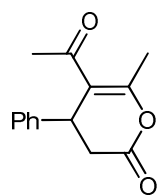
In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizten getrockneten, ungeteilten Zelle wurden unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (155 mg, 0.400 mmol, 0.200 M) und 1,3-Dimethyltriazoliumiodid (2 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äq) in 2 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von DBU (3 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq), Acetylaceton (30 mg, 0.30 mmol, 1.50 Äq), Chinon **x** (8 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq) und Zimtaldehyd (26 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq) wurden die Elektroden (GC-Anode, Pt-Kathode) eingesetzt und unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur mit der Stromstärke $I = 1.2 \text{ mA}$ (1.1 mAcm^{-2}) und der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ (32162 s, 8.9 h) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms wurde Dibrommethan (39 mg, 0.22 mmol) als interner Standard zugegeben, eine Probe entnommen und die Ausbeute an Produkt **65** sowie der Umsatz von Zimtaldehyd **62** durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5.4.7. Beispiel einer indirekten, galvanostatischen Elektrolyse in geteilter Zelle

Als Beispiel einer indirekten, galvanostatischen Elektrolyse in einer geteilten Zelle wird im Folgenden eine Reaktion unter den Bedingungen von Abbildung 26 (Seite 47) beschrieben:

In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten getrockneten, geteilten Zelle (Diaphragma: Fritte P4) wurden im Kathodenraum Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (232 mg, 0.599 mmol, 0.200 M) und im Anodenraum Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (232 mg, 0.599 mmol, 0.200 M) und 1,3-Dimethyltriazoliumiodid (3 mg, 0.02 mmol, 0.05 Äq) in jeweils 3 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von DBU (5 mg, 0.03 mmol, 0.1 Äq), Acetylaceton (45 mg, 0.45 mmol, 1.50 Äq), Chinon **43** (12 mg, 0.029 mmol, 0.10 Äq) und Zimtaldehyd (40 mg, 0.30 mmol, 1.00 Äq) zum Anodenraum wurden die Elektroden (GC-Anode, Pt-Kathode) eingesetzt und unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur mit der Stromstärke $I = 1.3 \text{ mA}$ (1.4 mAcm^{-2}) und der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ (44532 s, 12.4 h) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms wurde Dibrommethan (50 mg, 0.29 mmol) als interner Standard zugegeben, eine Probe entnommen und die Ausbeute an Produkt **65** sowie der Umsatz von Zimtaldehyd **62** durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5.4.8. Bestimmung von Ausbeute und Umsatz

**65**

$C_{14}H_{14}O_3$
230.26 g/mol

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.37 – 7.23 (m, 3H), 7.17 – 7.11 (m, 2H), 4.14 (dd, $J = 7.0, 1.7$ Hz, 1H), 2.97 (dd, $J = 15.6, 7.1$ Hz, 1H), 2.82 (dd, $J = 15.7, 2.7$ Hz, 1H), 2.42 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 2.11 (s, 3H).

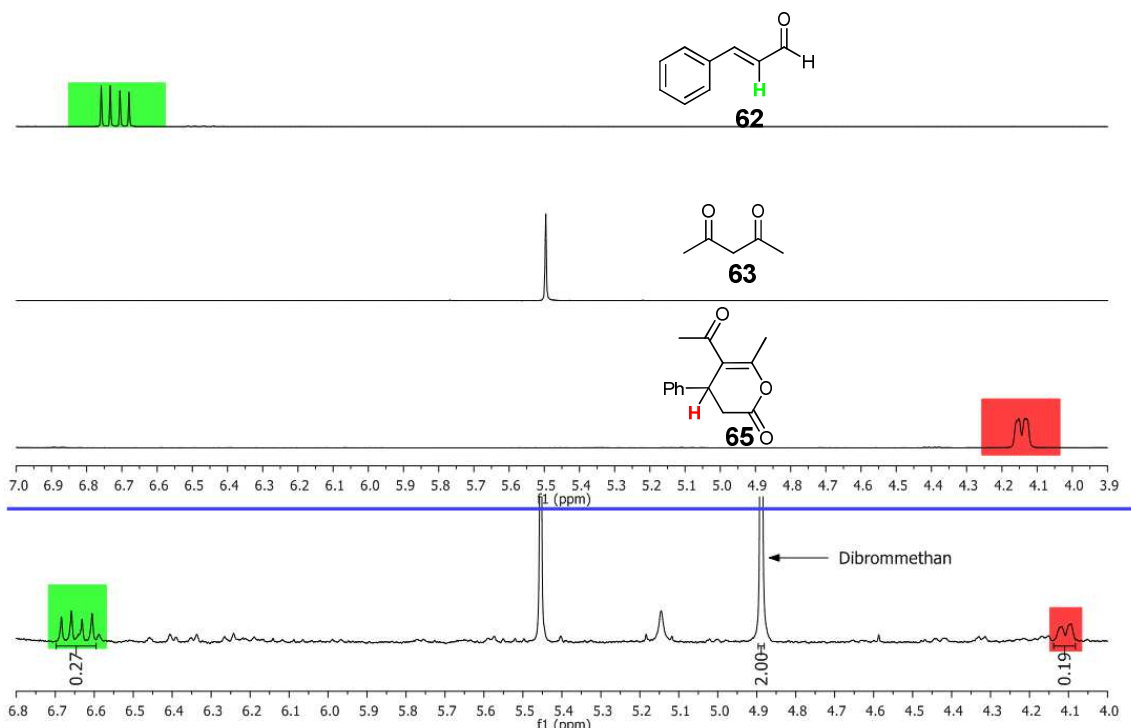


Abbildung 57: Ausschnitte der 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) von Zimtaldehyd **62**, Acetylaceton **63**, 5-Acetyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-pyran-2-on **65** und Rohprodukt (von oben nach unten). Siehe Anhang für vollständige Spektren von Zimtaldehyd **62**, Acetylaceton **63** und 5-Acetyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-pyran-2-on **65**.

Mit 0.2 mmol Dibrommethan als internem Standard und 0.2 mmol Zimtaldehyd als Edukt ergeben 100% Ausbeute ein Integralverhältnis von 2:1 (Standard : Produkt **65**) und 0% Umsatz ein Integralverhältnis von 2:1 (Standard : Zimtaldehyd). Im Beispiel der Reaktion aus Kapitel 5.4.6 und Abbildung 57 wurde nach Korrektur des Wägefehlers eine Ausbeute an **65** von 21% und ein Umsatz von 70% erhalten.

5.5. Anodische Oxidation von THF

5.5.1. Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse

Als Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse wird im Folgenden die Reaktion unter den Bedingungen von Tabelle 11, Eintrag 6 (Seite 54) beschrieben:

In einer ungeteilten Zelle wurde Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (33 mg, 0.10 mmol, 50.00 mM) in 2 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 0.2 ml Essigsäure und Tetrahydrofuran (144 mg, 1.997 mmol, 1.000 Äq) und Einsetzen der Elektroden (Pt-Anode, GC-Kathode) wurde unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur mit der Stromstärke $I = 56 \text{ mA}$ (62.6 mAcm^{-2}) und der Ladung $Q = 9 \text{ F/mol}$ (31013 s, 8.6 h) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms wurde Bromoform (257 mg, 1.017 mmol) als interner Standard zugegeben, eine Probe entnommen und die Ausbeute an Produkt **84** durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5.5.2. Ausbeutebestimmung

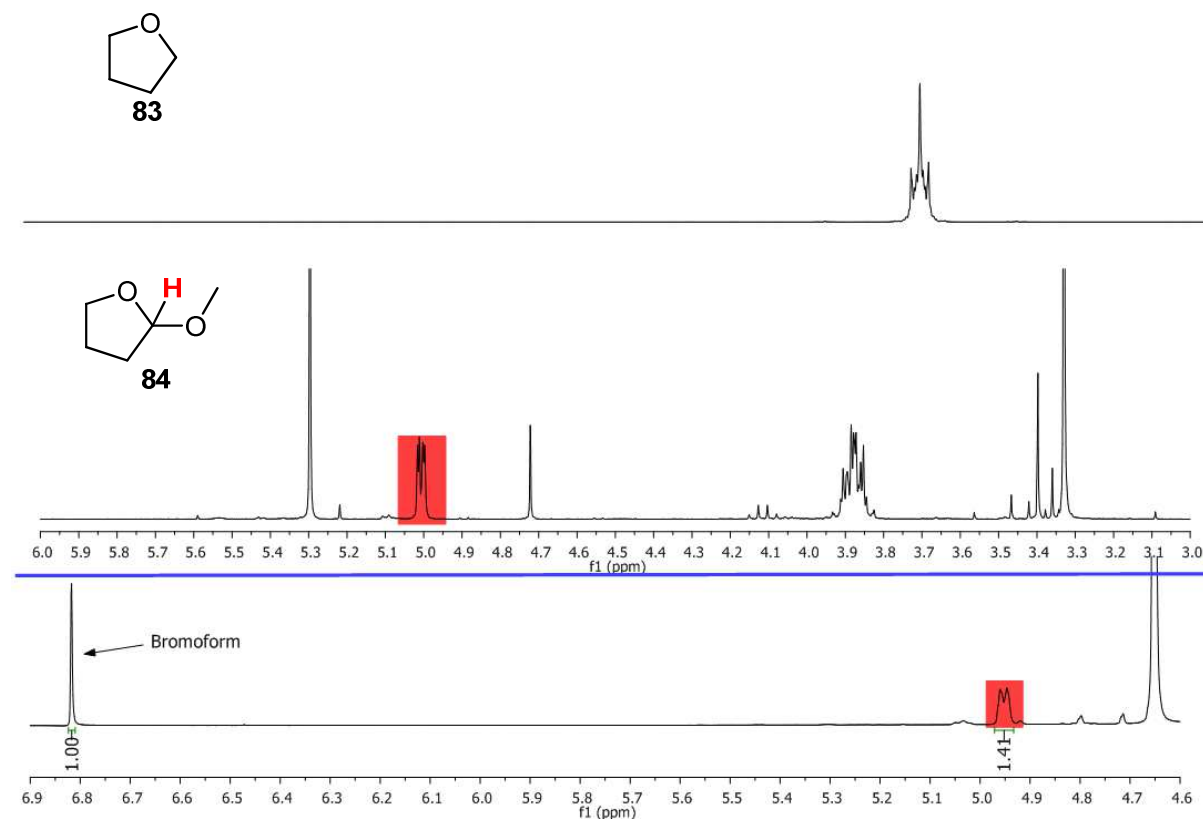
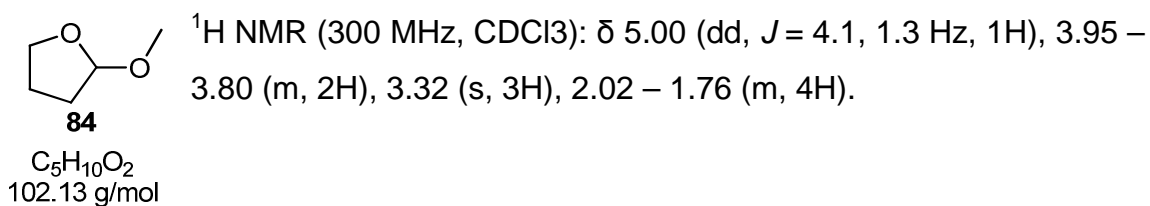


Abbildung 58: Ausschnitte der ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von THF **83**, α-Methoxytetrahydrofuran **84** und Rohprodukt (von oben nach unten). Siehe Anhang für vollständige Spektren von THF **83** und α-Methoxytetrahydrofuran **84**.

Mit 1 mmol Bromoform als internem Standard und 2 mmol Tetrahydrofuran als Edukt ergeben 100% Ausbeute ein Integralverhältnis von 1:2 (Standard : Produkt **84**). Im Beispiel der Reaktion aus Kapitel 5.5.1 und Abbildung 58 wurde nach Korrektur des Wägefehlers eine Ausbeute an **84** von 72% erhalten.

5.6. α -Alkylierung von Aldehyden

5.6.1. Ermittlung der produktiven Stromdichten

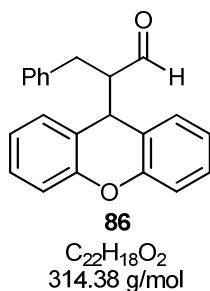
In einer ungeteilten Zelle wurden unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumperchlorat (68 mg, 0.20 mmol, 0.10 M), Xanthen (219 mg, 1.202 mmol, 2.000 Äq) und (2*R*,5*R*)-2-*tert*-Butyl-3-methyl-5-benzyl-4-imidazolidinon (30 mg, 0.12 mmol, 0.20 Äq) in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach Zugabe von Hydrozimtaldehyd (81 mg, 0.60 mmol, 1.00 Äq) und Einsetzen der Elektroden (Pt-Anode, Pt-Kathode) wurde die Messung unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur gestartet.

5.6.2. Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse

Als Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse wird im Folgenden eine Reaktion unter den Bedingungen von Abbildung 32 (Seite 57) beschrieben:

In einer ungeteilten Zelle wurden unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumperchlorat (68 mg, 0.20 mmol, 0.10 M), Xanthen (219 mg, 1.202 mmol, 2.000 Äq) und (2*R*,5*R*)-2-*tert*-Butyl-3-methyl-5-benzyl-4-imidazolidinon (30 mg, 0.12 mmol, 0.20 Äq) in 2 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von Hydrozimtaldehyd (81 mg, 0.60 mmol, 1.00 Äq) und Einsetzen der Elektroden (Pt-Anode, Pt-Kathode) wurde unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur mit der Stromstärke $I = 0.5 \text{ mA}$ (0.6 mAcm^{-2}) und der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ (231565 s, 64.3 h, 2.7 d) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms wurde Dibrommethan (54 mg, 0.31 mmol) als interner Standard zugegeben, eine Probe entnommen und die Ausbeute an Produkt **86** durch ¹H-NMR bestimmt.

5.6.3. Ausbeutebestimmung



1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.66 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.33 – 7.01 (m, 11H), 6.98 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 4.61 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 3.04 – 2.96 (m, 1H), 2.85 – 2.66 (m, 2H).

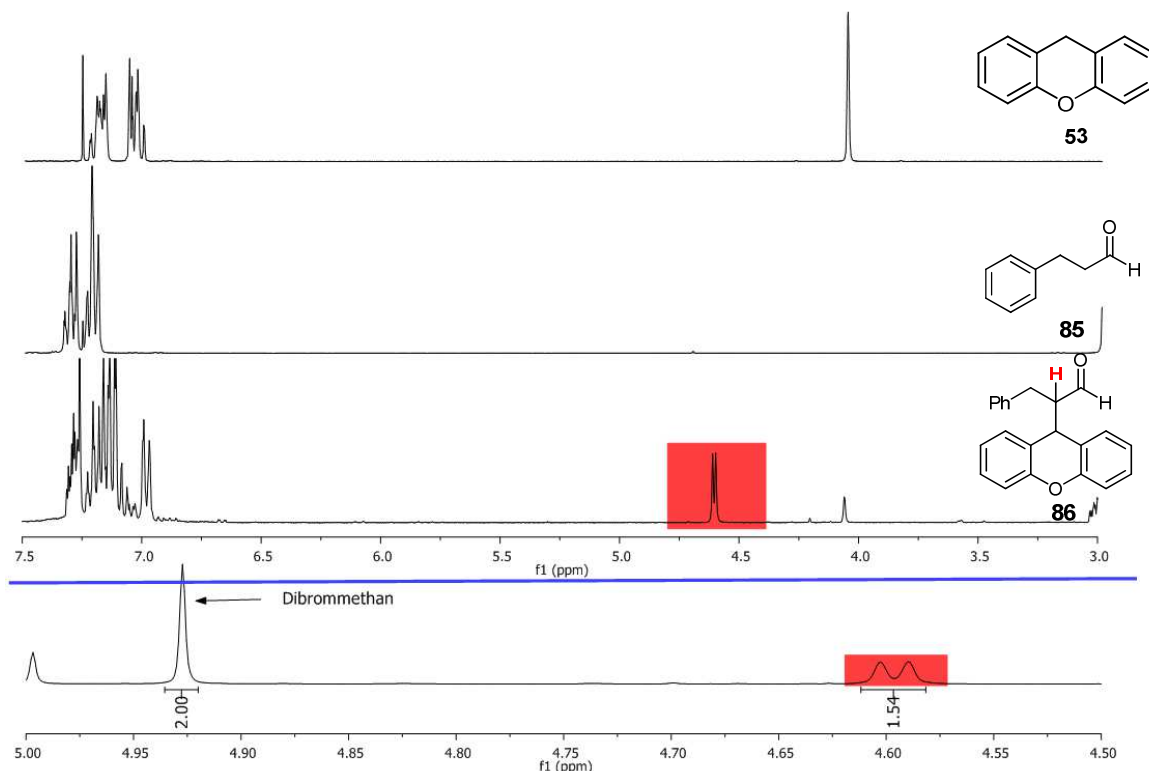
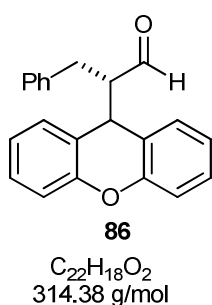


Abbildung 59: Ausschnitte der 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) von Xanthen **53**, Hydrozimaldehyd **85**, 3-Phenyl-2-(9*H*-xanthen-9-yl)propanal **86** und Rohprodukt (von oben nach unten). Siehe Anhang für vollständige Spektren von Xanthen **53**, Hydrozimaldehyd **85** und 3-Phenyl-2-(9*H*-xanthen-9-yl)propanal **86**.

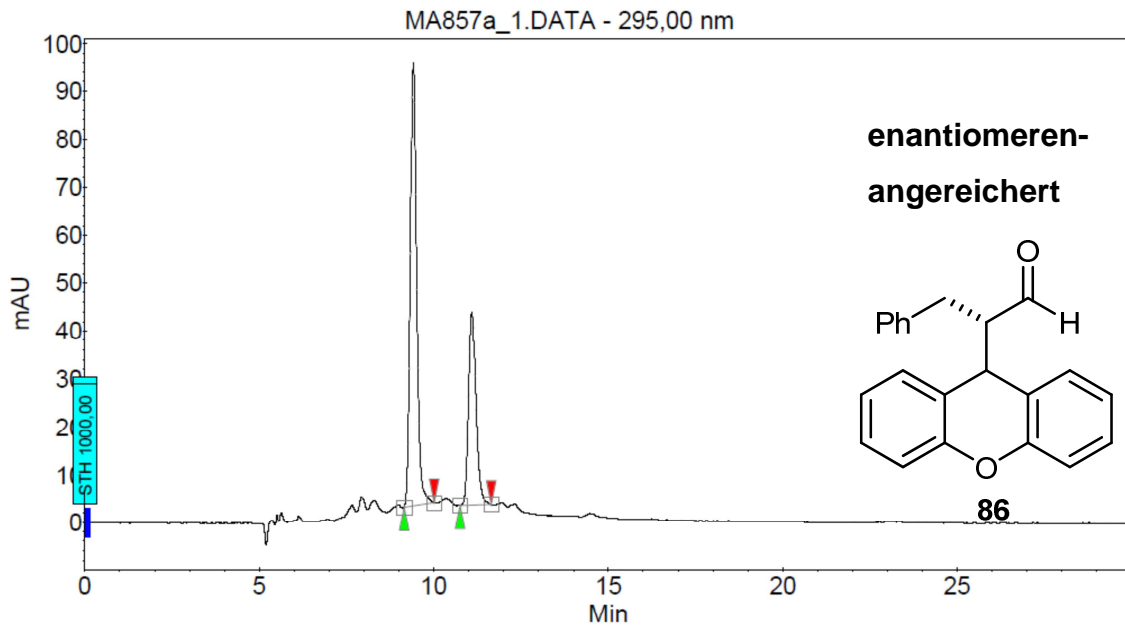
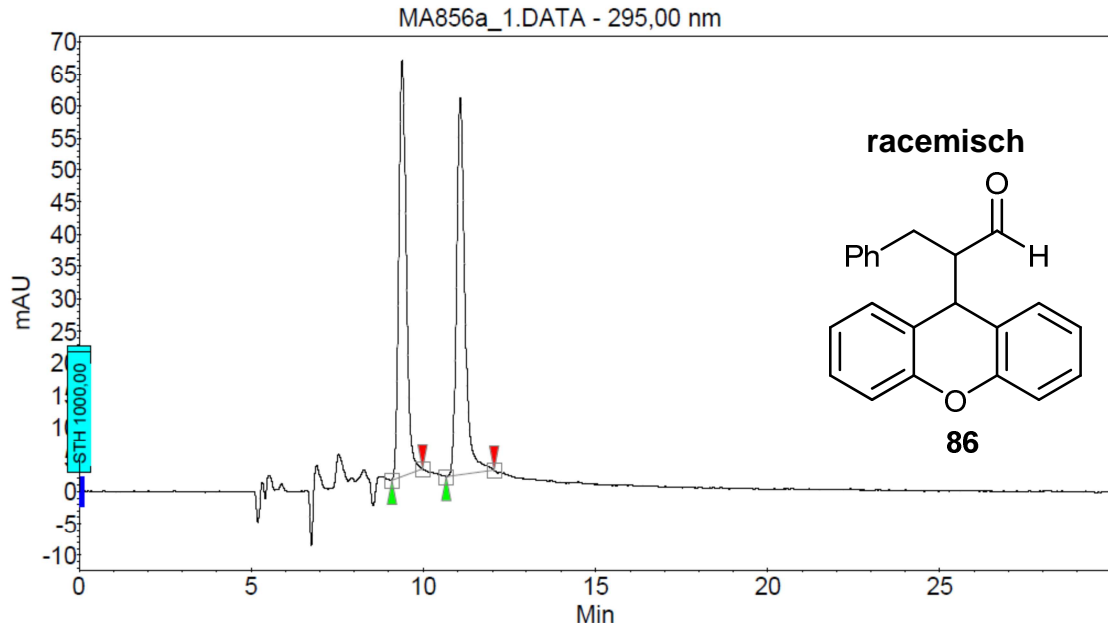
Mit 0.3 mmol Dibrommethan als internem Standard und 0.6 mmol Hydrozimaldehyd als Edukt ergeben 100% Ausbeute ein Integralverhältnis von 2:2 (Standard : Produkt **86**). Im Beispiel der Reaktion aus Kapitel 5.6.2 und Abbildung 59 wurde nach Korrektur des Wägefahlers eine Ausbeute an **86** von 79% erhalten.

