

**Elektrochemische Enthalogenie
chlorierter Aromaten
mittels Nickel(II)-Komplexen
als Mediatoren in Methanol**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Dirk Nünnecke

aus Hamburg

Hamburg 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Voß
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 5. Dezember 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis September 2000 im Institut für Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Voß angefertigt.

Für die Überlassung des Themas, die vielen Anregungen, den großen Einsatz und die ständige Hilfsbereitschaft bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. J. Voß.

**Meinen Eltern
und
Großeltern
und
Franka**

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	5
2	Allgemeiner Teil	6
2.1	Elektroreduktion chlorierter Aromaten	6
2.1.1	Historische Betrachtung und bisherige Arbeiten	6
2.1.2	Mechanismus der elektrochemischen Reduktion chlorierter Aromaten	7
2.2	Indirekte Elektrolyse	8
2.3	Mediatoren	10
2.3.1	Bedingungen	10
2.3.2	Verwendete Mediatoren	12
2.3.3	Bisherige Arbeiten zu den verwendeten Mediatoren	14
2.4	Elektrolysezellen	18
2.4.1	Batchzelle	19
2.4.2	Durchflusszelle	20
2.4.3	Zelle zur Elektrocarboxylierung	22
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Synthesen	23
3.1.1	Darstellung der Mediatoren	23
3.1.2	Darstellung von Ausgangs- und Referenzverbindungen	24
3.2	Elektrochemie	27
3.2.1	Elektrochemische Untersuchungen an Mediatoren und Substraten	27
3.2.2	Indirekte Elektrolyse chlorierter Benzole	29
3.2.3	Indirekte Elektrolyse chlorierter, mehrkerniger Aromaten	38

3.2.4	Indirekte Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin in einer Durchflusszelle	48
3.2.5	Indirekte Elektrolyse zur Deuterierung aromatischer Verbindungen	50
3.2.6	Indirekte Elektrocarboxylierung	52
3.3	Katalysemechanismen	54
4	Ausblick	58
5	Zusammenfassung	59
6	Summary	62
7	Experimenteller Teil	64
7.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	64
7.2	Synthesen	67
7.2.1	Darstellung der Mediatoren	67
7.2.2	Darstellung von Referenz- und Ausgangsverbindungen	71
7.3	Elektrolysen	84
7.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Elektrolysen	84
7.3.2	Elektrolysen chlorierter Benzole	85
7.3.3	Elektrolysen chlorierter Naphthaline	95
7.3.4	Elektrolysen chlorierter Dibenzofurane	99
7.3.5	Elektrolyse von 2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	103
7.3.6	Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin in einer Durchflusszelle	103
7.3.7	Elektrolysen zur Deuterierung aromatischer Verbindungen	104
7.3.8	Elektrocarboxylierung von 1-Chlornaphthalin	105
8	Gefahrenabschätzung	108
9	Literaturverzeichnis	110

Verwendete Abkürzungen

abs.:	absolut
DC:	Dünnschichtchromatographie
DDT:	1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan
DMF:	Dimethylformamid
DMSO:	Dimethylsulfoxid
E:	Potenzial
F:	Faradaykonstante (96485 As/mol)
FID:	Flammenionisationsdetektor
GC:	Gaschromatographie
GLM:	Gesamtladungsmenge
HMDE:	Hanging Mercury Drop Electrode
IR:	Infrarot
MS:	Massenspektrum
n:	Anzahl der übertragenen Elektronen
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance
PCB:	Polychlorierte Biphenyle
PCN:	Polychlorierte Naphthaline
PCP:	Pentachlorphenol
RT:	Raumtemperatur
SCE:	Standard Calomel Elektrode
TBATB:	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat
TCDD:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
TEAB:	Tetraethylammoniumbromid
TPATB:	Tetrapropylammoniumtetrafluoroborat
vs.:	versus
WLD:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Chlororganische Verbindungen warten mit einer Fülle an Eigenschaften auf, die leicht über ihren Halogenierungsgrad variiert werden können. Sie sind für die Industrie auch deshalb besonders interessant, da sie in der Produktion kostengünstig herzustellen sind. Zu den wichtigsten Merkmalen zählen eine enorme Hitzebeständigkeit, ihre elektrische Isolatorfähigkeit, ihre Beständigkeit gegen Säuren und Basen, ihre flammenhemmende Wirkung sowie ihre fungiziden, bakteriziden, herbiziden, mollusciziden, algiziden und insektiziden Eigenschaften.

Die kommerzielle Einführung dieser Verbindungen durch die Industrie begann ab 1930. So kamen solche Substanzen häufig in Form eines Gemisches verschiedener Isomere mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad bei verschiedensten Anwendungen zum Einsatz und wurden so über viele Jahre in die Umwelt getragen.

