(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 290 877 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **C 07 C 381/12**
H 01 M 4/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 283 087 3	(22)	21.11.85	(44)	13.06.91

(71) Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Rudolf-Petershagen-Allee, O - 2200 Greifswald, DE
(72) Stegemann, Harald, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Füllbier, Harry, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Schnittke, André; Beger, Jörg, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Jacobi, Renate, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wolf, Rüdiger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Brackmann, Ernst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
(73) Ernst-Moritz-Arndt-Universität, O - 2200 Greifswald; Bergakademie Freiberg, O - 9200 Freiberg; VEB Fahrzeugelektrik Pirna, O - 8300 Pirna, DE

(54) Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Sulfoniumpolyiodide

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Sulfoniumpolyiodide durch Umsetzung von Sulfoniumiodiden mit Iod in fester Phase. Mit der Erfindung wird ein Verfahren angegeben, bei dem durch Reaktion von Sulfoniumiodiden mit Iod ohne Gegenwart eines Lösungsmittels Sulfoniumpolyiodide hoher elektrischer Leitfähigkeit hergestellt werden können. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß
- die Umsetzung in einfachster Weise durch Vermischen der Komponenten bereits bei Raumtemperatur erfolgt,
- auch Ansätze mit niedrigen Molverhältnissen Iod zu Sulfoniumiodid Produkte mit guter elektrischer Leitfähigkeit erbringen.

Die Sulfoniumpolyiodide können als aktive iodhaltige Katodenmassen in wartungsfreien, hermetisch abgeschlossenen elektrochemischen Zellsystemen hoher Energiedichte angewandt werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Sulfoniumpolyiodide, **dadurch gekennzeichnet,** daß ein Sulfoniumiodid mit Iod in fester Phase in geeignetem Mischungsverhältnis umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Sulfoniumiodide alle Verbindungen der allgemeinen Formeln 1 oder 2

$$RR^1R^2S^+I^- \quad (1)$$

$$[RR^1SCH_2(Z)_nCH_2SRR^1]^{2+}\ I_2^{2-} \quad (2),$$

mit R, R^1, R^2 = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Heteroaryl-,
Z = $-CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, $-CH_2SCH_2-$, $-CH_2NR^2CH_2-$, $-(CH_2)_l-O-(CH_2)_m-$,

$$-\left[(CH_2)_lSR(CH_2)_m\right]^+\ I^-,\ -\left[(CH_2)_lNR^1R^2(CH_2)_m\right]^+I^-$$