5.6.4. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses



In einer ungeteilten Zelle wurden unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumperchlorat (68 mg, 0.20 mmol, 0.10 M), Xanthen (219 mg, 1.202 mmol, 2.000 Äq) und (2*R*,5*R*)-2-*tert*-Butyl-3-methyl-5-benzyl-4-imidazolidinon (30 mg, 0.12 mmol, 0.20 Äq) in 2 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von Hydrozimtaldehyd (81 mg, 0.60 mmol, 1.00 Äq) und Einsetzen der Elektroden (Pt-Anode, Pt-Kathode) wurde die Lösung in einem Eisbad gekühlt und unter kontinuierlichem Rühren bei 0 °C mit der Stromstärke $I = 12 \text{ mA}$ (13.4 mAcm^{-2}) und der Ladung $Q = 2 \text{ F/mol}$ (9649 s, 2.7 h) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms, Entfernung der Elektroden und Quenchen der Reaktion durch Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Flash-Säulenchromatographie auf Kieselgel (Petrolether / Diethylether 20/1) isoliert. Dabei konnte das Produkt **86** nicht quantitativ von Nebenprodukten abgetrennt werden und es wurden 18.9 mg (0.06 mmol, 10%) an **86** erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde durch chirale HPLC bestimmt (32%).

HPLC-Analyse: Phenomenex Lux Cellulose: 70:30 (*n*-Heptan: *i*-PrOH), Flussrate 0.5 ml/min. RT: 9.4 min; RT: 11.1 min, Raumtemperatur, $\lambda = 295 \text{ nm}$.



Peak Results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [mAU]	Area [mAU.Min]	Area % [%]
1	UNKNOWN	9.41	66.17	92.5	19.6	66.171
2	UNKNOWN	11.09	33.83	40.2	10.0	33.829
Total			100.00	132.6	29.7	100.000

5.7. Formale [2 + 2]-Cycloaddition von Anethol

5.7.1. Ermittlung der produktiven Stromdichten

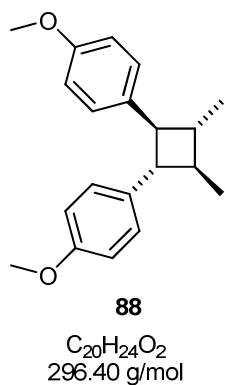
In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten getrockneten, ungeteilten Zelle wurde unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (78 mg, 0.20 mmol, 0.10 M) in 2 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von Anethol (59 mg, 0.40 mmol, 1.00 Äq) wurden die Elektroden (GC-Anode, Pt-Kathode) eingesetzt und die Messung unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur gestartet.

5.7.2. Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse

Als Beispiel einer galvanostatischen Elektrolyse wird im Folgenden eine Reaktion unter den Bedingungen von Abbildung 39 (Seite 67) beschrieben:

In einer durch Heißluftfön im Vakuum bei 650 °C ausgeheizten getrockneten, ungeteilten Zelle wurde unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (620 mg, 1.600 mmol, 0.800 M) in 2 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Anethol (50 mg, 0.34 mmol, 1.00 Äq) wurden die Elektroden (GC-Anode, Pt-Kathode) eingesetzt und unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur mit der Stromstärke $I = 0.3 \text{ mA}$ (0.3 mAcm^{-2}) und der Ladung $Q = 1 \text{ F/mol}$ (109350 s, 30.4 h) elektrolysiert. Nach automatischer Abschaltung des Stroms wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über 5 g Kieselgel filtriert (Eluent: 105 ml Petrolether / Ethylacetat 20 / 1). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde entfernt, der Rückstand in 1 ml CDCl_3 gelöst und Dibrommethan (31 mg, 0.18 mmol) als interner Standard zugegeben. Die Ausbeute an Produkt **88** sowie der Umsatz von Anethol **87** wurden durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

5.7.3. Bestimmung von Ausbeute und Umsatz



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.13 (AA' von AA'BB', J = 8.7 Hz, 4H), 6.83 (BB' von AA'BB', J = 8.7 Hz, 4H), 3.78 (s, 6H), 2.81 (m, 2 H), 1.88 – 1.78 (m, 2 H), 1.20 – 1.16 (m, 6 H),

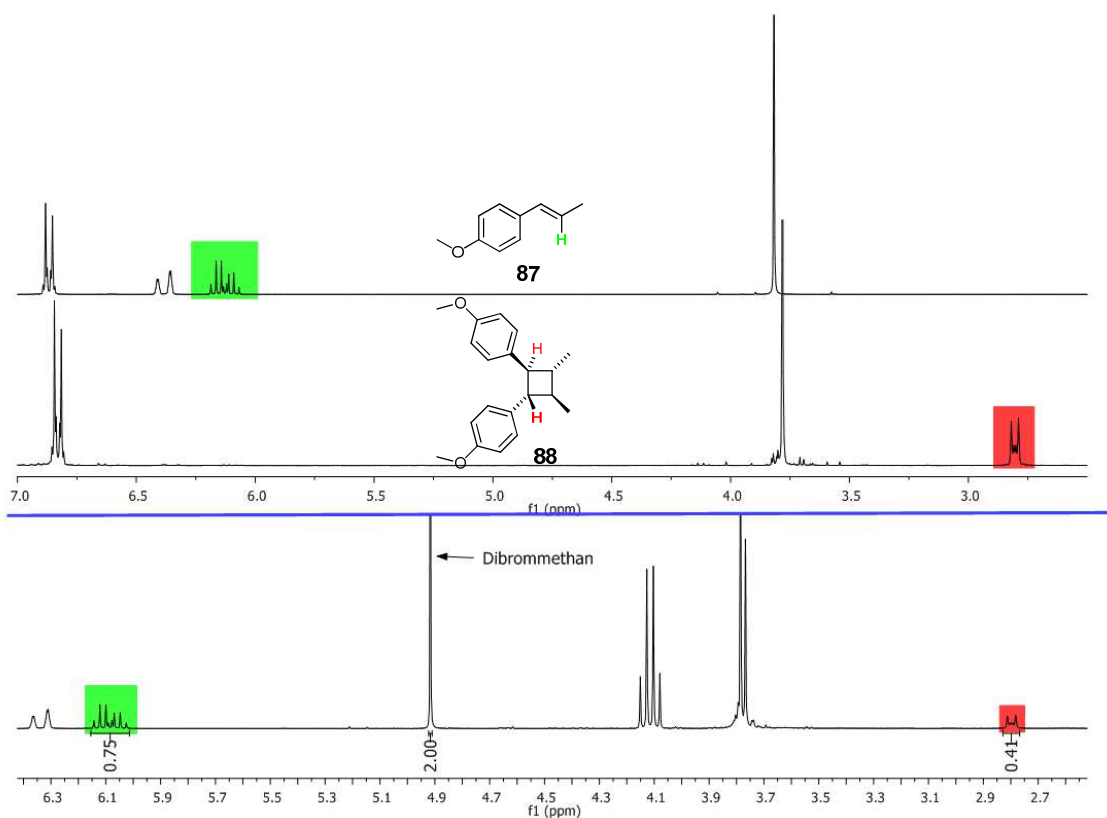


Abbildung 60: Ausschnitte der ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) von *trans*-Anethol **87**, 4,4'-((1S, 2S, 3R, 4R)-3,4-dimethylcyclobutan-1,2-diyl) bis(methoxybenzene) **88** und Rohprodukt. Siehe Anhang für vollständige Spektren von *trans*-Anethol **87** und 4,4'-((1S, 2S, 3R, 4R)-3,4-dimethylcyclobutan-1,2-diyl) bis(methoxybenzene) **88**.

Mit 0.17 mmol Dibrommethan als internem Standard und 0.34 mmol *trans*-Anethol als Edukt ergeben 100% Ausbeute ein Integralverhältnis von 2:2 (Standard : Produkt **88**) und 0% Umsatz ein Integralverhältnis von 2:2 (Standard : *trans*-Anethol **87**). Im Beispiel der Reaktion aus Kapitel 5.7.2 und Abbildung 60 wurde nach Korrektur des Wägefählers eine Ausbeute an **88** von 21% und ein Umsatz von 61% erhalten.

6. Zusammenfassung

6.1. Entwicklung eines Elektrolyseaufbaus und Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten

Im Rahmen dieses Promotionsprojektes wurde eine neue Kombination von Organokatalyse mit Elektrosynthese untersucht und ein Vergleich zwischen Photoredoxchemie und Elektrosynthese durchgeführt. Da publizierte Reaktionen auf diesem Gebiet in elektrochemischen Zellen mit großen Lösungsmittelvolumina (typisch: 15 bis 100 ml) durchgeführt wurden, ist dadurch die generelle Anwendbarkeit für katalytische Prozesse durch die nötigen großen Katalysatormengen oder hohen Verdünnungen stark eingeschränkt. Daher sollte zunächst ein geeignetes System entwickelt werden.

Damit in dem entwickelten Elektrolyseaufbau Reaktionen reproduzierbar durchgeführt werden können, war die Kontrolle der Elektrodenflächen von entscheidender Bedeutung. Um diese zu erreichen, wurden die Elektroden teilweise isoliert, die freie Fläche bestimmt und die Elektroden soweit in die Reaktionslösung eingetaucht, dass sich der Lösungsmittelpegel innerhalb der isolierten Fläche befand. Zu Beginn der Arbeiten wurde bei der Isolierung eine bekannte Fläche erhalten, die bei verschiedenen Elektroden aber nicht gleich war. In einer Weiterentwicklung wurden die Elektroden mit Hilfe eines Templats isoliert, wodurch identische Flächen generiert wurden.

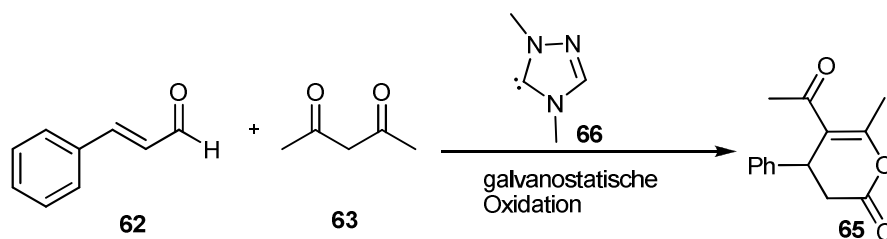
Zur Justierung der Eintauchtiefe und zur Kontrolle des Abstands zwischen den Elektroden wurden diese in eine Halterung eingespannt. Um bei der Reinigung die Entfernung der Elektroden aus dieser zu vermeiden, wurde eine schnelle, elektrochemische Reinigungsmethode entwickelt.

Mit diesen Elektroden konnten gezielt galvanostatische Elektrolysen bei definierten Stromdichten durchgeführt werden. Für solche Reaktionen wurde die Stromdichte als entscheidendes Kriterium für die Durchführbarkeit identifiziert. Die Kontrolle der Stromdichte hat für galvanostatische Elektrolysen die gleiche Bedeutung wie die Kontrolle des Potentials in potentiostatischen Elektrolysen. Es wurde eine einfache Methode entwickelt, die eine schnelle Ermittlung der produktiven Stromdichten ermöglicht. Hierfür wird die Spannung

zwischen den Elektroden bei verschiedenen Stromdichten gemessen und der produktive Bereich aus dem Verlauf der Messkurve (Regionen mit konstanter Steigung, Plateaus) ermittelt.

6.2. Kombination von Organokatalyse mit Elektrosynthese

Mit Hilfe dieser Methode wurden die produktiven Stromdichten einer elektrosynthetischen Variante der NHC-katalysierten Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde gefunden (Schema 1). Die Ausbeuten lagen bei diesen Elektrolysen bei ca. 10% mit Umsätzen von etwa 80%.



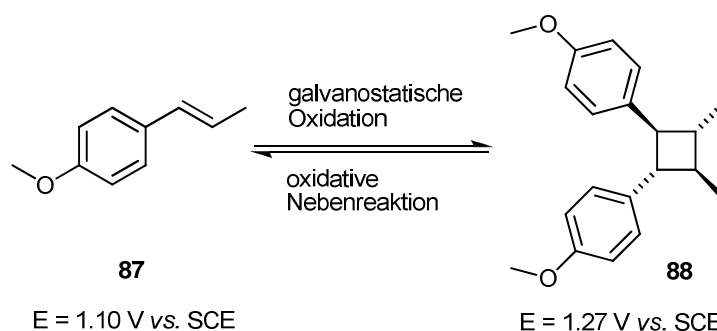
Schema 1: NHC-katalysierte Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde.

Um die Reaktion zu optimieren, wurden der Einfluss des Elektrodenmaterials, des Leitsalzes, der Temperatur, die Verwendung einer geteilten Zelle sowie anderer Carbenkatalysatoren und eine voltostatische anstelle einer galvanostatischen Reaktionsführung getestet, wobei keine Verbesserung der Ausbeute erzielt wurde. Der Wechsel von direkter auf indirekte Elektrolyse mit einem Chinon als Mediator brachte eine Verdopplung der Ausbeute bei ähnlichem Umsatz. Die Verwendung einer geteilten Zelle und die Erhöhung der Ladung führten auch bei der indirekten Elektrolyse zu keiner weiteren Verbesserung. Jedoch konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Leitsalzkonzentration die Spannung kontrolliert und somit die Reaktion beeinflusst werden kann.

6.3. Vergleich zwischen Photoredoxchemie und Elektrosynthese

Da sich die NHC-katalysierte Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde nicht weiter verbessern lies, sollte der Einfluss der Spannung näher untersucht werden. Hierfür waren Elektroden nötig, die *exakt* die gleiche Fläche aufweisen, wofür das Templat zur Isolierung entwickelt wurde. Durch die bekannte anodische Oxidation von THF **83** in Methanol wurde gezeigt, dass die weiterentwickelten Elektroden tatsächlich identisch sind und die bekannte α -Alkylierung von Aldehyden zeigte, dass der Aufbau zur Durchführung achiraler organokatalytischer Elektrosynthesen geeignet ist.

Der Vergleich zwischen Photoredoxkatalyse mit Elektrosynthese erfolgte anhand der formalen [2+2]-Cycloaddition von Anethol **87**, wobei die selektive Oxidation von Anethol **87** gegenüber der des Cycloadditionsprodukts **88** durch Kontrolle der Spannung erzielt werden sollte. Diese Reaktion erbrachte mit optimierten Konzentrationen für Anethol **87** und Leitsalz bei Variation der Stromdichte Ausbeuten von ca. 20% bei hohem Anteil an Polymerisation von Anethol **87**.



Schema 2: Formale [2+2]-Cycloaddition von Anethol **87** und Oxidationspotentiale E von Edukt **87** und Produkt **88**.

Da sich die Reaktion durch Variation der Temperatur, des Elektrodenmaterials und der Ladung nicht verbessern lies, muss festgestellt werden, dass unter den untersuchten Bedingungen die elektrosynthetische Variante nicht die Ergebnisse der photoredoxchemischen Umsetzung erbringen kann.

6.4. Fazit

Abschließend kann festgehalten werden, dass der entwickelte Elektrolyseaufbau und die Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten einen guten Startpunkt für die Untersuchung weiterer kombinierter organokatalytischer und elektrosynthetischer Reaktionen darstellen. Für die Evaluierung derartiger Reaktionen ist eine Vergrößerung der Elektrodenfläche, z.B. durch netzartige Elektroden, im gegebenen Zellvolumen, d.h. ohne Vergrößerung der Lösungsmittelmenge sicherlich hilfreich, um Elektrolysen bei niedrigen Stromdichten mit akzeptabler Elektrolysezeit durchführen zu können.

7. Lebenslauf

Zur Person

Dipl. Chem. Manuel Achatz
Am Kreuzberg 16
39175 Gerwisch
E-Mail: Manuel_Achatz@gmx.de
Tel. (mobil): 0179 9186 426
geboren am 01.12.1983
in Haag i. OB
ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

09/1990 bis 09/1994	Grund- und Teilhauptschule Kraiburg a. Inn
09/1994 bis 06/2005	Gymnasium Gars a. Inn
03/2002 bis 09/2003	Unterbrechung der Schullaufbahn wegen Erkrankung
24.06.2005	Abitur (Notendurchschnitt: 1,7)
10/2005 bis 06/2011	Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Chemiestudium)
07.02.2008	Vordiplom (Gesamtnote 1,6)
22.07.2010	Diplomprüfung
09/2010 bis 03/2011	Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Helmchen

28.03.2011	Diplom (Gesamtnote 1,4); Auszeichnung der „Dr. Otto Hofmann Stiftung“
seit 07/2011	Promotion (Universität Regensburg, AK Prof. Dr. K. Zeitler); Stipendium beim „Elitenetzwerk Bayern“; Mitglied im „GRK1626 Chemische Photokatalyse“
seit 01.09.2014	Regulatory Affairs Manager bei Salutas Pharma GmbH
Wehrdienst	ausgemustert

Thema der Diplomarbeit

Stereoselektive Synthese eines *anti*-substituierten Lactams *via* Iridium-
katalysierte allylische Aminierung

Publikationen

Martin Gärtner, Mascha Jäkel, Manuel Achatz, Christoph Sonnenschein, Olena
Tverskoy, Günter Helmchen, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 2810-2813. (Diplomarbeit)

Weiterbildung

Teilnahme an folgenden Softskillseminaren:

04. bis 07.10.2012	Persönlichkeitstraining für Führungsnachwuchskräfte
15. bis 16.11.2012	Creative Thinking
03. bis 06.10.2013	Erfolgreich führen und motivieren
12. bis 13.04.2014	Grundlagen der BWL
12. bis 13.07.2014	Professionelle Führung

8. Danksagung

Ich danke v.a. meiner Betreuerin Prof. Dr. Kirsten Zeitler nicht nur für die Betreuung während der Promotion, sondern auch für ihren Einsatz beim Wechsel meines anfänglichen Themas, um meinen Einschränkungen Rechnung zu tragen.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die tolle Atmosphäre und die fruchtbaren Diskussionen. In diesem Zusammenhang geht ein besonderer Dank an Dr. Matthias Neumann und Dr. Christopher Rose für die Unterstützung in der Anfangsphase. Ein riesengroßes Dankeschön auch an Johannes Franz und Thomas Broja dafür, dass ihr euch immer Zeit genommen habt, um mir am Telefon weiterzuhelfen und so die Distanz zwischen Leipzig und Regensburg zu verringern. An Thomas zudem ein Dankeschön für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Matsysik für die Hilfe bei der Entwicklung der Methode zur Ermittlung der produktiven Stromdichten. Diese hat meine Arbeit enorm erleichtert.

Mein besonderer Dank gilt *allen* Mitarbeitern der Werkstätten der Fakultät für die herausragende Unterstützung bei der Entwicklung des Elektrolyseaufbaus und die Geduld mit meiner technischen Unerfahrenheit. Insbesondere danke ich Peter Fuchs und Andreas Gruber aus der Elektronikwerkstatt für die vielen elektrotechnischen Diskussionen. Diese haben mir geholfen, ein Verständnis für die Vorgänge zu gewinnen.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) und dem Graduierten Kolleg 1626 – Chemische Photokatalyse danke ich für die finanzielle Unterstützung und die Seminartage. Dem Elitenetzwerk Bayern danke ich für die Vergabe des Stipendiums und für die Softskillseminare.