Nachfolgend sind die bekanntesten Substanzklassen oder Einzelverbindungen, die die chlororganische Chemie hervorgebracht hat, mit ihren Anwendungen aufgeführt:

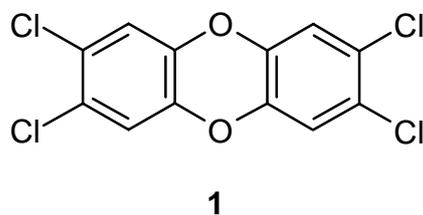
- ◆ **PCN:**^{[64],[70],[121]} Trafoöl, Kondensatorflüssigkeit, Motoröladditiv, Holzkonservierung, Kabelummantelung, Fungizide, Pestizide, Flammenschutzmittel
- ◆ **PCB:**^[165] Flammenschutzmittel, Hydrauliköl, Trafoöl, Kondensatorflüssigkeit, Kühlmittel, Klebstoff, Schmieröl, Verwendung bei der Produktion von Farben, Plastik und Ummantelungsmaterialien
- ◆ **PCP:**^[30] Holzschutz und –konservierung
- ◆ **DDT:**^[62] Insektizid

Neben diesen Produkten von industriellem Nutzen, gibt es noch eine Reihe besonders toxischer Verbindungen, die chlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und –furane,^[7] welche bei

unkontrollierten Verbrennungsvorgängen chlororganischen Abfalls, z.B. in Müllverbrennungsanlagen, aber auch bei Waldbränden und Vulkanausbrüchen^[55] entstehen. Ferner können chlorierte Dioxine als Nebenprodukte bei der Synthese von anderen Organochlorverbindungen auftreten, z.B. wurde es in dem als „Agent Orange“ bekannt gewordenem Produkt, bei dem es sich um 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure handelt, gefunden, welches die Amerikaner im Vietnamkrieg als Entlaubungsmittel eingesetzt haben.

Erst nach und nach ist man sich auch des Gefährdungspotenzials für die Umwelt, das in diesen Verbindungen steckt, bewusst geworden. Mutagene, teratogene und kanzerogene Wirkungen werden immer mehr derartiger Verbindungen zugeschrieben.^[61] Ab 1960 wurden die ersten dieser Verbindungen als Umweltkontaminanten erkannt.

Spätestens seit der Katastrophe von Seveso 1976, bei der eine Ortschaft in Norditalien mit dem Ultragift „Dioxin“ (TCDD: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin) (**1**) kontaminiert wurde, sind halogenierte Verbindungen in den Mittelpunkt ökologischer Diskussionen^[157] und damit auch in den Fokus toxikologischer^{[23],[24],[61],[96],[124]} sowie entsorgungstechnischer Untersuchungen gerückt.



Bis 1990 wurden weltweit über 1 Million Tonnen PCB hergestellt, von denen ca. 400.000 Tonnen in die Umwelt gelangt sind. Dabei ist es die Persistenz dieser Verbindungen, die diese Substanzklassen so schädlich für die Umwelt machen, da sie sich weit verbreitet und als Folge davon ubiquitär in den verschiedensten Ökosystemen akkumuliert^[48] haben. Durch ihren lipophilen Charakter reichern sich diese Substanzen über die Nahrungskette vor allem im Fettgewebe an. So finden sich diese Substanzen genauso in menschlicher Muttermilch, wie auch in marinen Organismen wieder. Ähnlich sieht es bei den PCN aus, deren Produktion die Marke von 150.000 Tonnen überschritten hat. Heutzutage werden die meisten der oben genannten Substanzen aufgrund der publik gewordenen Gefahren nicht mehr produziert und verwendet. In vielen Staaten ist ihr Einsatz sogar gesetzlich verboten.

Die über viele Jahre bedenkenlos hergestellten und eingesetzten Verbindungen sind damit schleichend zu einem großen Problem geworden. Überall wurden Standorte entdeckt, die eine hohe Konzentration dieser Kontaminanten in Böden, in Abwässern oder in Abgasen/Flugaschen aufwiesen und damit eine potenzielle Gefahrenstelle darboten.

Folglich wurden die verschiedensten Verfahren^{[62],[80],[81],[165]} entwickelt, um diese Verbindungen wieder zu vernichten oder zumindest unschädlich zu machen.

Neben der Möglichkeit, diese Substanzen zu deponieren, wodurch sie natürlich nicht verschwinden, sondern nur „unter Verschluss“ gehalten werden, wurde eine ganze Reihe an Entsorgungsmethoden entwickelt.

In erster Linie kommt dabei die kontrollierte Hochtemperaturverbrennung^[147] zum Tragen. Daneben werden alternative Methoden entwickelt, die darauf abzielen, durch Enthalogenie den vergleichsweise ungiftigen Grundkörper zu erhalten. Dazu zählen chemische Reaktionen sowie photochemische, biotechnische oder elektrolytische Verfahren.