sowie n = 0 bis 10 und l, m = 1, 2 oder 3, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß anstelle der definierten Sulfoniumiodide der allgemeinen Formel 1 oder 2 auch äquimolare Gemische der zugrundeliegenden organischen Sulfide und eine Iodverbindung R^1I eingesetzt werden können.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Molverhältnis Iod zu Sulfoniumiodid 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Umsetzung von Sulfiniumiodid und Iod im Temperaturbereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise bereits bei Raumtemperatur, unter dem Eigendruck der Komponenten erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Umsetzungsprodukte hochviskose bis flüssige Sulfoniumpolyiodide mit hoher elektrischer Leitfähigkeit bei Raumtemperatur resultieren.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** daß bereits die Sulfoniumpolyiodide mit einem Molverhältnis von Iod zu Sulfoniumiodid von 1 bis 2 elektrischen Leitfähigkeiten in der gleichen Größenordnung zeigen wie die Produkte mit Molverhältnissen von 7 und größer.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die gemäß der Erfindung hergestellten Sulfoniumpolyiodide dienen der Anwendung als aktive Katodenmassen in elektrochemischen Zellsystemen hoher Energiedichte für den vorzugsweisen Einsatz in Geräten mit geringem elektrischen Leistungsbedarf.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Iodhaltige aktive Katodenmassen für elektrochemische Zellsysteme sind mannigfaltig in der Patentliteratur und in Originalmitteilungen wissenschaftlicher Fachzeitschriften beschrieben.
Dabei handelt es sich sowohl um Charge-Transfer-Komplexe des Iods mit geeigneten Donatoren, wie z. B. Pyrazin (JP-PS 8141672), Phenothiazon (JP-PS 7883029, JP-PS 7961635, JP-PS 8025958, JP-PS 8025927, JP-PS 8053875, JP-PS 81145666), Poly-2-vinylpyridin (BRD-OS 2166543, US-PS 4157433 u. a.), als auch um Verbindungen oder Gemische des Iods mit quartären Ammoniumiodiden, die Polyiodide der allgemeinen Formel NR_4I_x ergeben. Eingesetzte quartäre Ammoniumverbindungen sind z. B. N-Alkylchinoliniumiodide (JP-PS 80115270), N-Alkylpyridiniumiodide (JP-PS 8142961, JP-PS 823374) und N-Alkylurotropiniumiodide sind auch bereits vorgeschlagen worden.
In allen ausgeführten Fällen handelt es sich um Verbindungen, die N-Donatoren enthalten oder aber um Polyiodide, deren Gegenion ein quartäres Ammoniumkation ist. Sulfoniumpolyiodide mit hohem Iodgehalt als aktive Katodenmassen sind bislang nicht beschrieben.
Trialkylsulfoniumsalze sind im Zusammenhang mit elektrochemischen Stromquellen bislang nur unter dem Gesichtspunkt untersucht, daß Trialkylsulfoniummonoiodide im Gemisch mit Silberiodid oder Kupfer(I)-iodid die Ag^+- bzw. Cu^+-Ionenleitfähigkeit wesentlich erhöhen (R. G. Linford et al., Power Sources 6, 511 [1977]).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Sulfoniumpolyiodiden mit guter elektrischer Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und einem hohen Iodgehalt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Für die Anwendung von Iod als Katode in elektrochemischen Zellsystemen sind Katodenmassen notwendig, die sowohl über eine gute elektrische Leitfähigkeit verfügen, um den Zellwiderstand klein zu halten, als auch einen hohen Masseanteil Iod enthalten, um hohe Energiedichten zu erzielen.
Des weiteren soll bei diesem Anwendungszweck die elektrische Leitfähigkeit der Polyiodide auch bei geringerem Iodgehalt erhalten bleiben, um zu gewährleisten, daß der Zellwiderstand während der Entladung nicht drastisch steigt. Diese Anforderungen an Iodkatoden erfüllen die hergestellten Sulfoniumpolyiodide.
Elektrisch leitende Sulfoniumpolyiodide mit den oben geforderten Eigenschaften erhält man, indem man erfindungsgemäß in einfachster Weise geeignete Sulfoniumiodide mit Iod in einem geeigneten Molverhältnis in fester Phase zur Reaktion bringt.
Geeignete Sulfoniumiodide sind zugänglich, indem man organische Sulfide mit Iodverbindungen R^1I zu Sulfoniumiodiden der allgemeinen Formeln 1 oder 2

$$RR^1R^2S^+\,I^- \qquad (1)$$

$$[RR^1SCH_2(Z)_nCH_2SRR^1]^{2+}\,I_2^{2-} \qquad (2)$$

in denen R, R^1 und R^2 = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Heteroalkyl- und
Z = $-CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, $-CH_2SCH_2-$, $-CH_2NR^2CH_2-$, $-(CH_2)_lO(CH_2)_m-$,

$$\left[(CH_2)_lSR^1(CH_2)_m\right]^+I^-,\quad \left[(CH_2)_lNR^1R^2(CH_2)_m\right]^+I^-$$

sowie n = 0–10 und l, m = 1, 2 oder 3
bedeuten, umsetzt.
Als Sulfide können z. B. einfache symmetrische oder unsymmetrische Sulfide RR^2S bzw. Disulfide der Strukturen $RS(CH_2)_nSR$, $RSCH_2(CH_2O\,CH_2)_nCH_2SR$, $RS(CH_2)_lNR^2(CH_2)_mSR$ oder $RS(CH_2)_lS(CH_2)_mSR$ eingesetzt werden. Letztere sind durch nucleophile Substitution aus entsprechenden α,ω-Dihalogenverbindungen und Thiolen bzw. α,ω-Dimercaptoverbindungen mit Halogenalkanen erhältlich.
Als Iodverbindungen können Monoiodid- oder α,ω-Diiodalkane, wie 1,3-Diiodpropan, 1,4-Diiodbutan oder 1,6-Diiodhexan, Verwendung finden. Für die sauerstoff- und stickstoffunktionalisierten Verbindungen stehen als Ausgangsstoffe Oligoethylenglykole, deren Chlorhydrine bzw. ethoxylierte primäre Amine technisch zur Verfügung.
Die genannten Beispiele erläutern die möglichen Verbindungen, ohne die Ansprüche zu begrenzen.
Anstelle der definierten Sulfoniumiodide der allgemeinen Formeln 1 oder 2 können auch zu deren „In-situ"-Bildung äquimolare Gemische der zugrundeliegenden organischen Sulfide und einer Iodverbindung R^1I eingesetzt und mit Iod in geeignetem Molverhältnis umgesetzt werden.
Das Molverhältnis Iod zu Sulfoniumiodid zur Herstellung elektrisch leitender Sulfoniumpolyiodide liegt im Bereich von 1 bis 50:1, vorzugsweise zwischen 1 bis 30:1. Die so erhaltenen Produkte sind hochviskose bis flüssige Stoffe, die in Abhängigkeit von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung elektrische Leitfähigkeiten von 10^{-4} bis 10^{-1} S/cm bei Raumtemperatur zeigen.
Der Vorteil gegenüber bekannten Lösungen besteht darin, daß