Ich danke allen Mitarbeitern der zentralen Analytik und allen weiteren Mitgliedern des Instituts, die zum Gelingen dieser Promotion beigetragen haben.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner ganzen Familie und v.a. bei meinen Eltern für den Rückhalt, auf den ich stets bauen kann. Ebenso bedanke ich mich bei allen Physio- und Ergotherapeuten, beim Schützenverein Polzhausen und beim Burschenverein Nittendorf dafür, dass ihr mir die Zeit in Regensburg so lebenswert gemacht habt.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Für eine Auswahl an Übersichtsartikeln siehe: a) H. J. Schäfer, *C. R. Chim.* **2011**, *14*, 745-765; b) M. O. Simon, C. J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1415-1427; c) T. Deligeorgiev, N. Gadjev, A. Vasilev, S. Kaloyanova, J. J. Vaquero, J. Alvarez-Builla, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2010**, *7*, 44-53.
- [2] Für eine Auswahl an Übersichtsartikeln siehe: a) J. Yang, H. S. Shin, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5979-5985; b) Y. Li, M. H. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3771-3782; c) S. Oliver, P. A. Evans, *Synthesis* **2013**, *45*, 3179-3198; d) J. R. Webb, S. A. Burgess, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16646-16665; e) I. Dragutan, V. Dragutan, A. Demonceau, L. Delaude, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 2678-2720.
- [3] Für eine Auswahl an Übersichtsartikeln siehe: a) K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785-9789; b) J. Hu, J. Wang, T. H. Nguyen, N. Zheng, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977-2001; c) T. Koike, M. Akita, *Synlett* **2013**, *24*, 2492-2505; d) D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 355-360; e) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363; f) M. Reckenthäler, A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727-2744; g) J. Xie, H. M. Jin, P. Xu, C. J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 36-48.
- [4] Für eine Auswahl an Übersichtsartikeln siehe: a) Y. B. Dudkina, M. N. Khrizanforov, T. V. Gryaznova, Y. H. Budnikova, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 301-305; b) Y. H. Budnikova, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*, 111-139; c) J. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265-2299; d) A. Jutand, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2300-2347; e) K. D. Moeller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9527-9554; f) H. J. Schäfer, M. Harenbrock, E. Klocke, M. Plate, A. Weiper-Idelmann, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 2047-2057.
- [5] A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer, Berlin Heidelberg, **2012**.
- [6] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [7] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2004**.
- [8] J. B. Sperry, D. L. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 605-621.
- [9] B. H. Nguyen, A. Redden, K. D. Moeller, *Green Chem.* **2014**, *16*, 69-72.
- [10] a) R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492-2521; b) E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 683-701.
- [11] N. Z. Burns, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2854-2867.
- [12] M. Nielsen, D. Worgull, T. Zweifel, B. Gschwend, S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 632-649.
- [13] a) G. Cecere, C. M. König, J. L. Alleva, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11521-11524; b) D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875-10877; c) M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951-954; d) D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77-80; e) H. W. Shih, M. N. Vander Wal, R. L. Grange, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13600-13603.

- [14] a) M. Amatore, T. D. Beeson, S. P. Brown, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5121-5124; b) K. Fidaly, C. Ceballos, A. Falguières, M. S. I. Veitia, A. Guy, C. Ferroud, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1293-1297; c) H. Kim, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 398-399; d) H. Y. Jang, J. B. Hong, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7004-7005; e) T. H. Graham, C. M. Jones, N. T. Jui, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16494-16495.
- [15] a) F. R. Petronijevic, M. Nappi, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18323-18326; b) M. T. Pirnot, D. A. Rankic, D. B. C. Martin, D. W. C. MacMillan, *Science* **2013**, *339*, 1593-1596; c) J. A. Terrett, M. D. Clift, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6858-6861.
- [16] a) Y. Hayashi, T. Itoh, H. Ishikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3920-3924; b) S. L. Zhang, H. X. Xie, J. Zhu, H. Li, X. S. Zhang, J. Li, W. Wang, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 1214-1221.
- [17] Y. Huang, A. M. Walji, C. H. Larsen, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15051-15053.
- [18] a) M. Rueping, J. Dufour, M. S. Maji, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3406-3408; b) M. Rueping, H. Sundén, E. Sugiono, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3649-3653.
- [19] J. Xiao, *Chemcatchem* **2012**, *4*, 612-615.
- [20] M. Cherevatskaya, M. Neumann, S. Földner, C. Harlander, S. Kümmel, S. Dankesreiter, A. Pfitzner, K. Zeitler, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4062-4066.
- [21] H. Xie, S. Zhang, H. Li, X. Zhang, S. Zhao, Z. Xu, X. Song, X. Yu, W. Wang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2230-2234.
- [22] J. Zhu, J. Liu, R. Ma, H. Xie, J. Li, H. Jiang, W. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1229-1232.
- [23] M. Rueping, H. Sundén, L. Hubener, E. Sugiono, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2201-2203.
- [24] Für eine Auswahl an Übersichtsartikeln siehe: a) S. J. Ryan, L. Candish, D. W. Lupton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4906-4917; b) J. Douglas, G. Churchill, A. D. Smith, *Synthesis* **2012**, *44*, 2295-2309; c) H. U. Vora, P. Wheeler, T. Rovis, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1617-1639; d) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511-3522.
- [25] a) C. A. Rose, K. Zeitler, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4552-4555; b) K. Zeitler, C. A. Rose, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1759-1762; c) S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1190-1191; d) J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8727-8730; e) B. Maji, S. Vedachalan, X. Ge, S. Cai, X. W. Liu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3016-3023; f) E. G. Delany, C. L. Fagan, S. Gundala, A. Mari, T. Broja, K. Zeitler, S. J. Connon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6510-6512; g) E. G. Delany, C. L. Fagan, S. Gundala, K. Zeitler, S. J. Connon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6513-6515; h) B. E. Maki, K. A. Scheidt, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4331-4334; i) B. E. Maki, A. Chan, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3102-3109; j) C. Noonan, L. Baragwanath, S. J. Connon, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4003-4006; k) S. De Sarkar, A. Studer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1992-1995.
- [26] a) A. Biswas, S. De Sarkar, R. Fröhlich, A. Studer, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4966-4969; b) J. Mo, L. Shen, Y. R. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8588-8591.
- [27] J. Mo, R. Yang, X. Chen, B. Tiwari, Y. R. Chi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 50-53.

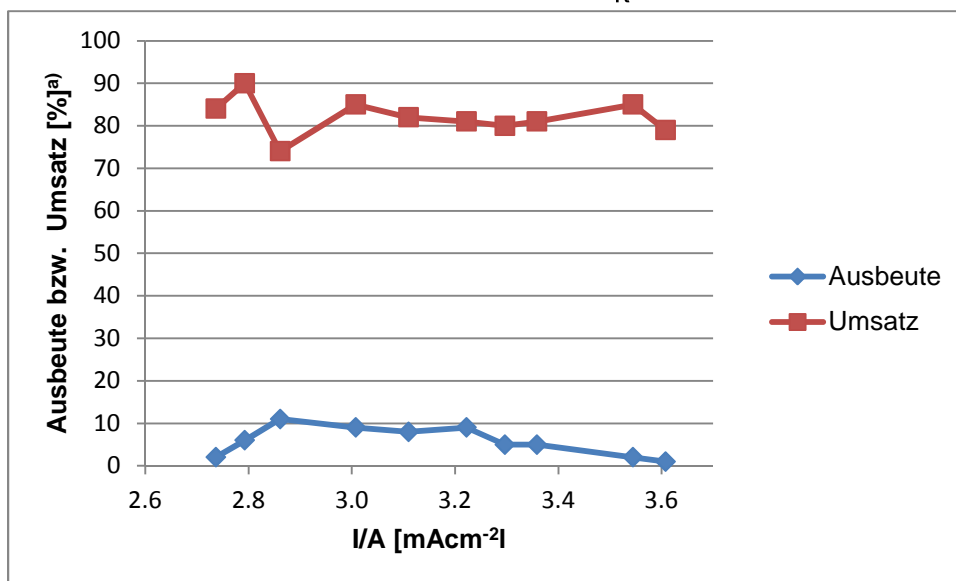
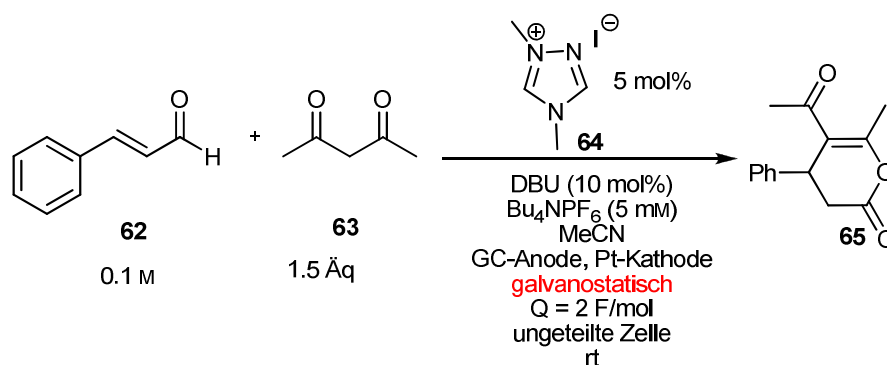
- [28] X. Zhao, K. E. Ruhl, T. Rovis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12330-12333.
- [29] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7506-7510.
- [30] D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094-8097.
- [31] Für ein Beispiel für die kathodische Erzeugung der NHC-Katalysatoren siehe: M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini, A. Inesi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4121-4123.
- [32] K. L. Jensen, P. T. Franke, L. T. Nielsen, K. Daasbjerg, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 129-133.
- [33] N. N. Bui, X. H. Ho, S. I. Mho, H. Y. Jang, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5309-5312.
- [34] X. H. Ho, S. I. Mho, H. Kang, H. Y. Jang, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4436-4441.
- [35] a) E. E. Finney, K. A. Ogawa, A. J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12374-12377; b) K. A. Ogawa, A. J. Boydston, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1928-1931.
- [36] Die untere Zeichnung der Abbildung wurde von der feinmechanischen Werkstatt der Universität Regensburg erstellt und zur Verfügung gestellt.
- [37] Hersteller / Lieferant: Plasti Dip[®] Deutschland GmbH, Dalbergstraße 18, 63739 Aschaffenburg.
- [38] S. De Sarkar, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9266-9269.
- [39] Prof. Dr. Frank-Michael Matysik, persönliche Mitteilung, Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg.
- [40] Für ein Beispiel für die Verwendung des Begriffs voltostatisch siehe: P. Stefanov, D. Stoychev, A. Aleksandrova, D. Nicolova, G. Atanasova, T. Marinova, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *235*, 80-85.
- [41] Die hier vorgestellten Untersuchungen zu voltostatischen Elektrolysen waren Gegenstand folgender Bachelorarbeiten: a) K. Rothermel, *Bachelorarbeit*, Universität Regensburg, **2013**; b) J. Schiller, *Bachelorarbeit*, Universität Regensburg, **2013**.
- [42] S. Torii, A. L. Dhimane, Y. Araki, T. Inokuchi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2105-2108.
- [43] D. A. Frey, N. Wu, K. D. Moeller, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8317-8320.
- [44] D. G. New, Z. Tesfai, K. D. Moeller, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1578-1598.
- [45] T. Shono, Y. Matsumura, O. Onomura, Y. Yamada, *Synthesis* **1987**, 1099-1100.
- [46] J. F. Fauvarque, Y. De Zelicourt, C. Amatore, A. Jutand, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 338-340.
- [47] M. A. Ischay, M. S. Ament, T. P. Yoon, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2807-2811.
- [48] N. J. Saettel, J. Oxgaard, O. Wiest, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1429-1439.
- [49] C. Demaille, A. J. Bard, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 842-848 und Referenzen darin.
- [50] J. Mlcoch, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1081-1084.
- [51] A. Krasovskiy, A. Tishkov, V. del Amo, H. Mayr, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5010-5014.
- [52] Abbildung erstellt von A. Stark, Elektronikwerkstatt, Universität Regensburg.

10. Anhang

10.1. Exakte Werte der Abbildungen

10.1.1. NHC-katalysierte Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde

Werte aus Abbildung 19, Seite 32:

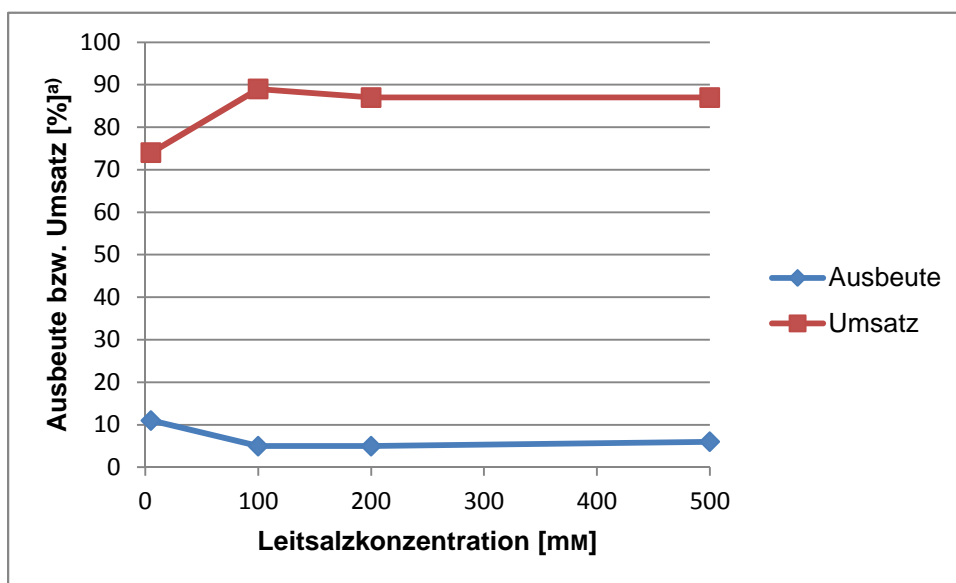
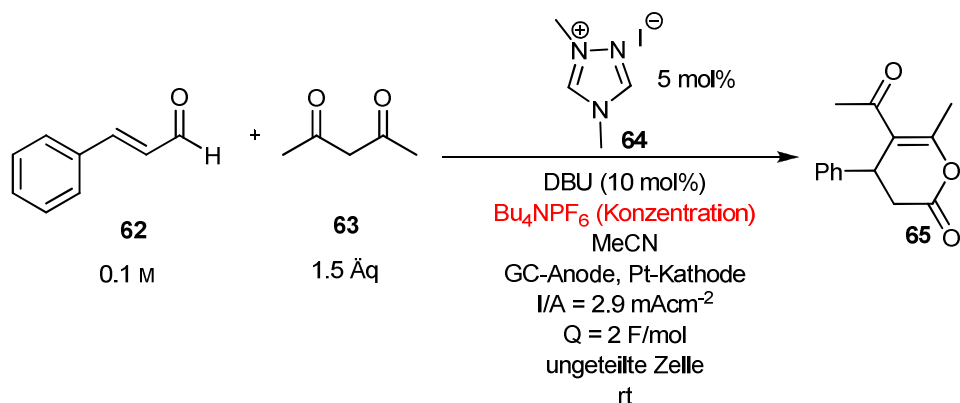


Eintrag	I/A [mAcm ⁻²]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	2.7	2	84	4.9
2	2.8	6	90	4.1
3	2.9	11	74	4.7
4	3.0	9	85	3.8
5	3.1	8	82	4.3
6	3.2	9	81	3.6

7	3.3	5	80	4.0
8	3.4	5	81	4.0
9	3.5	2	85	3.2
10	3.6	1	79	3.7

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

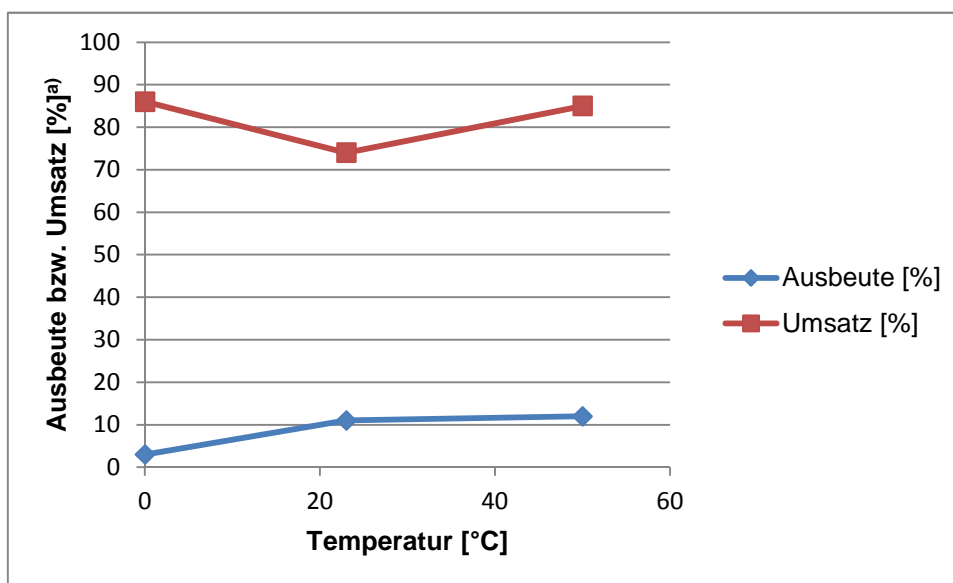
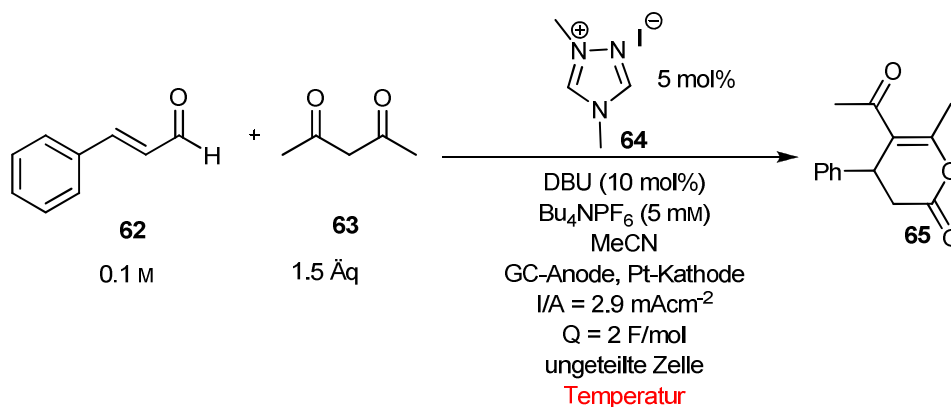
Werte aus Abbildung 21, Seite 36:



Eintrag	Leitsalzkonzentration [mM]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	5	11	74	4.7
2	100	5	89	3.6
3	200	5	87	3.8
4	500	6	87	3.6

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

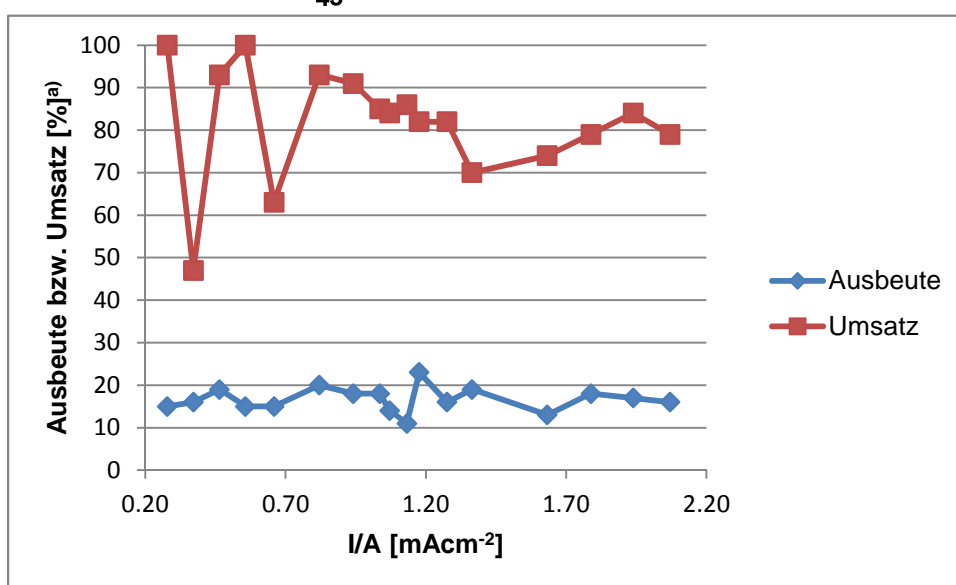
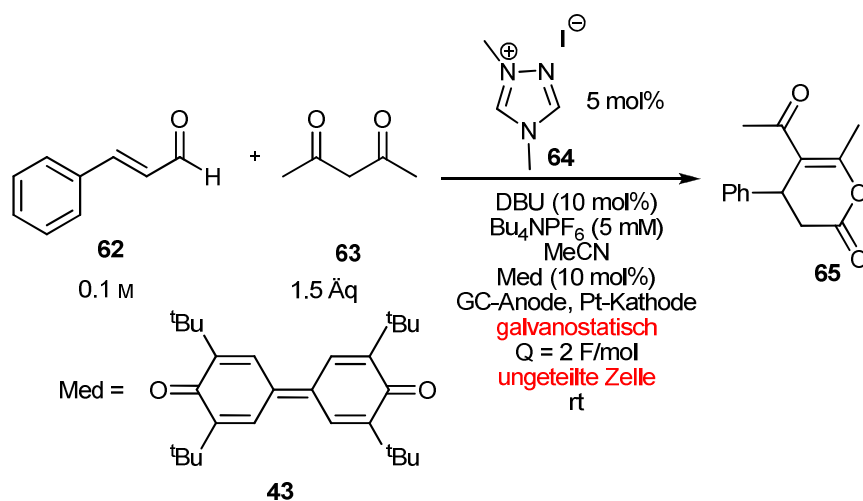
Werte aus Abbildung 22, Seite 37:



Eintrag	Temperatur [°C]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	0	3	86	3.8
2	23	11	74	4.7
3	50	12	85	3.5

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

Werte aus Abbildung 25, Seite 46:

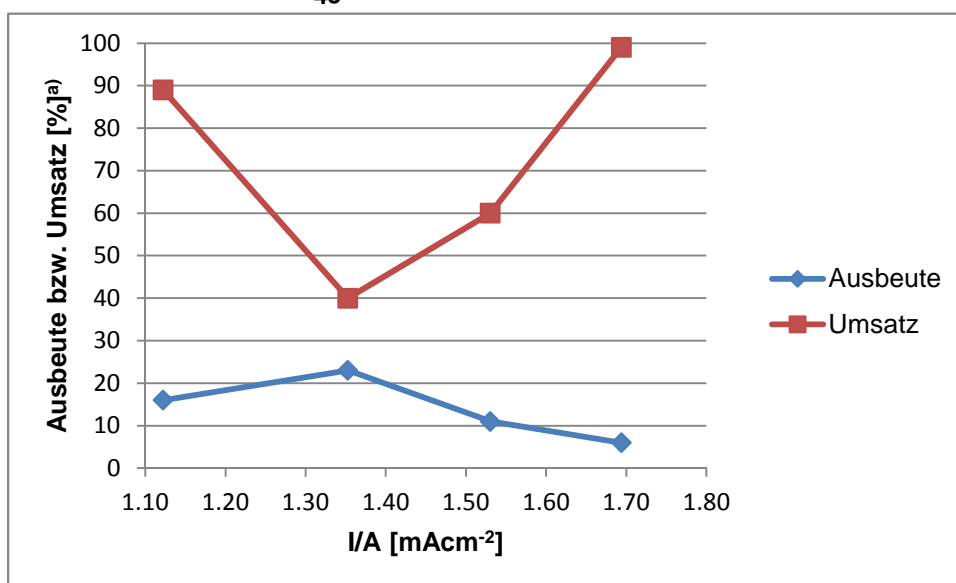
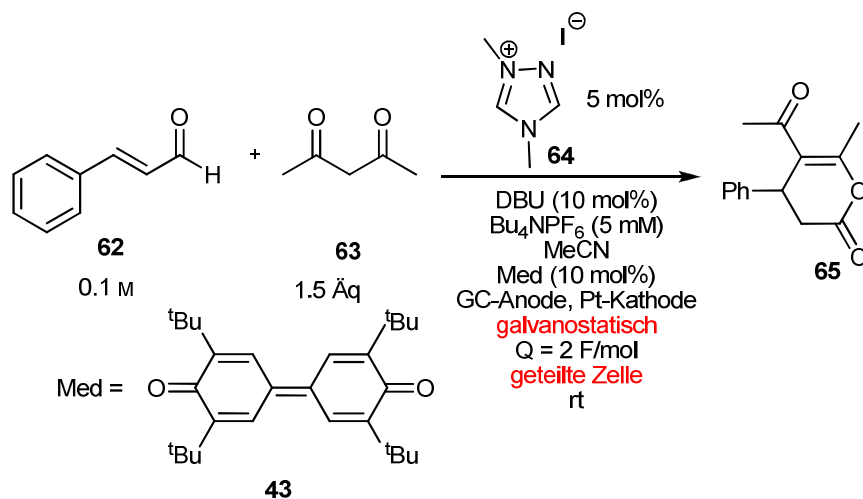


Eintrag	I/A [mAcm ⁻²]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	0.28	15	100	35.7
2	0.37	16	47	26.8
3	0.46	19	93	21.4
4	0.56	15	100	17.9
5	0.66	15	63	15.3
6	0.82	20	93	13.4
7	0.94	18	91	10.7
8	1.04	18	85	9.7
9	1.07	14	84	10.2
10	1.13	11	86	9.7
11	1.18	23	82	8.6

12	1.28	16	82	8.6
13	1.36	19	70	7.4
14	1.63	13	74	6.7
15	1.79	18	79	5.6
16	1.94	17	84	5.6
17	2.07	16	79	4.9

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

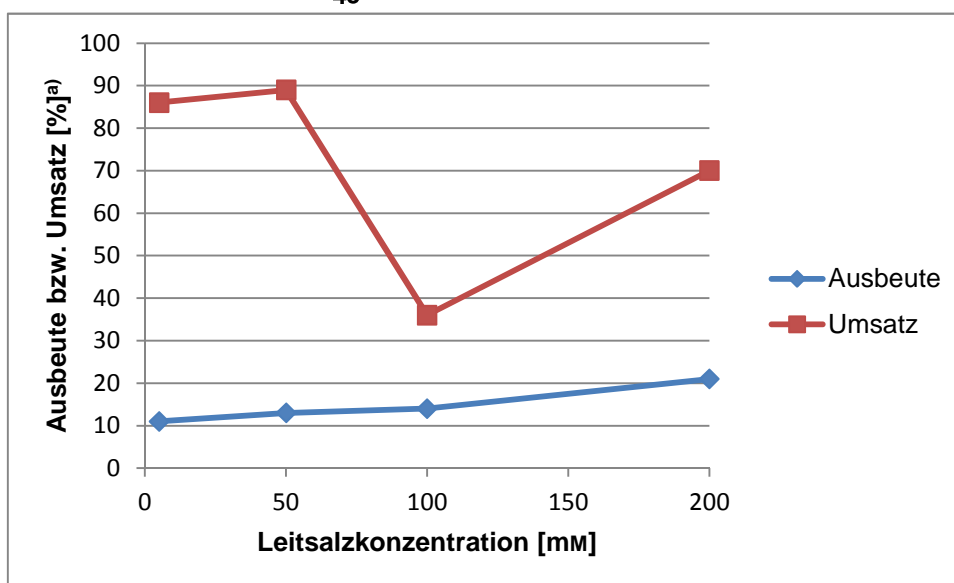
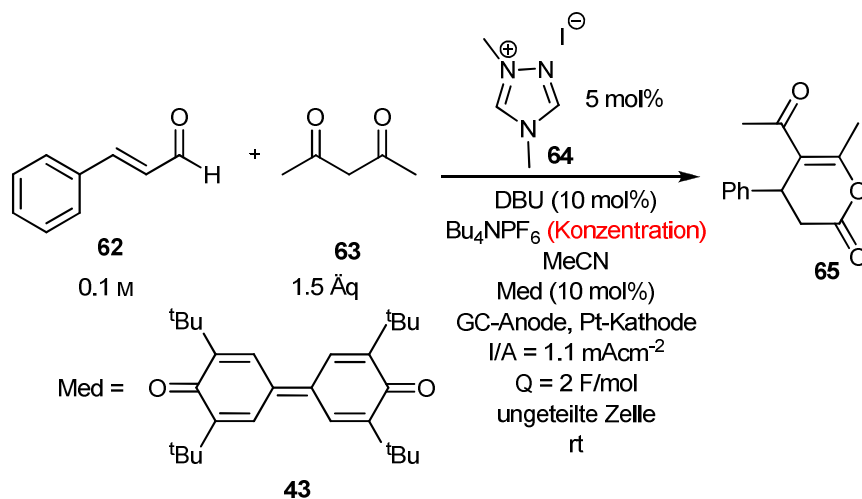
Werte aus Abbildung 26, Seite 47:



Eintrag	I/A [mAcm ⁻²]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	1.1	16	89	14.6
2	1.4	23	40	12.4
3	1.5	11	60	10.7
4	1.7	6	99	8.9

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

Werte aus Abbildung 28, Seite 50:

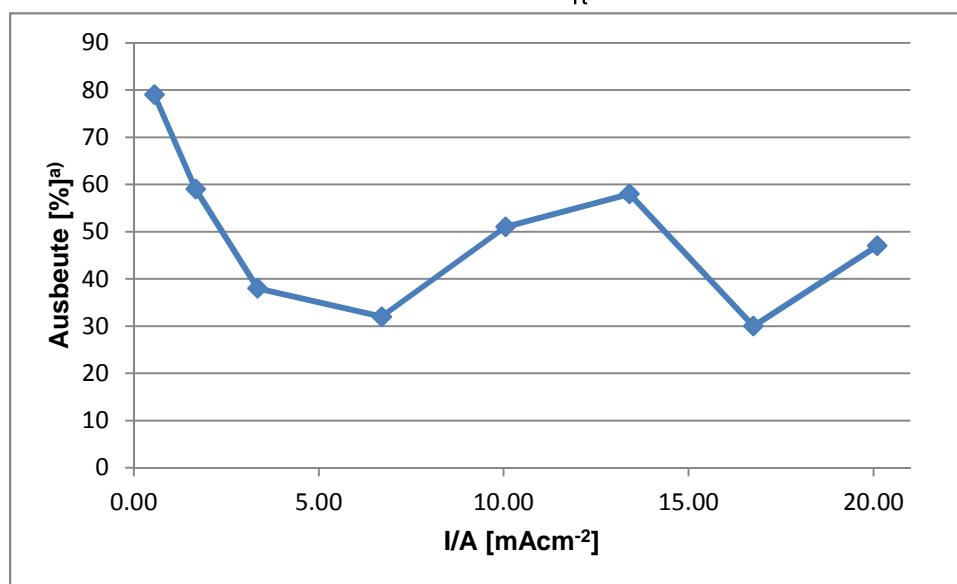
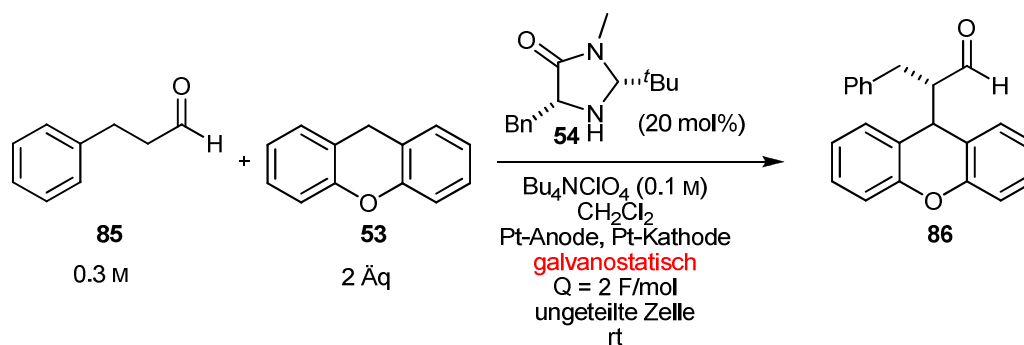


Eintrag	Leitsalzkonzentration [mM]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	5	11	86	9.7
2	50	13	89	9.7
3	100	14	36	8.9
4	200	21	70	8.9

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

10.1.2. α -Alkylierung von Aldehyden

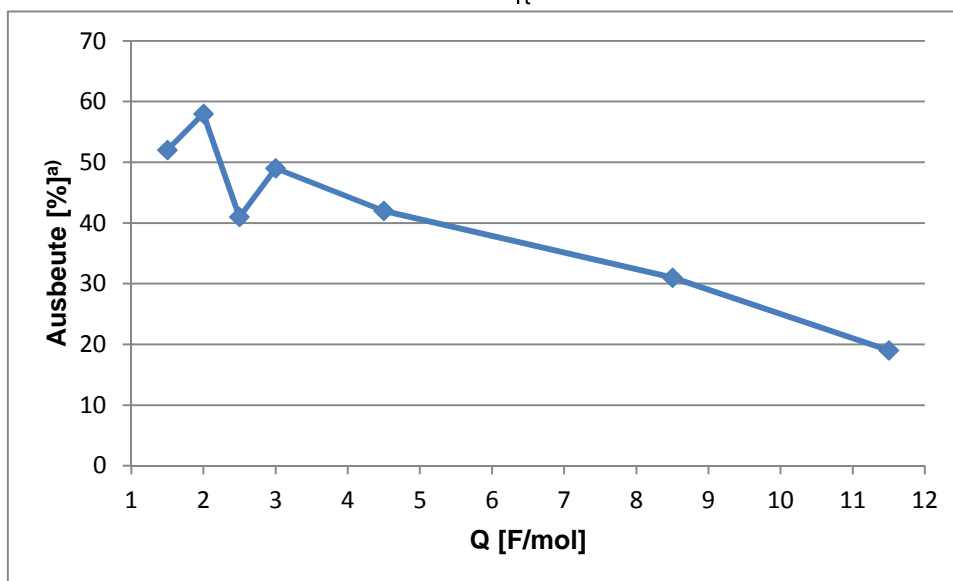
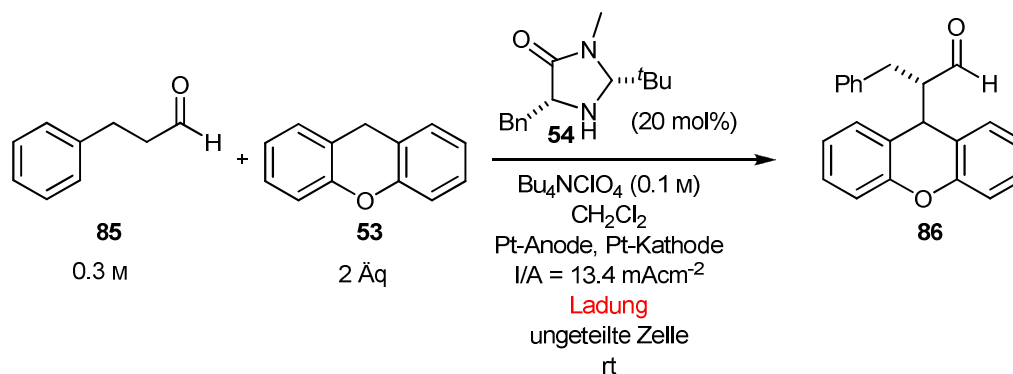
Werte aus Abbildung 32, Seite 57:



Eintrag	I/A [mAcm ⁻²]	Ausbeute [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	0.6	79	64.3 (\pm 2.7 d)
2	1.7	59	21.4
3	3.4	38	10.7
4	6.7	32	5.4
5	10.1	51	3.6
6	13.4	58	2.7
7	16.8	30	2.1
8	20.1	47	1.8

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

Werte aus Abbildung 33, Seite 59:

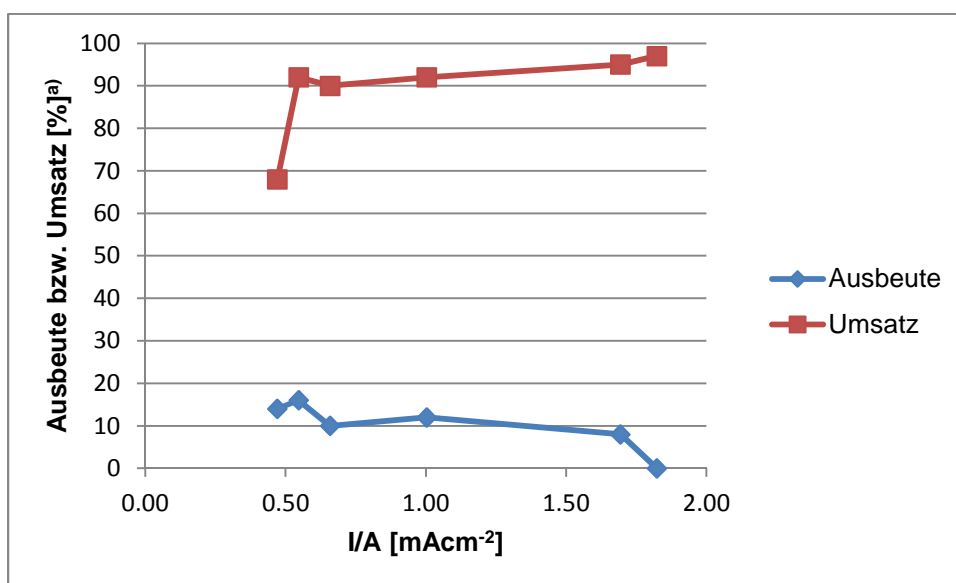
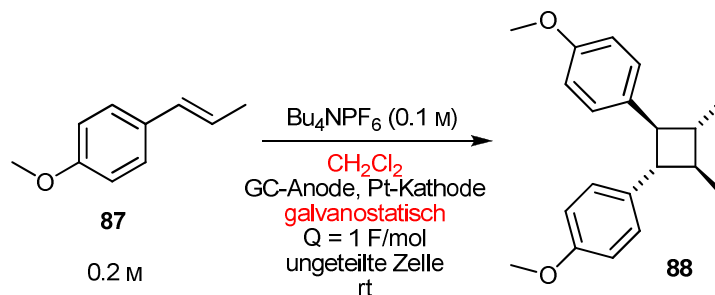


Eintrag	Q [F/mol]	Ausbeute [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	1.5	52	2.0
2	2	58	2.7
3	2.5	41	3.4
4	3	49	4.0
5	4.5	42	6.0
6	8.5	31	11.4
7	11.5	19	15.4

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

10.1.3. Formale [2 + 2]-Cycloaddition von Anethol

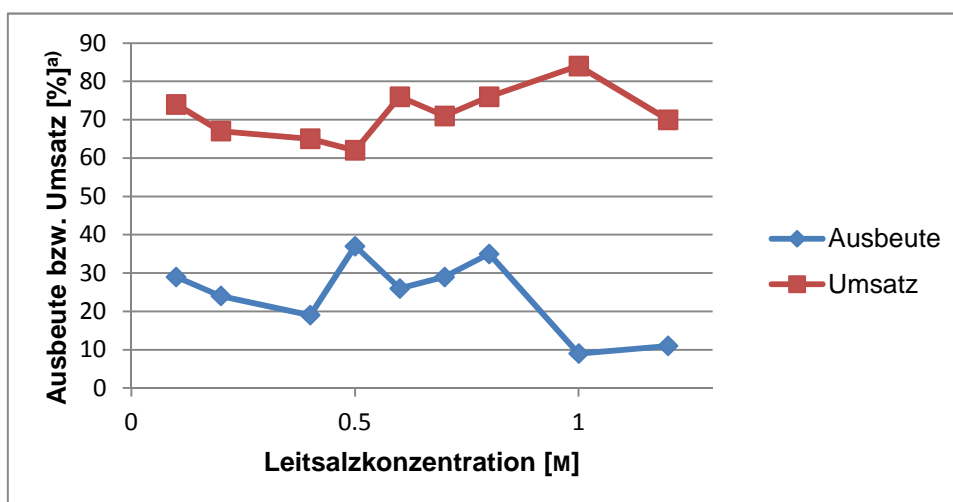
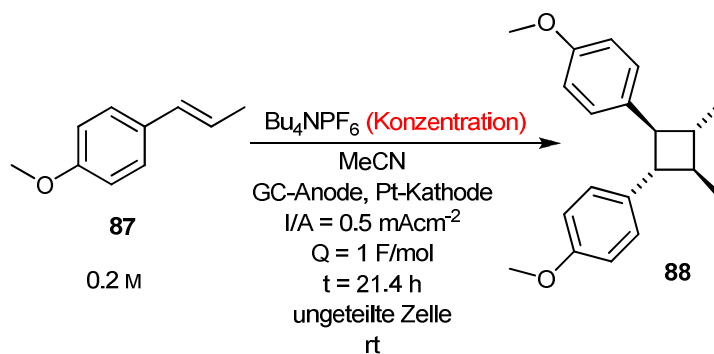
Werte aus Abbildung 37, Seite 64:



Eintrag	I/A [mAcm ⁻²]	Ausbeute [%] ^a	Umsatz [%] ^a	Elektrolysezeit [h]
1	0.5	14	68	21.4
2	0.6	16	92	17.9
3	0.7	10	90	15.3
4	1.0	12	92	9.7
5	1.7	8	95	6.0
6	1.8	0	97	5.4

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

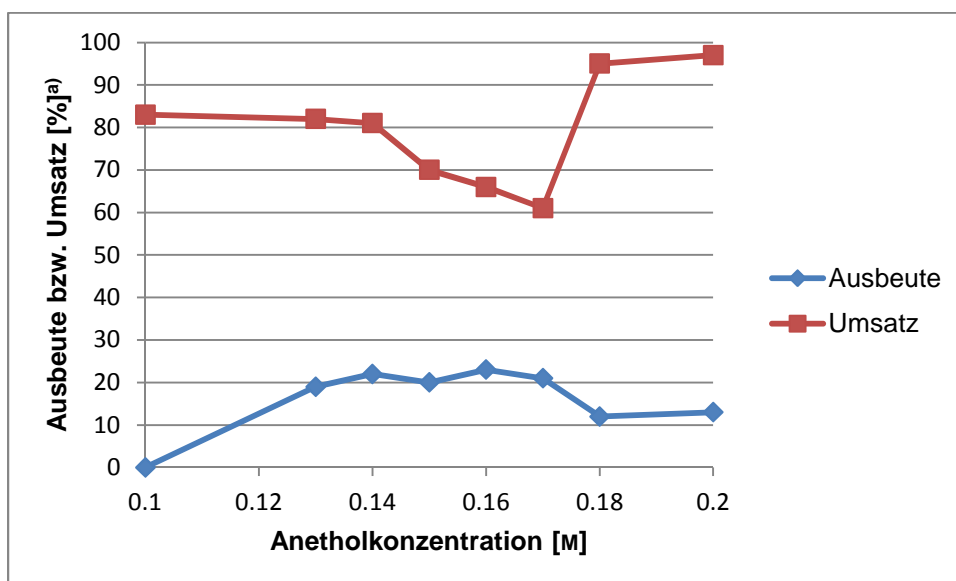
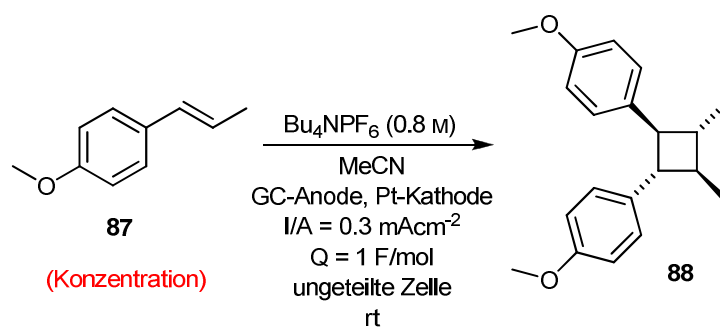
Werte aus Abbildung 38, Seite 66:



Eintrag	Leitsalzkonzentration [M]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}
1	0.1	29	74
2	0.2	24	67
3	0.4	19	65
4	0.5	37	62
5	0.6	26	76
6	0.7	29	71
7	0.8	35	76
8	1	9	84
9	1.2	11	70

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

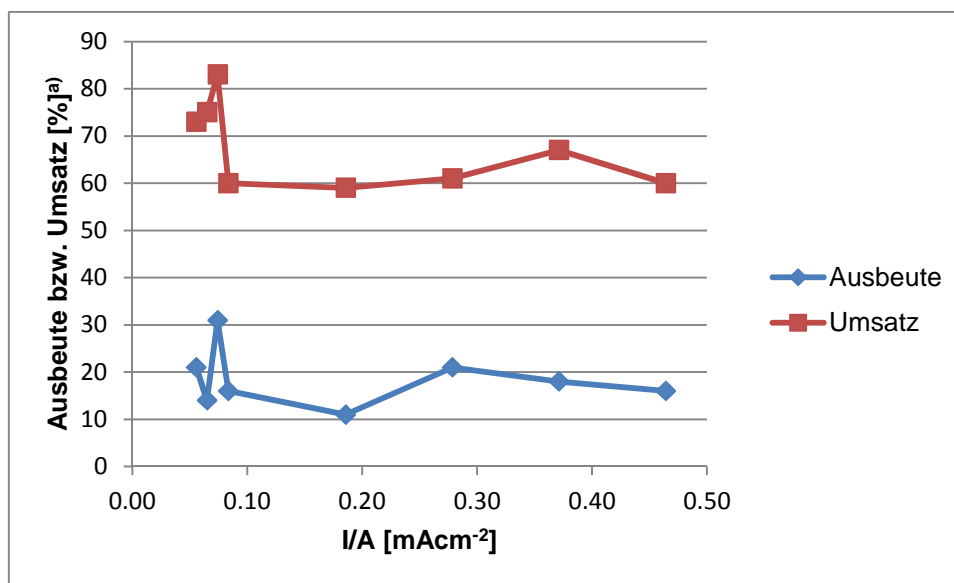
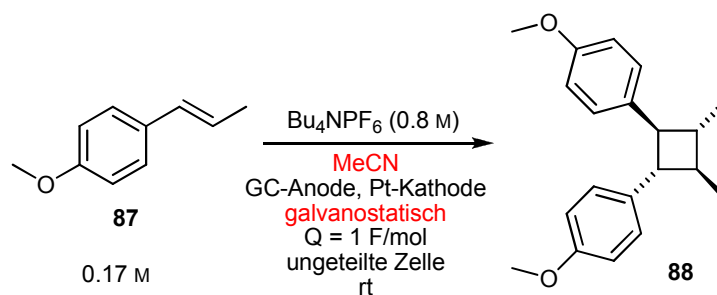
Werte aus Abbildung 39, Seite 67:



Eintrag	Anetholkonzentration [M]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	0.1	0	83	17.9
2	0.13	19	82	23.2
3	0.14	22	81	25.0
4	0.15	20	70	26.8
5	0.16	23	66	28.6
6	0.17	21	61	30.4
7	0.18	12	95	32.2
8	0.2	13	97	35.7

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

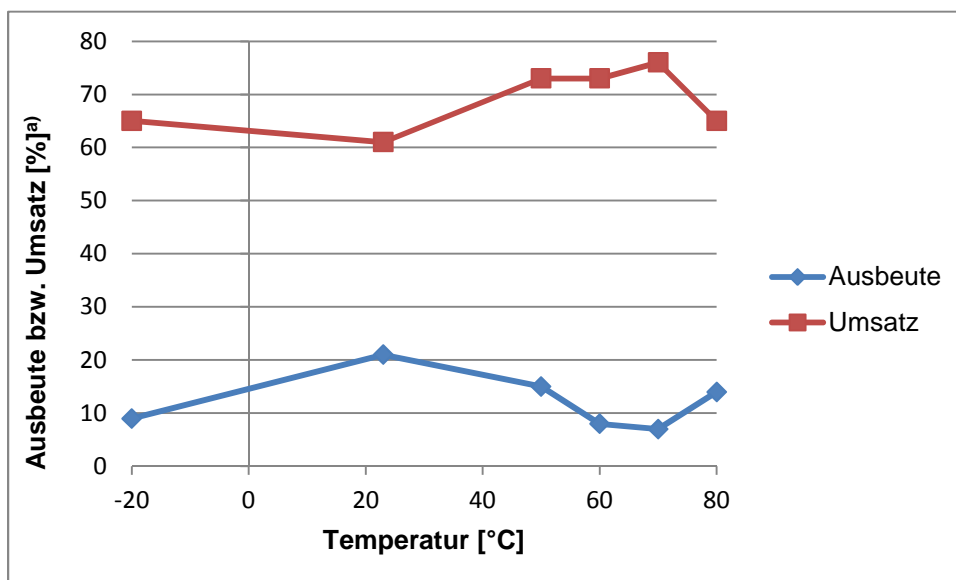
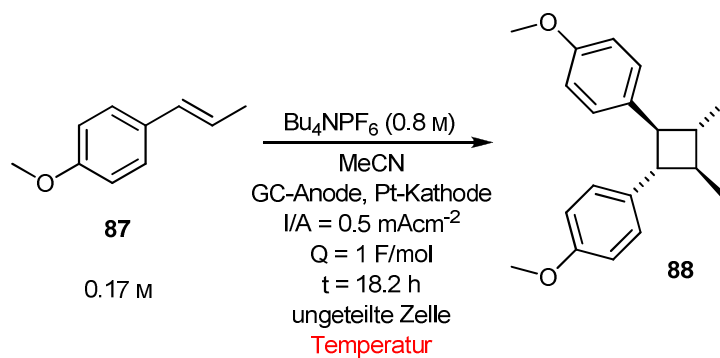
Werte aus Abbildung 40, Seite 68:



Eintrag	I/A [mAcm ⁻²]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}	Elektrolysezeit [h]
1	0.056	21	73	152 (\triangleq 6.3 d)
2	0.065	14	75	130 (\triangleq 5.4 d)
3	0.074	31	83	114 (\triangleq 4.7 d)
4	0.084	16	60	101 \triangleq (4.2 d)
5	0.186	11	59	45.6 (\triangleq 1.9 d)
6	0.278	21	61	30.4
7	0.371	18	67	22.8
8	0.464	16	60	18.2

a) Bestimmt durch ¹H-NMR mit CH₂Br₂ als internem Standard.

Werte aus Abbildung 41, Seite 69:



Eintrag	Temperatur [°C]	Ausbeute [%] ^{a)}	Umsatz [%] ^{a)}
1	-20	9	65
2	23	21	61
3	50	15	73
4	60	8	73
5	70	7	76
6	80	14	65

a) Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ mit CH_2Br_2 als internem Standard.

10.2. Technische Zeichnungen^E

10.2.1. Elektroden

10.2.1.1. Glassy Carbon

Die Glassy-Carbon-Elektroden wurden bei HTW Germany mit folgenden Abmessungen gekauft (Abbildung 61):

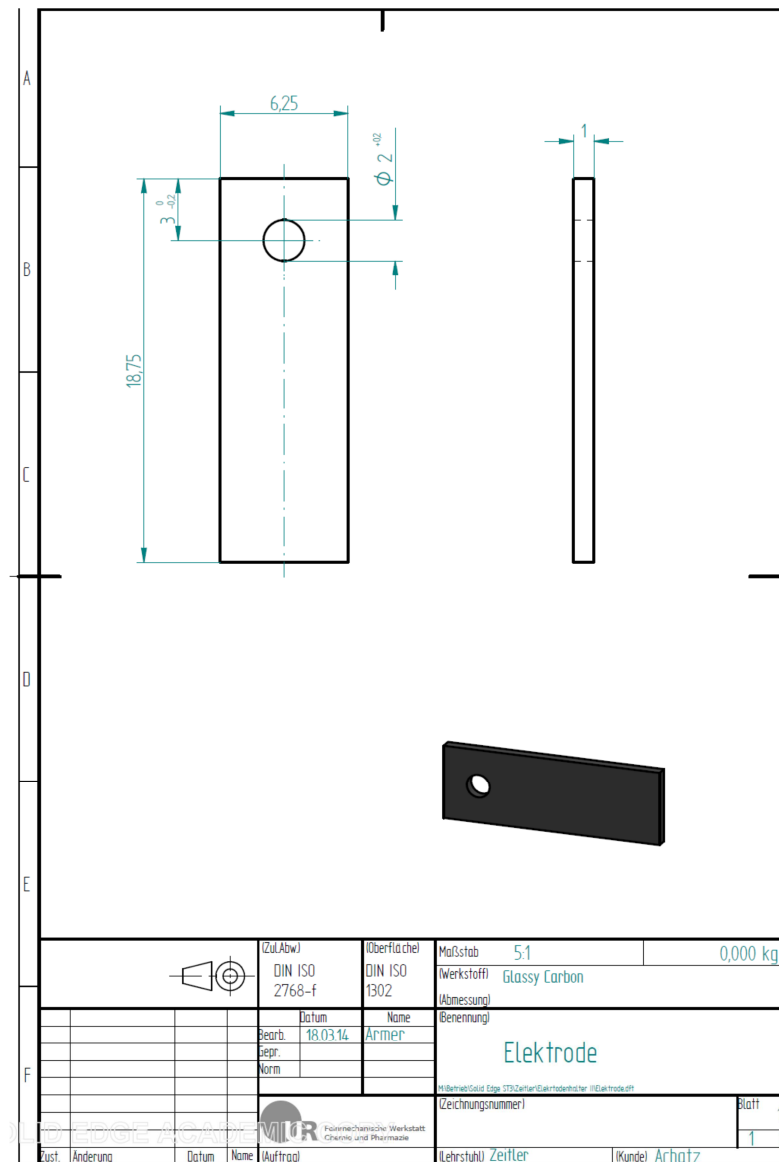


Abbildung 61: Glassy-Carbon-Elektrode.

^E Alle technischen Zeichnungen wurden von der feinmechanischen Werkstatt der Universität Regensburg erstellt und zur Verfügung gestellt.

10.2.1.2. Platin

Es wurde ein Pt-Blech (25 mm x 25 mm x 0.1 mm) gekauft und die Elektroden daraus in den Abmessungen von Abbildung 61 ausgeschnitten.

10.2.2. Aluminiumblock zur gezielten Isolierung der Elektroden

Die zu isolierende Elektrode wurde zwischen den Aluminiumblock (Abbildung 62) und ein PEEK®-Stück (Abbildung 63 für Pt- und Abbildung 64 für Glassy-Carbon-Elektroden) gelegt und mit zwei Schrauben (Abbildung 65) fixiert.

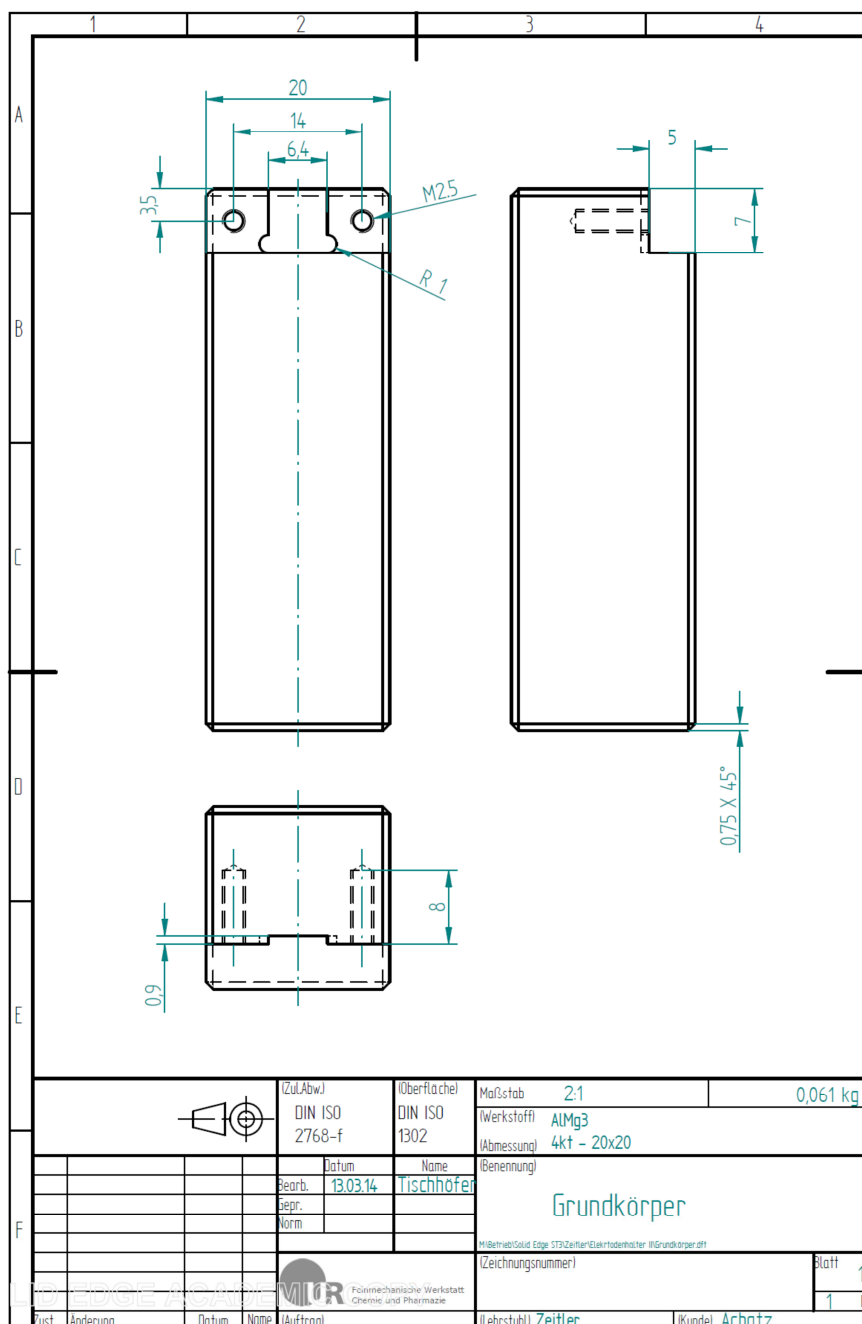


Abbildung 62: Aluminiumblock.

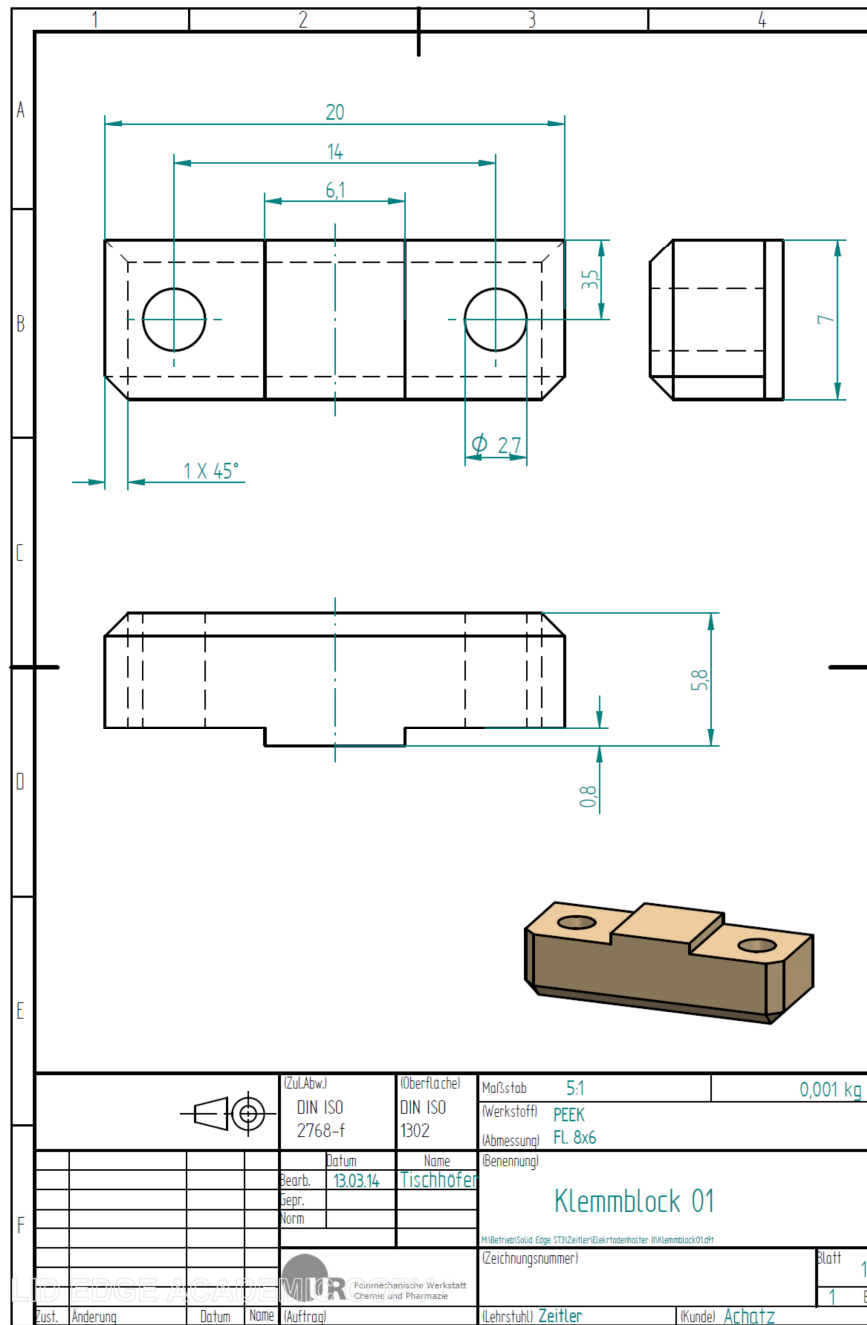


Abbildung 63: PEEK®-Stück zur Isolierung von Pt-Elektroden.