- die Umsetzung in einfachster Weise bereits durch Vermischen der Ausgangskomponenten bei niedrigen Temperaturen erfolgt und dadurch iodverbrauchende Nebenreaktionen weitgehend ausgeschlossen sind,
- die gemessenen Leitfähigkeiten deutlich höher liegen als der vielfach beschriebenen Verbindungen und Gemische des Iods mit quartären Ammoniumverbindungen,
- auch die Mischungen von Iod mit Sulfoniumiodiden bereits bei niedrigen Molverhältnissen Iod zu Sulfoniumiodid sehr gute elektrische Leitfähigkeiten aufweisen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
0,07 mol 1,2-Bis-(butylthio)-ethan (15 g) in 10 ml absol. Aceton werden mit 19,9 g Iodmethan versetzt. Innerhalb von 2 bis 3 Tagen entsteht ein öliges Produkt. Das Lösungsmittel wird destillativ abgetrennt und wenig absol. Ethanol zugesetzt. Bei –30°C kristallisiert so in 20%iger Ausbeute S,S'-Ethylen-bis-(butylmethylsulfoniumiodid)
$C_{12}H_{28}I_2S_2$ I ber./gef.: 51,77%/51,76%
Fp.: 84–86°C
Die Umsetzung von S,S'-Ethylen-bis-(butylmethylsulfoniumiodid) mit festem Iod im Molverhältnis 1:7 ergibt nach 12 h Reaktionszeit bei 80°C ein flüssiges Produkt mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 22 mS/cm bei 25°C.

Beispiel 2
Durch Umsetzung von 0,06 mol Bis-[2-(butylthio)ethyl]-sulfid in 20 ml absol. Aceton mit 0,18 mol Iodmethan entsteht S,S'-(2,2'-Thio-diethyl)-bis-(butylmethylsulfoniumiodid). Das Rohprodukt wird abgesaugt und aus absol. Aceton/Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 24% d. Th.
$C_{14}H_{32}I_2S_3$ I ber./gef.: 46,03%/46,11%
Fp.: 90°C
Durch Vermischen von S,S'-(2,2'-Thio-diethyl)-bis-(butylmethylsulfoniumiodid) mit Iod im Molverhältnis 1:7 entsteht bei Raumtemperatur ohne jegliche thermische Behandlung eine tiefrote Flüssigkeit mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 17,3 mS/cm bei 25°C.

Beispiel 3
15 g 6,9-Dioxa-3,12-dithia-tetradecan in 20 ml absol. Aceton werden mit 17,5 g Iodmethan zur Reaktin gebracht. Das entstehende Öl wird mit Ether überschichtet und nach Zusatz eines Impfkristalls kristalliert bei −30°C S,S'-(2,2'-Ethylendioxyd-diethyl)-bis-(ethylmethylsulfoniumiodid). Das Rohprodukt wird abgesaugt, dreimal mit Aceton gewaschen und getrocknet.
Die Ausbeute beträgt 86%.
I theor./prakt.: 48,47%/48,05%
Fp.: 54–56°C
Die Umsetzung des so gewonnenen Salzes mit Iod im Molverhältnis Iod zu Substrat gleich 1:1 im geschlossenen Reaktionsgefäß bei 80°C und einer Reaktionszeit von 6 Stunden, ergibt eine tiefrote Flüssigkeit mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Beispiel 4
Analog Beispiel 3, jedoch wird bei der Umsetzung des gewonnenen Salzes mit Iod ein Molverhältnis 1:10 gewählt. Dabei ist zu beobachten, daß die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ohne jegliche zusätzliche thermische Behandlung abläuft.
Es bildet sich eine tiefrote Flüssigkeit mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 31 mS/cm bei 25°C.

Beispiel 5
Äquimolare Mengen von 6,9-Dioxa-3,12-dithia-tetradecan und Iodmethan werden mit Iod im Molverhältnis 1:2:7 bei Raumtemperatur vermischt. Die Umsetzung erfolgt ohne zusätzliche thermische Behandlung und ergibt ein flüssiges Produkt mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 19,6 mS/cm bei 25°C.

Beispiel 6
Analog Beispiel 5 werden Di-n-butylsulfid, Iodmethan und Iod bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1:7 zu einer schwarzen Flüssigkeit mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 28 mS/cm bei 25°C umgesetzt.