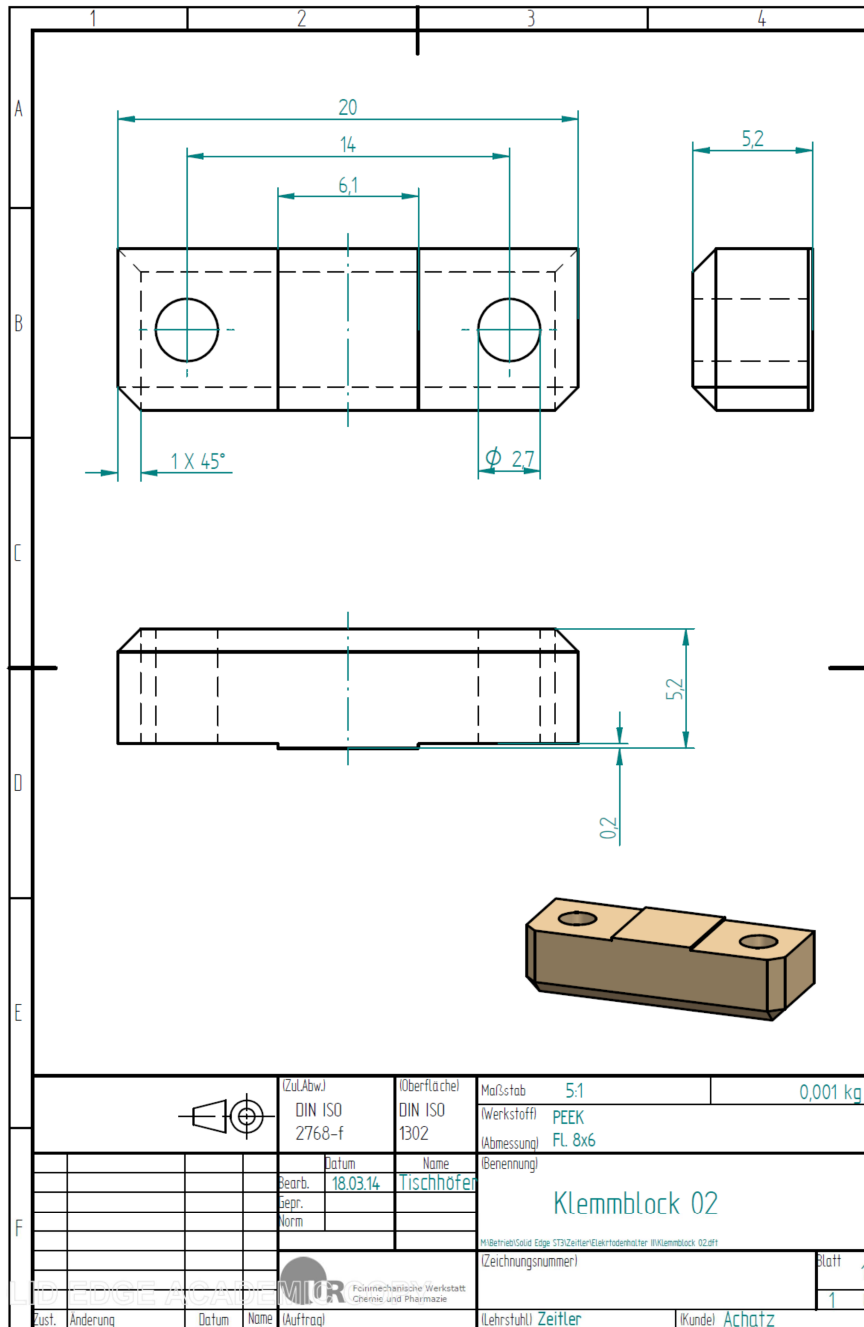


Abbildung 64: PEEK®-Stück zur Isolierung von Glassy-Carbon-Elektroden

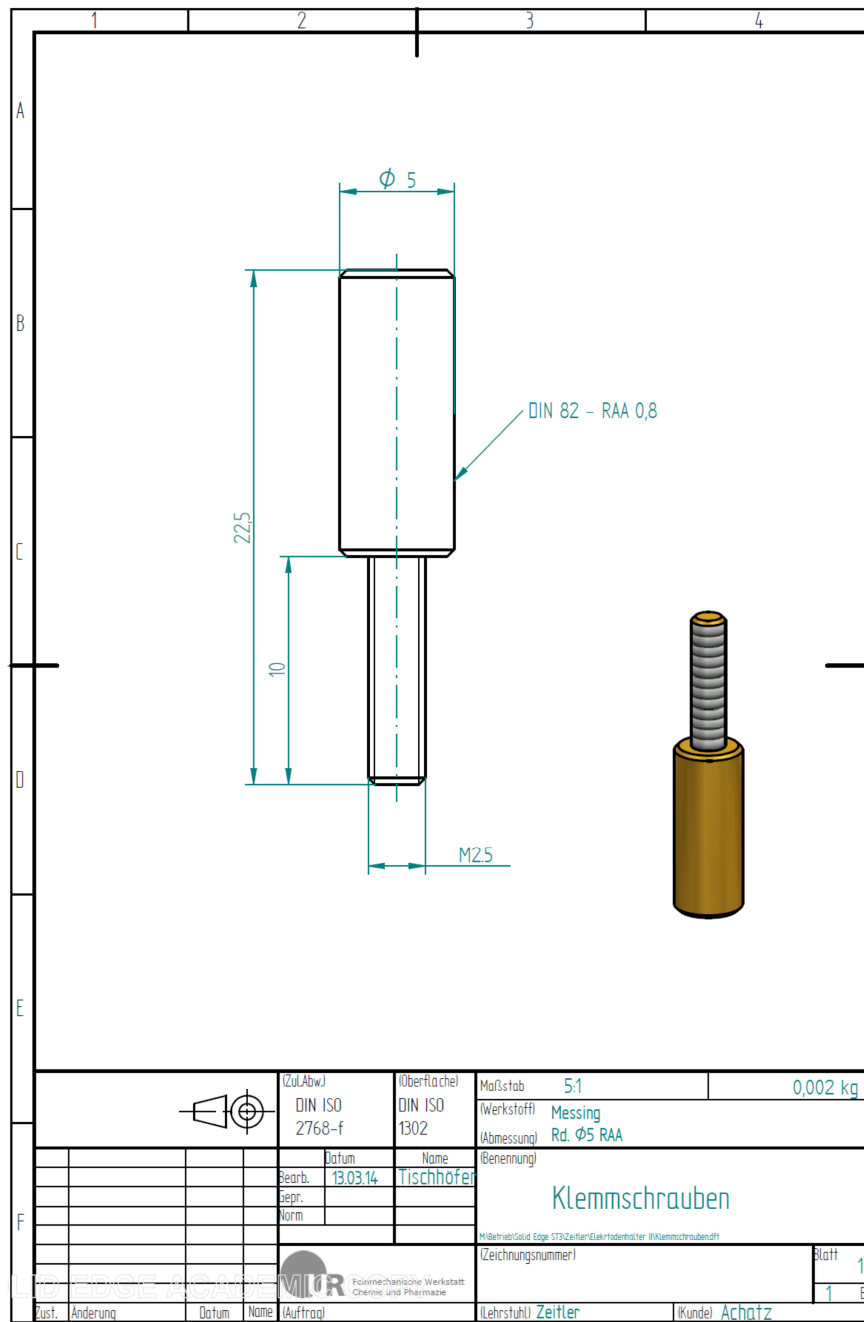


Abbildung 65: Schraube zur Fixierung der Elektroden.

10.2.3. Elektrodenhalterung

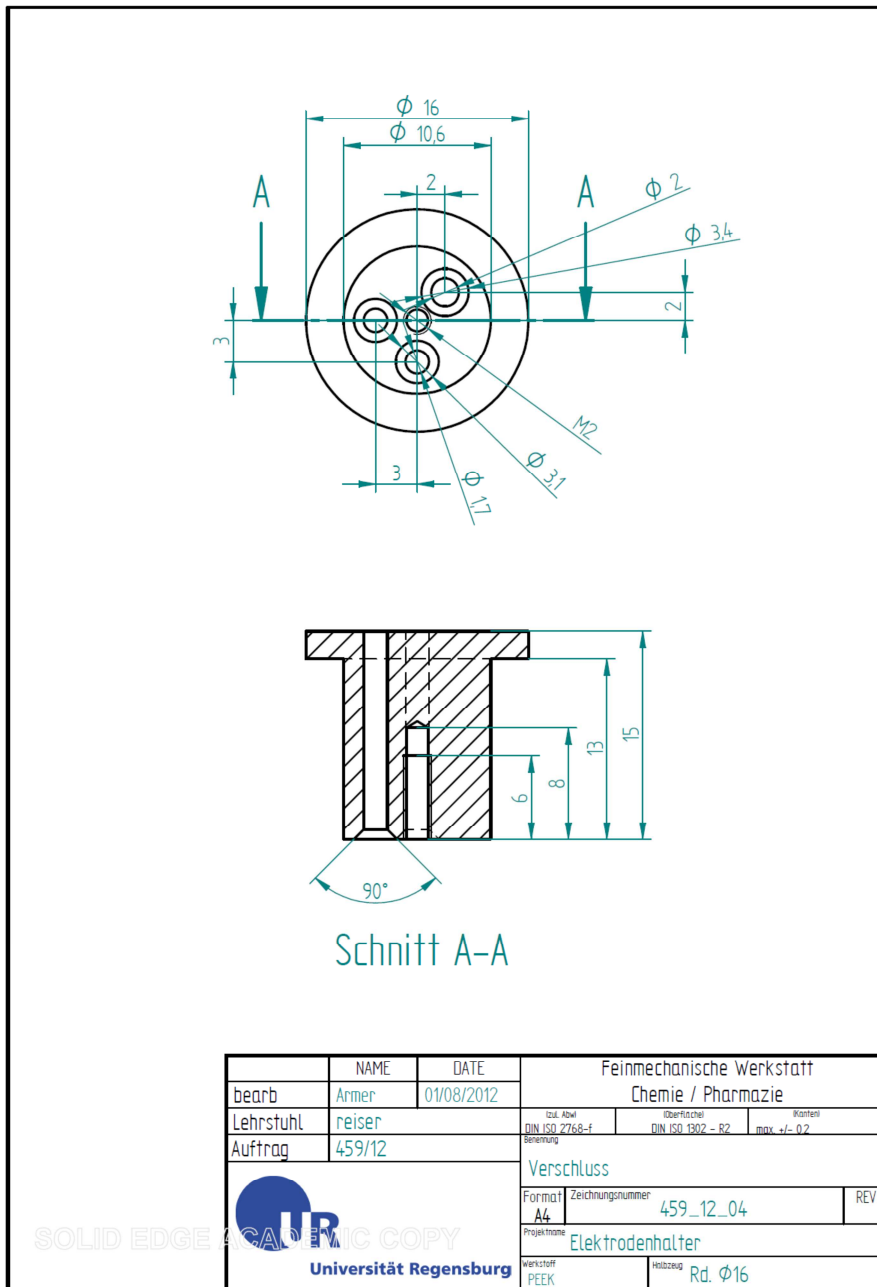
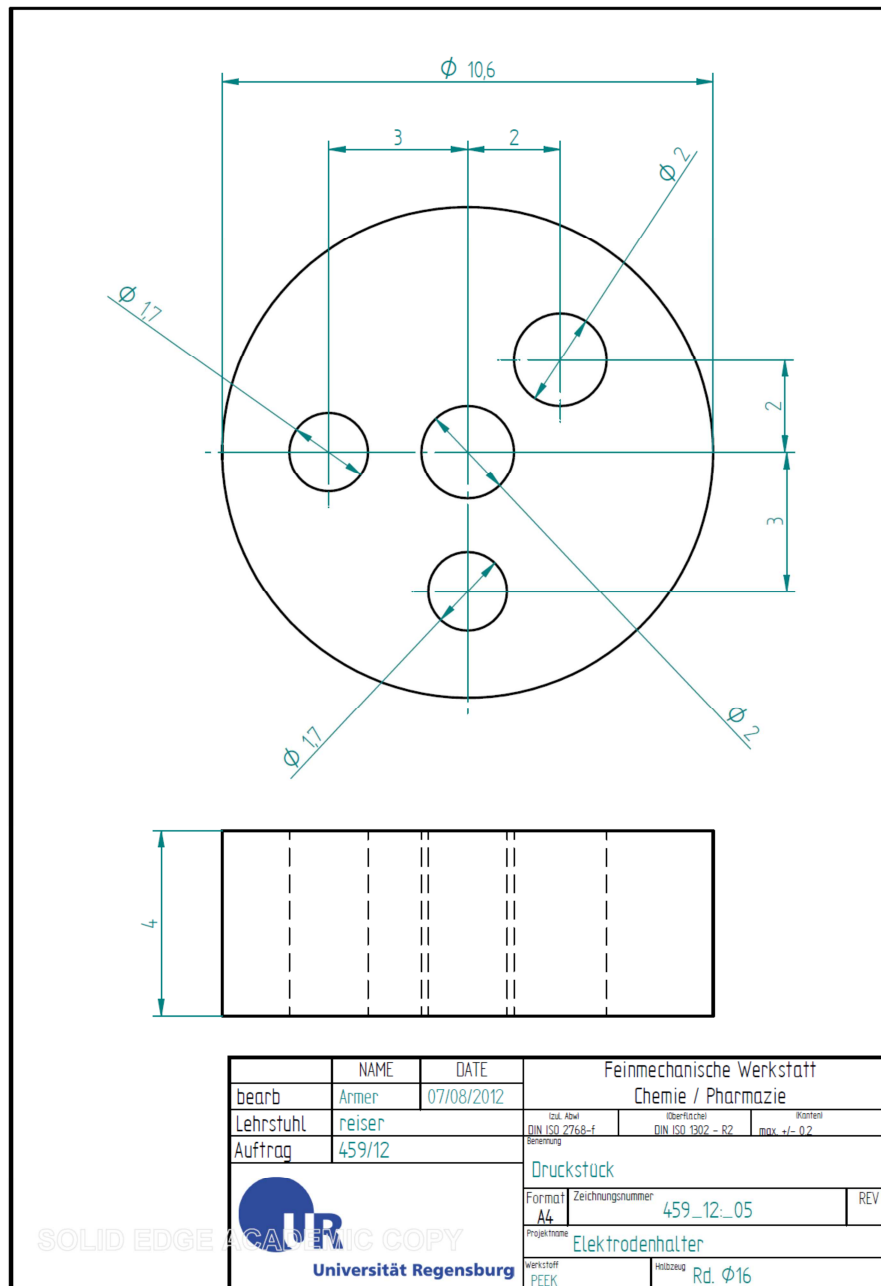


Abbildung 66: Oberer PEEK®-Block.




	NAME	DATE	Feinmechanische Werkstatt Chemie / Pharmazie		
bearb.	Armer	07/08/2012	coll. Abw.	Überfächer	Kanten
Lehrstuhl	reiser		DIN ISO 2768-f	DIN ISO 1902 - R2	max +/- 0,2
Auftrag	459/12		Druckstück		
		Format	Zeichnungsnummer	REV	
		A4	459_12_05		
			Projektname		
			Elektrodenhalter		
Werkstoff		Halbozeng		Rd. $\Phi 16$	
PEEK					

Abbildung 67: Druckstück.

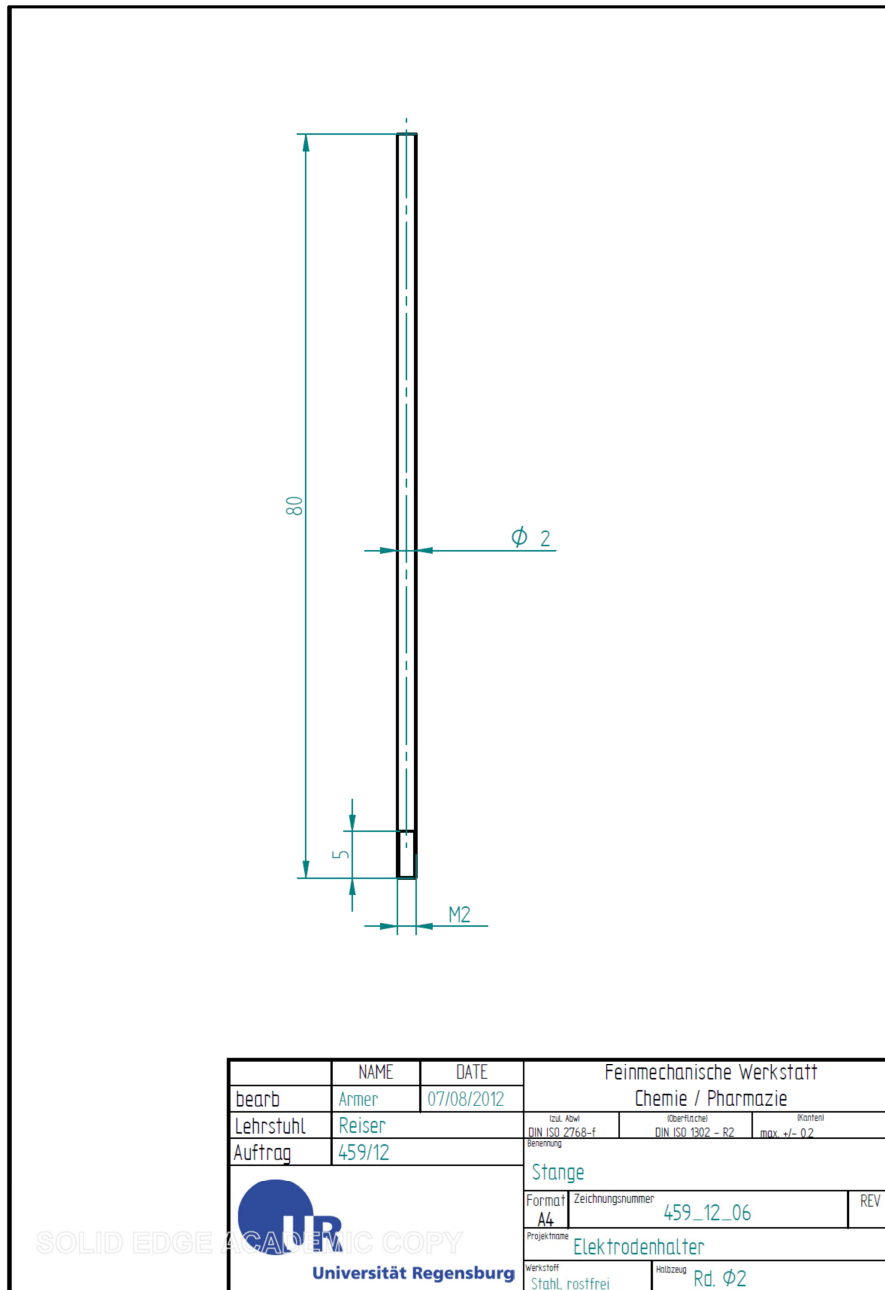


Abbildung 68: Verbindungsstange der PEEK®-Blöcke.

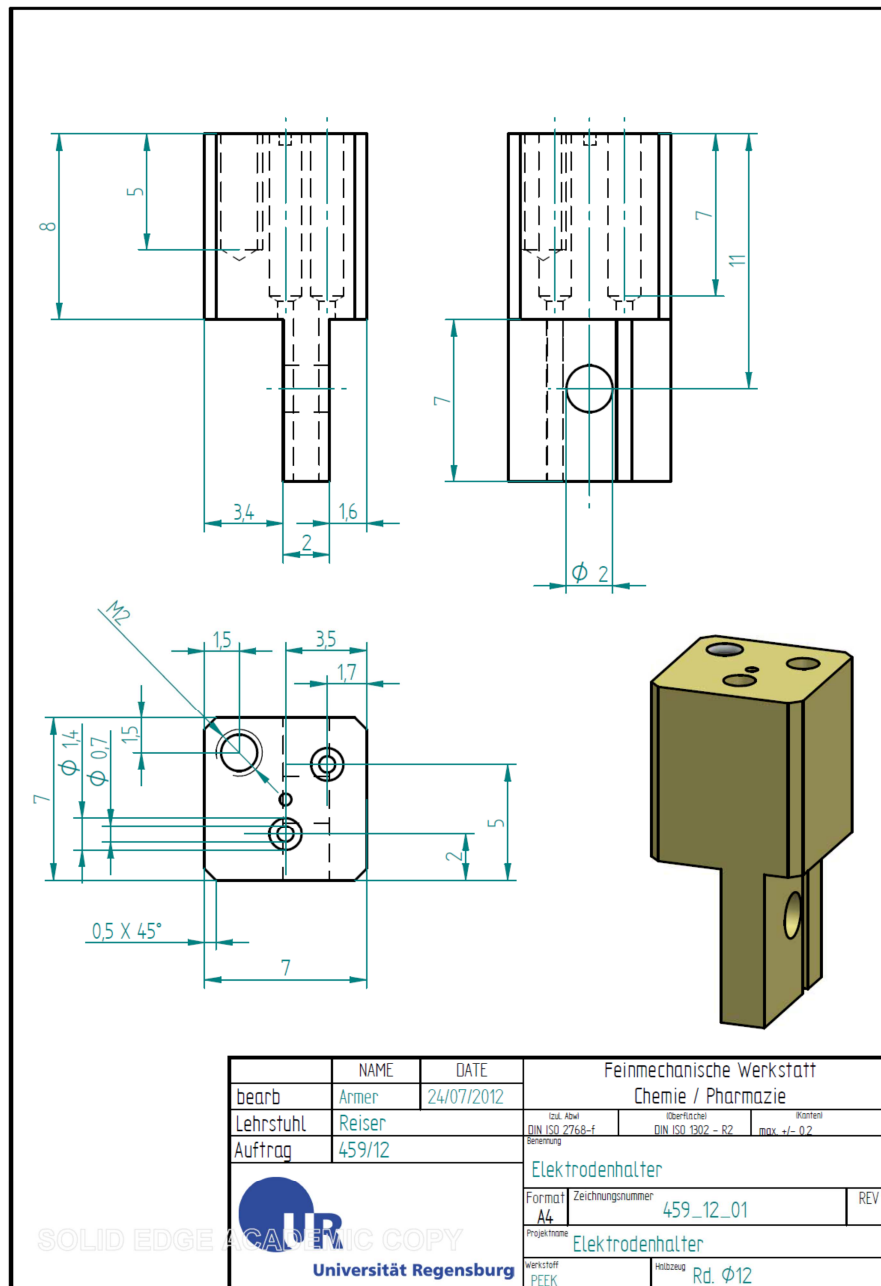
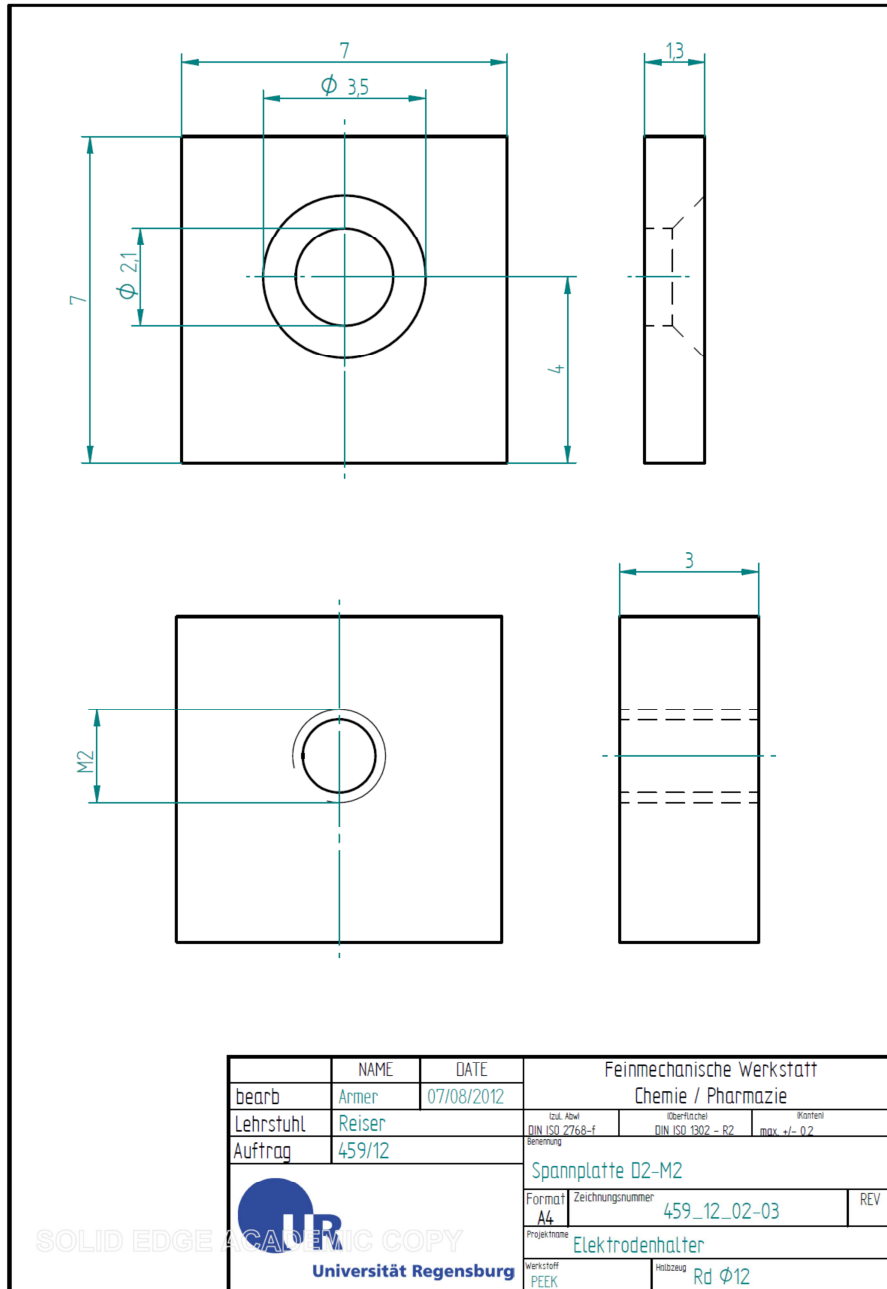


Abbildung 69: Grundkörper des unteren PEEK®-Blocks.




	NAME	DATE	Feinmechanische Werkstatt		
bearb	Armer	07/08/2012	Chemie / Pharmazie		
Lehrstuhl	Reiser		tol. Abw. DIN ISO 2768-f	Oberfläche DIN ISO 1302 - R2	Wartem max. +/- 0.2
Auftrag	459/12		Spannplatte D2-M2		
 UNIVERSITÄT REGENSBURG			Format	Zeichnungsnummer	REV
			A4	459_12_02-03	
			Projektname		
			Elektrodenhalter		
			Werkstoff	Hölzzeug	
			PEEK	Rd ϕ 12	

Abbildung 70: PEEK®-Stücke zur Fixierung der Elektroden.

10.3. Ausgewählte ^1H -NMR-Spektren

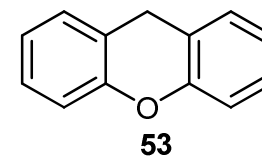
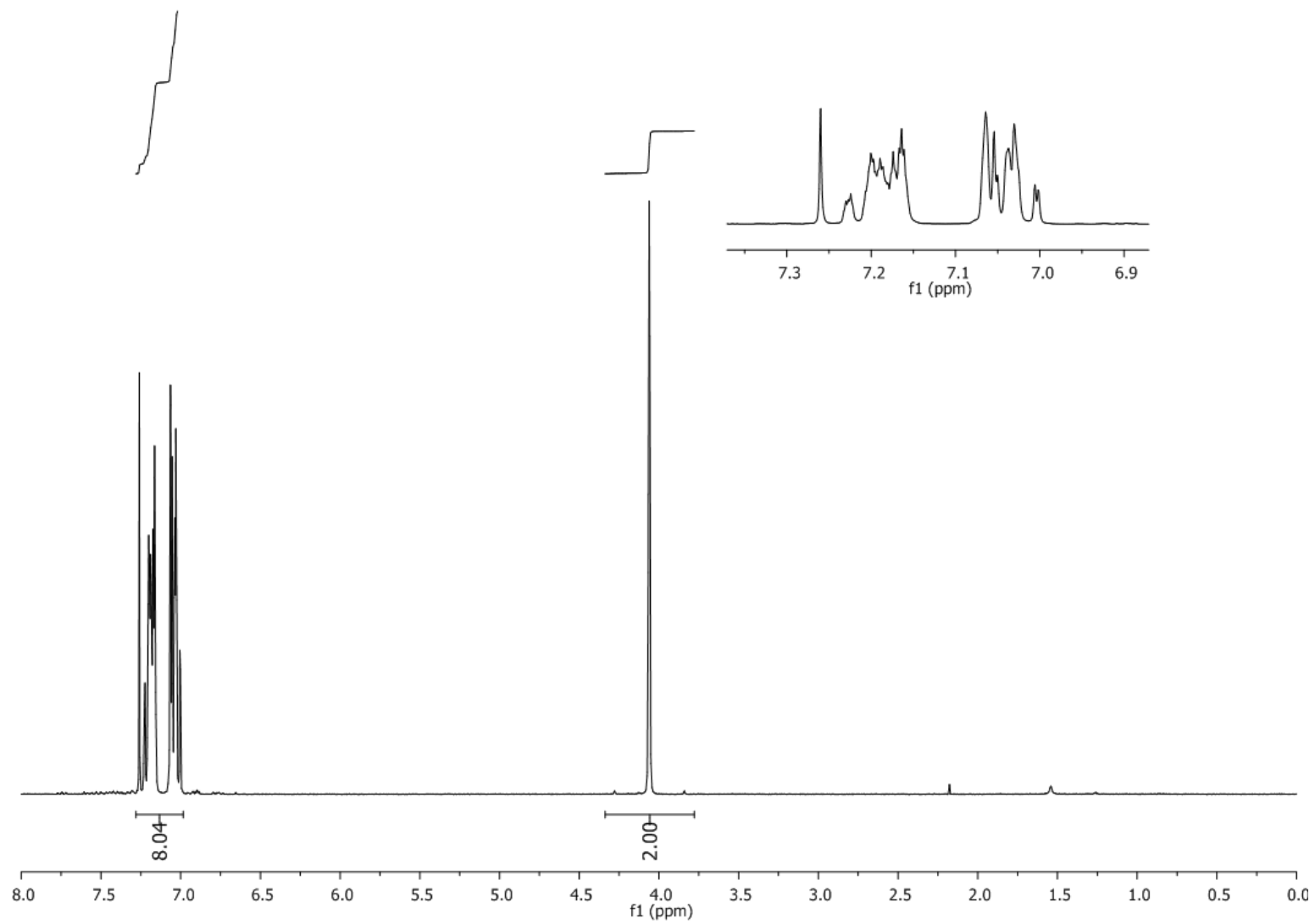


Abbildung 71: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von Xanthen **53**.

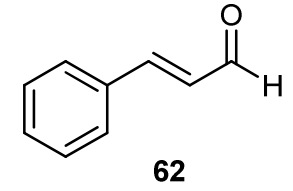
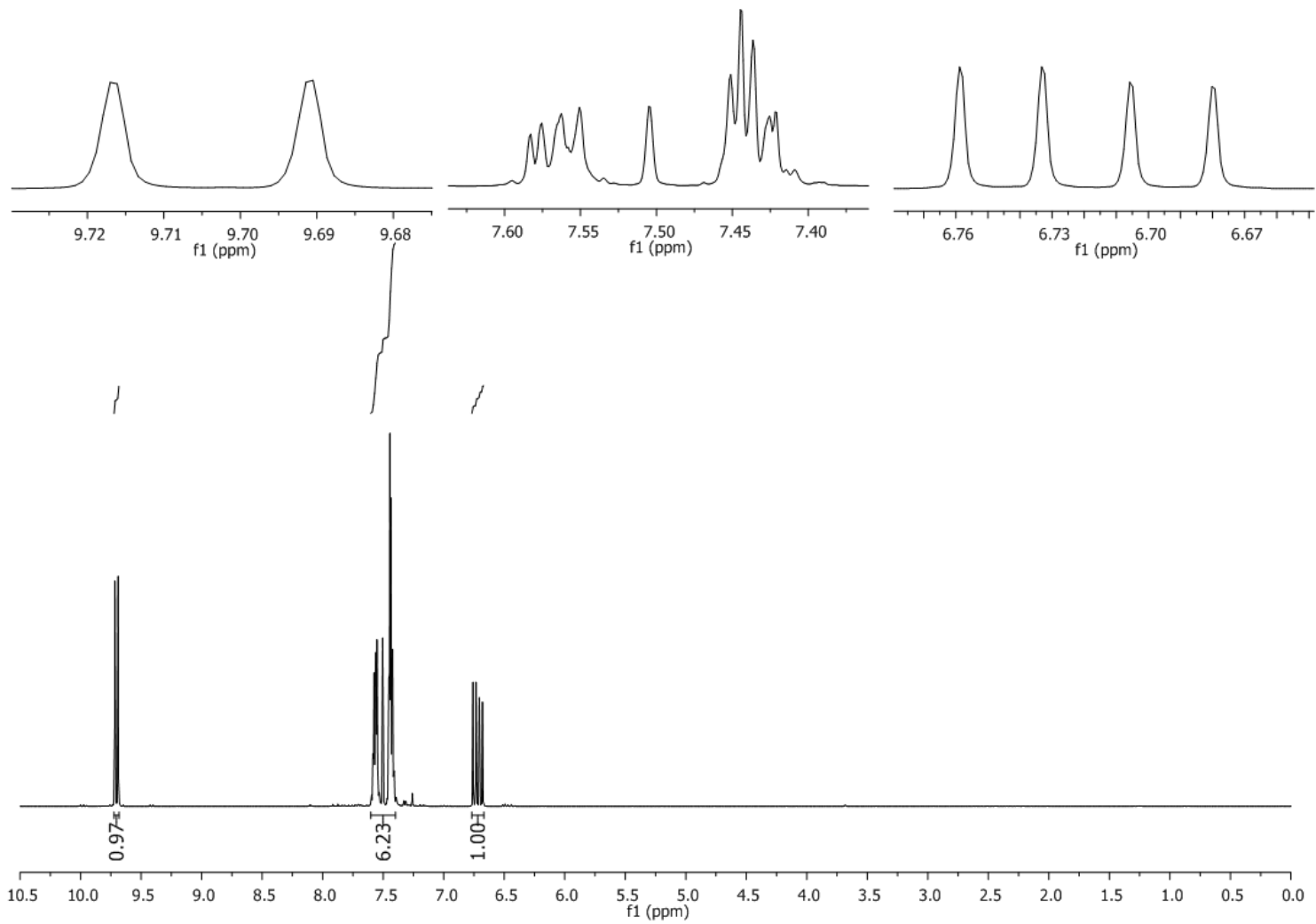


Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von Zimtaldehyd **62**.

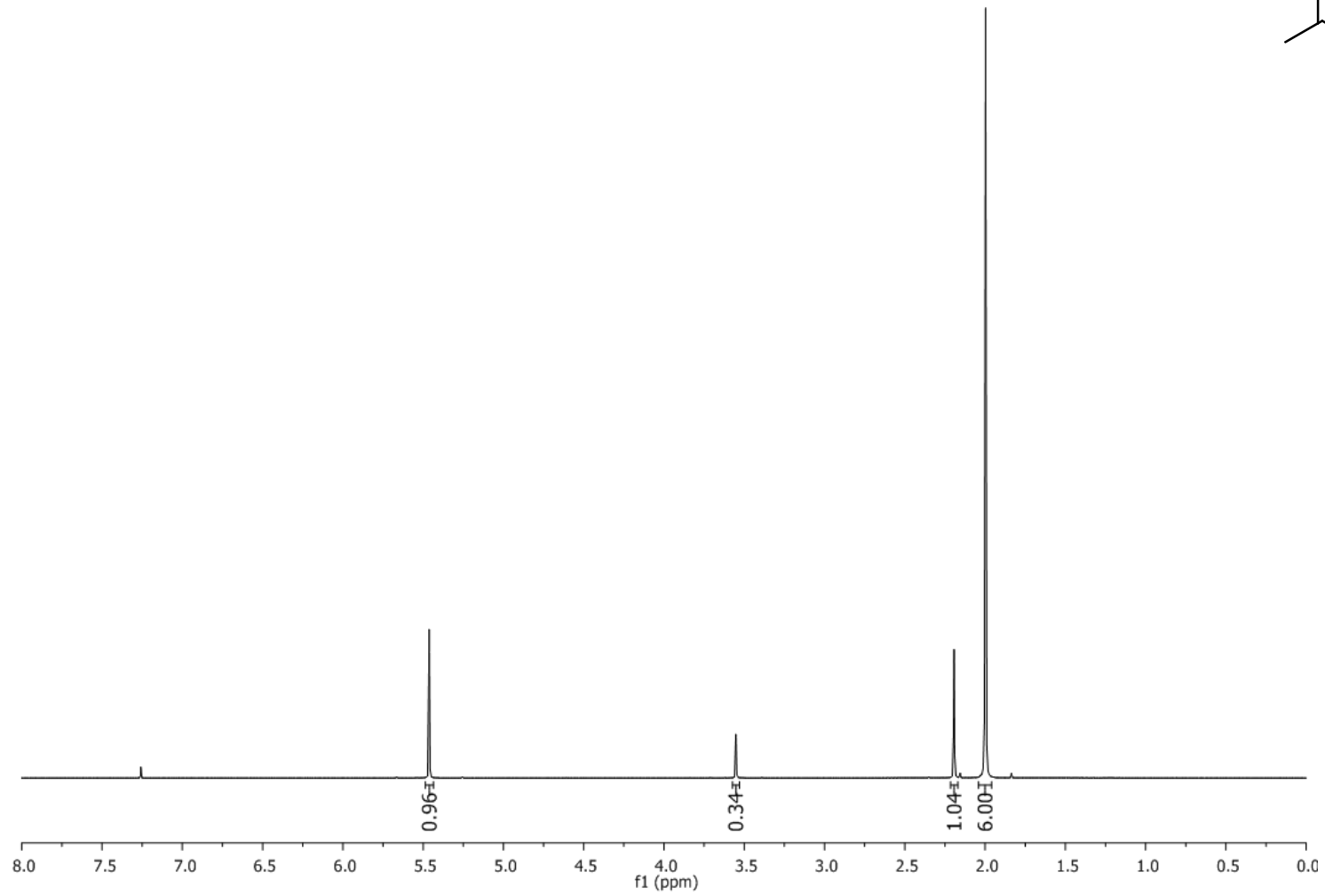
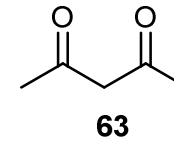


Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von Acetylacetone **63**.

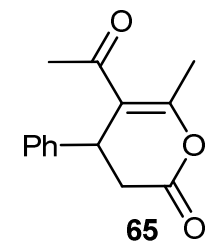
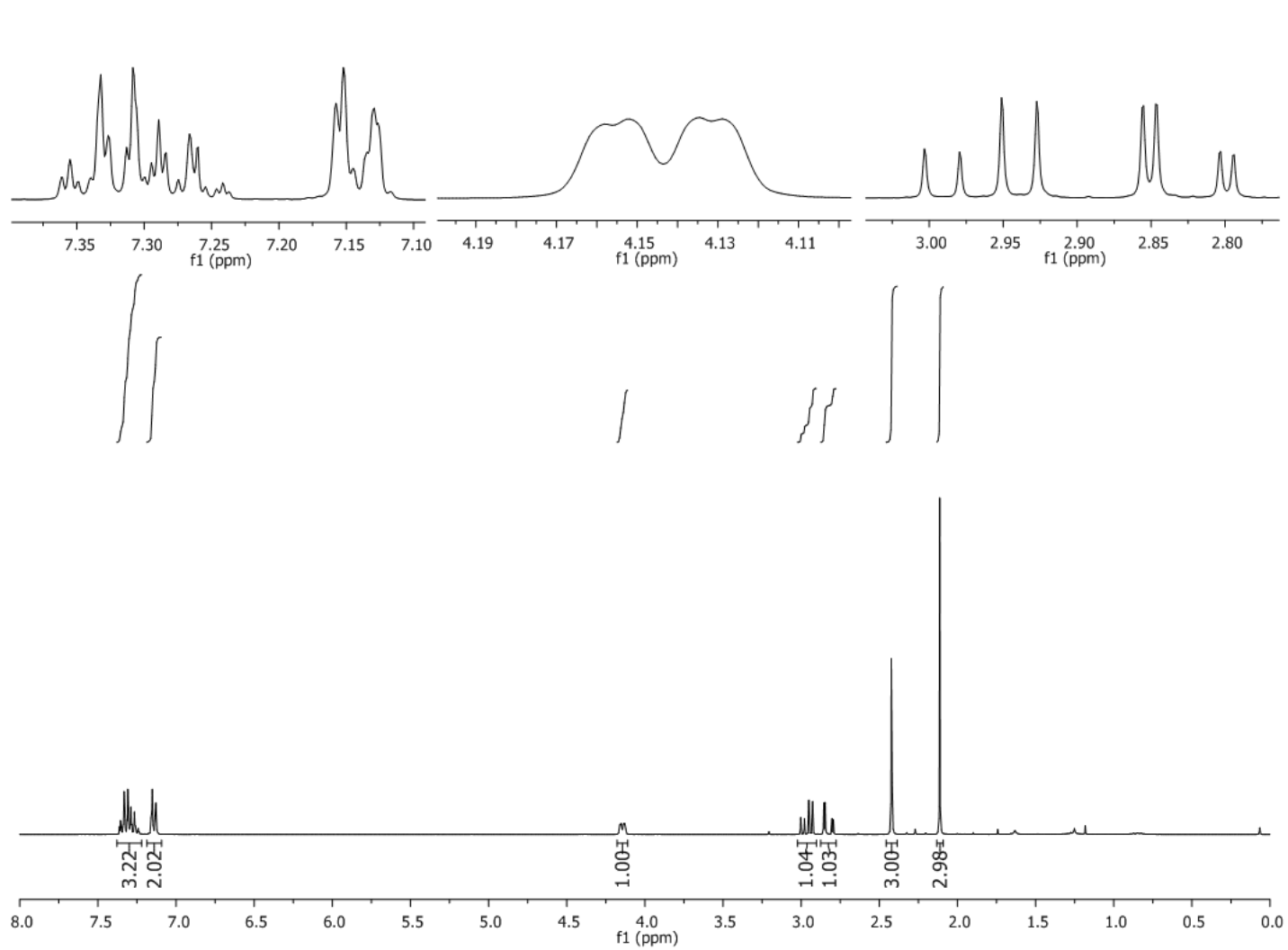


Abbildung 74: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 5-Acetyl-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-pyran-2-on **65**.

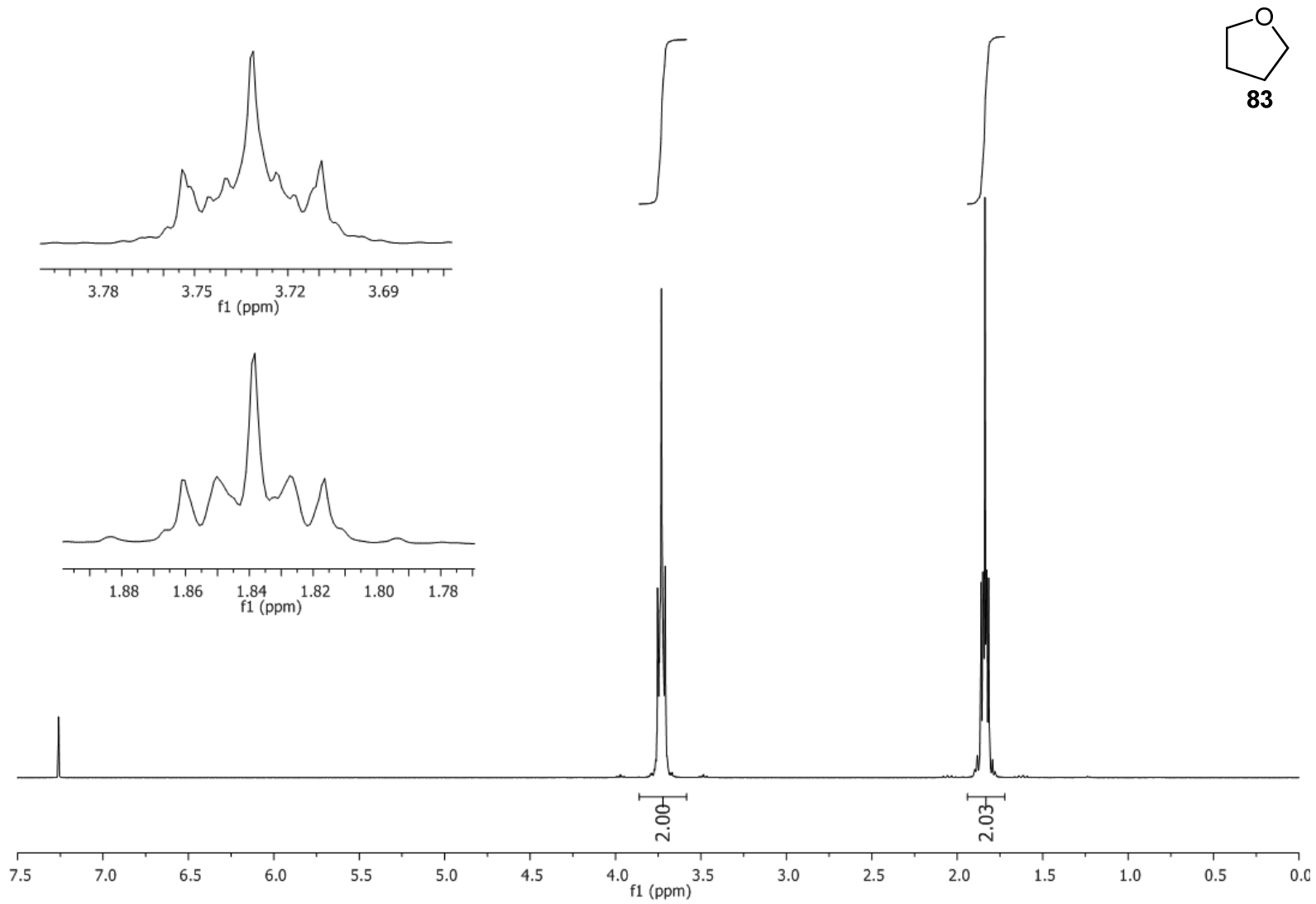


Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von THF **83**.

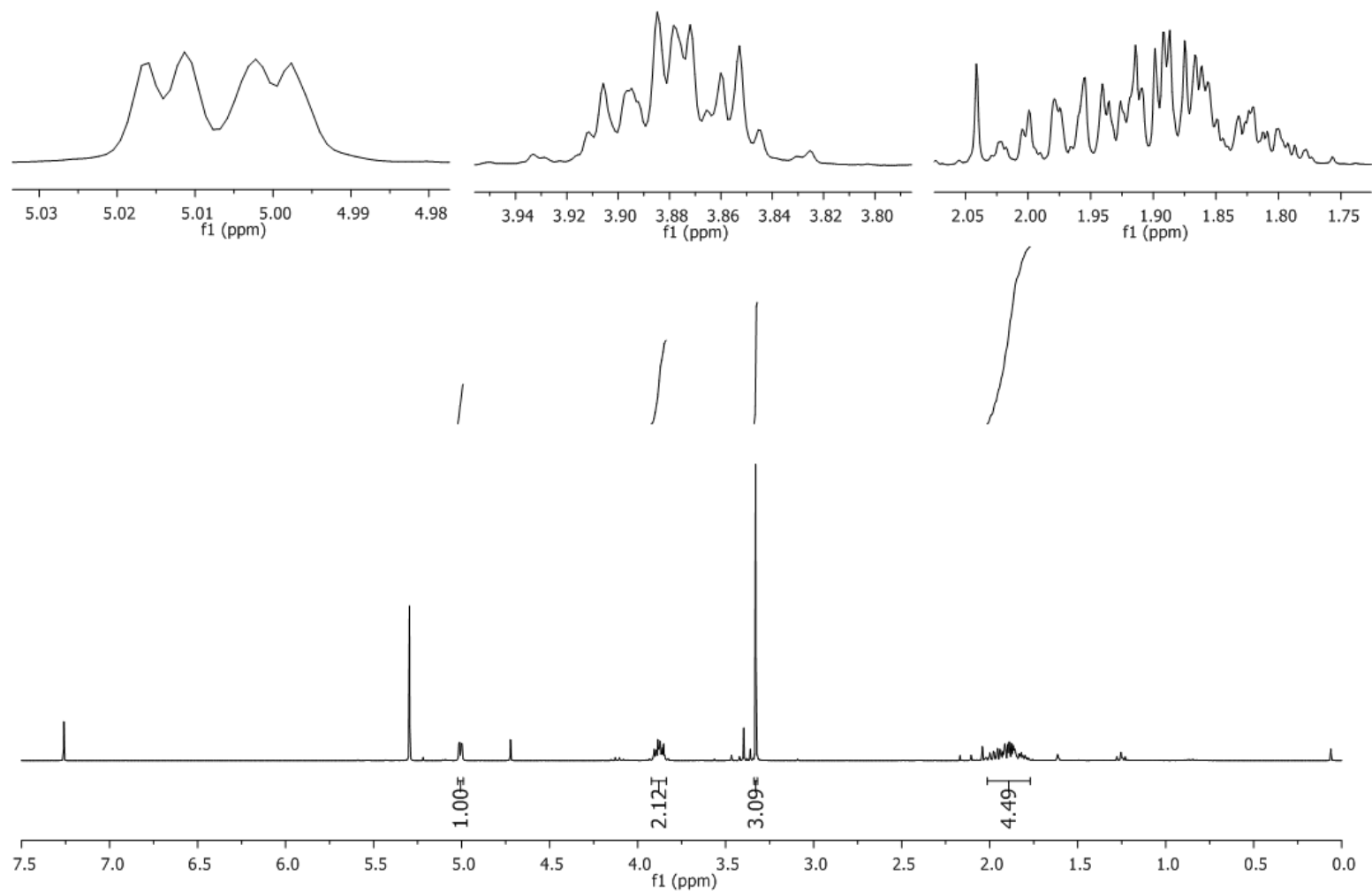
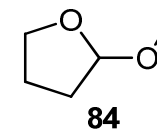


Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von α -methoxytetrahydrofuran **84**.

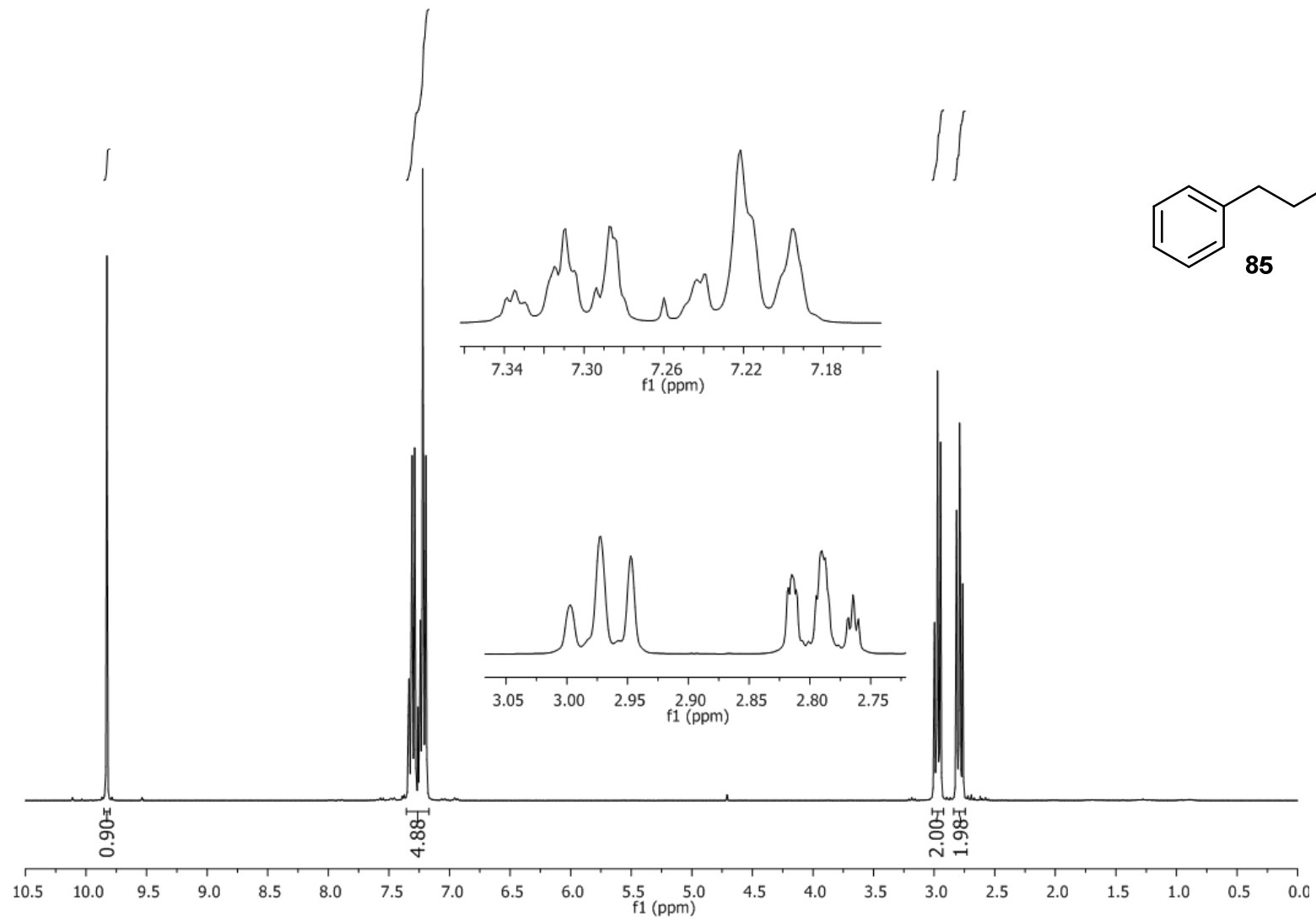


Abbildung 77: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von Hydrozimaldehyd **85**.

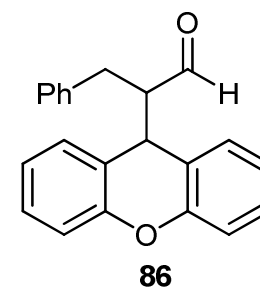
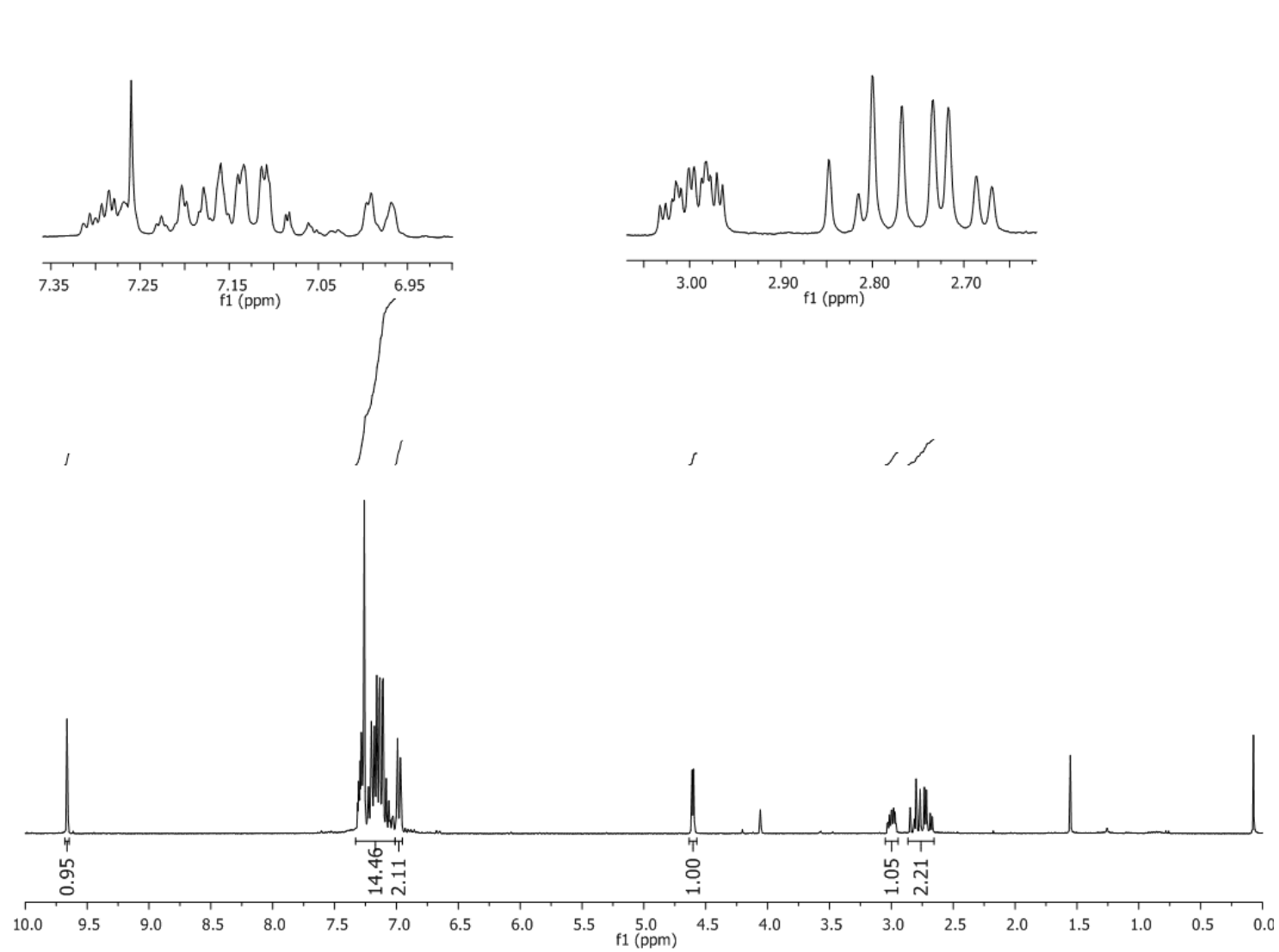
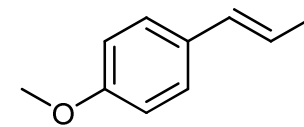
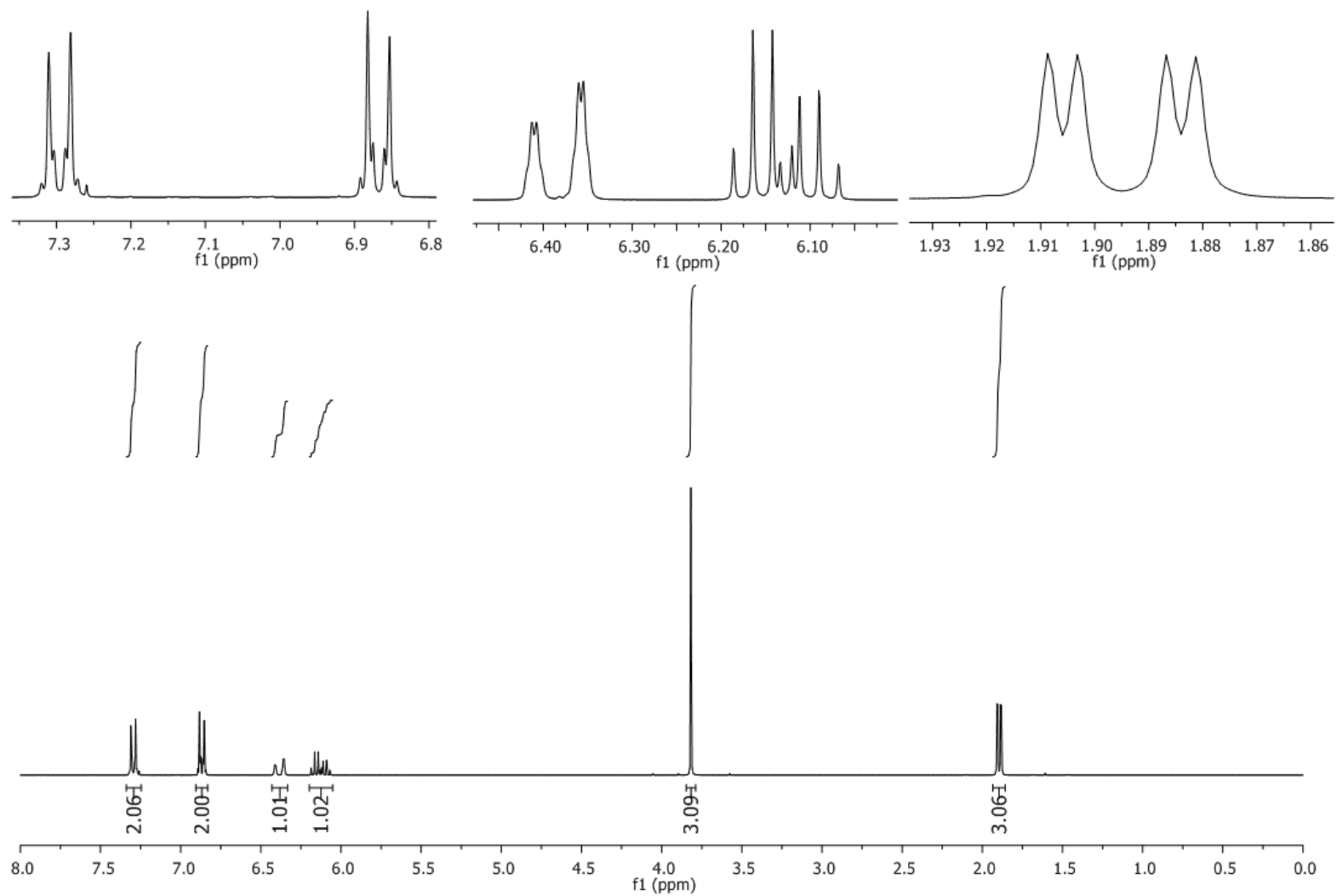


Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 3-phenyl-2-(9H-xanthen-9-yl)propanal **86**.



87

Abbildung 79: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von *trans*-Anethol **87**.

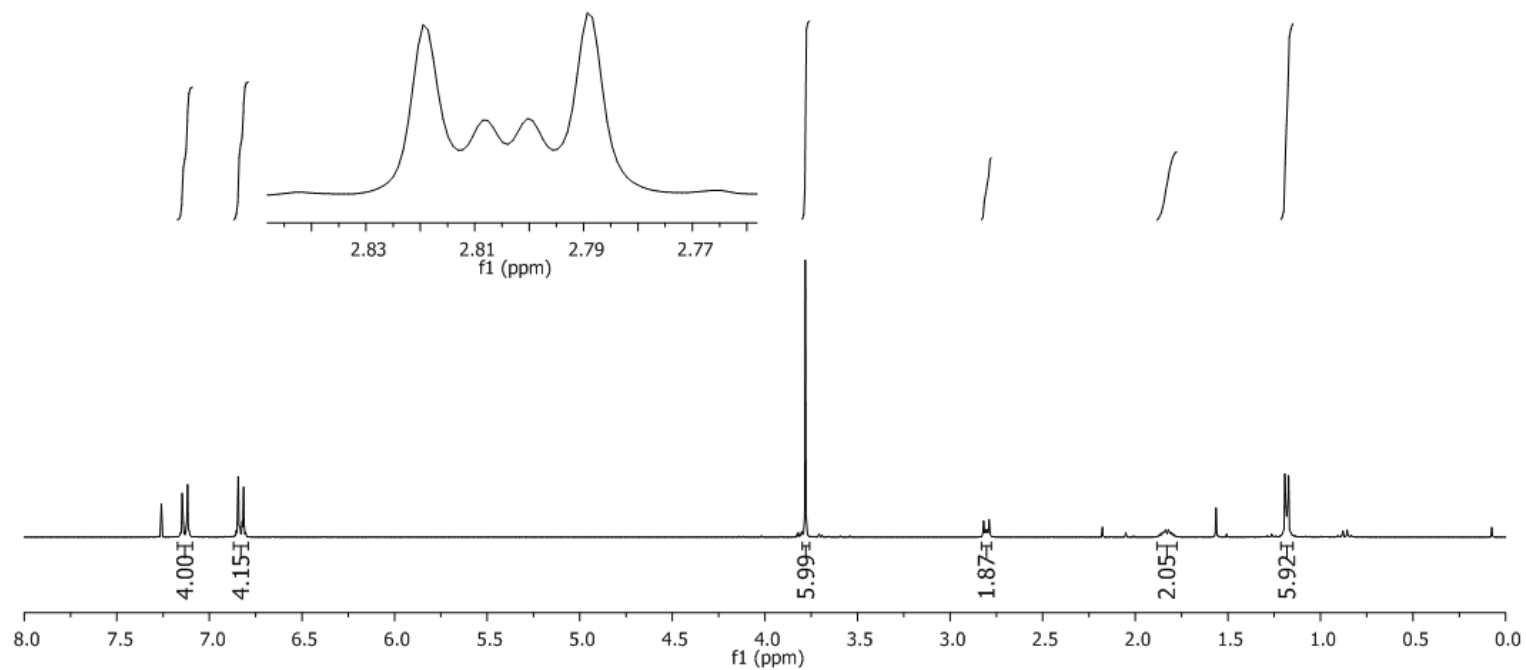
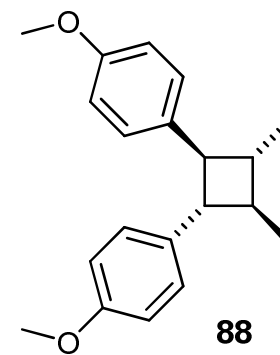
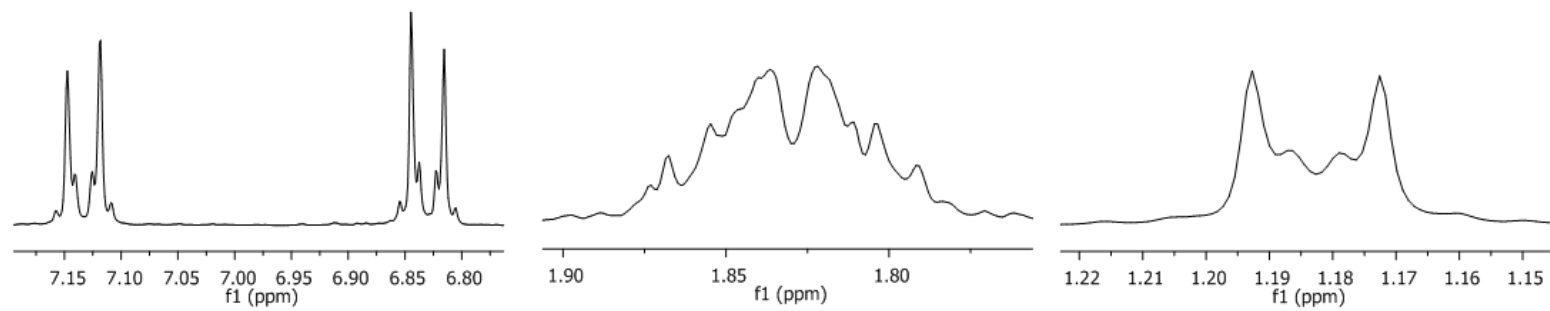


Abbildung 80: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 4,4'-((1S, 2S, 3R, 4R)-3,4-dimethylcyclobutan-1,2-diyl) bis(methoxybenzene) **88**.