Die chemischen Verfahren setzen die zu dekontaminierenden Chloraromaten mit stark reduzierenden Reagenzien, z.B. Alkalimetallen^{[12],[57],[71]} oder Natriumhydrid, meist in Kombination mit Übergangsmetallkomplexen,^{[67],[76],[82],[83],[84],[86],[92],[133],[134],[163],[164],[166]} um und bewirken so eine Teil- oder Totalenthalogenie.

Photochemische Reaktionen^[153] spalten die Chlor-Kohlenstoffbindung in chlorierten Aromaten durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch indirekte Photolyse, bei der Katalysatoren die Energieübertragung vermitteln.

Erste Erfolge bei der Enthalogenie niederchlorierter Substanzen zeichnen sich bei dem Einsatz von Bakterien ab.^{[123],[159]} Hier sind allerdings sehr diffizile Versuchsbedingungen (Temperatur/pH-Wert) einzuhalten. Ferner sind hochchlorierte Kontaminanten einem mikrobiellen Abbau nicht zugänglich, da diese Verbindungen für die Mikroorganismen zu toxisch und nicht genügend bioverfügbar sind.

Ferner gibt es die elektrolytischen Verfahren zur Enthalogenie chlorierter Schadstoffe.^{[11],[19]} Hier reichen die Möglichkeiten von der direkten Elektroreduktion^{[29],[88],[89],[142]}

über den Einsatz von modifizierten Elektroden^{[28],[74],[143]} oder Mediatoren^[56] bis hin zum oxidativen Abbau.^{[68],[77],[126]}

Bisher konnte sich allerdings keines der genannten Verfahren als echte Alternative zu der Hochtemperaturverbrennung durchsetzen, weil jede Methode Nachteile, wie zu hohe Kosten, die ungünstigen Reaktionsbedingungen, die schlechten Ausbeuten oder zu lange Reaktionszeiten besitzt. Dennoch besteht auf diesem Gebiet weiterhin ein großer Forschungsbedarf auch deswegen, weil auch die Verbrennung Risiken birgt, z.B. durch einen Filterdurchbruch oder zu niedrige Verbrennungstemperatur.

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voss wurde die Thematik des elektrochemischen Abbaus chlorierter Xenobiotika bereits 1987^[118] aufgegriffen.

Bei den bis dahin bekannten Arbeiten, die die Elektrolyse als einen Weg zur Entsorgung chlorierter Schadstoffe vorstellen, wurde in der Regel Acetonitril, DMF (Dimethylformamid) oder DMSO (Dimethylsulfoxid) als Lösungsmittel verwendet und ein Quecksilbersee als Arbeitselektrode eingesetzt. Da diese Stoffe zum einen sehr teuer sind und zum anderen für sich schon Problemstoffe darstellen, sind dieses keineswegs geeignete Bedingungen, um damit eine Elektrolyse zu Entsorgungszwecken durchzuführen.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Voss^[148] ist man deshalb dazu übergegangen, die Elektrolysen in Methanol oder — noch besser — Wasser als Lösungsmittel durchzuführen, wobei Blei oder Kohle anstelle von Quecksilber als Katodenmaterial verwendet wird.

Erfolgreich wurden sowohl aromatische Verbindungen, wie chlorierte Benzole,^{[118],[119],[148]} Biphenyle,^{[1],[79],[119]} Naphthaline,^[155] Dibenzo-*p*-dioxine,^{[1],[149]} Dibenzofurane,^{[1],[98],[149],[150]} Anisole^[72] und Phenole^[73], als auch aliphatische Verbindungen — ausgewählte Insektizide, wie Aldrin, Mirex^{[45],[47]} und Endosufan^{[45],[46]} — enthalogeniert. Ebenso wird auch die elektrochemische Carboxylierung untersucht,^{[49],[50],[51]} wobei durch Substitution des Chlors durch eine Carboxylgruppe die Funktionalität eines Schadstoffs so verändert wird, dass die Bioverfügbarkeit erhöht und dadurch eine Metabolisierung durch Bakterien ermöglicht wird.

1.2 Zielsetzung

Bei einigen der oben genannten Arbeiten aus dem Arbeitskreis von Prof. Voss war die Beobachtung gemacht worden, dass die direkte Elektrolyse neben der Enthaloxygenierung zum Teil auch hydrierte Spezies als Nebenprodukte liefert, welche in einigen Fällen sogar das Hauptprodukt stellen. Diese Aussage betrifft aber nur die anellierte bzw. konjugierte Aromaten, wie Naphthalin, Biphenyl oder Dibenzofurane, nicht dagegen die einkernigen Aromaten, wie Benzol oder Phenol.

Die Aufgabenstellung bestand folglich darin, die Selektivität der elektrochemischen Enthaloxygenierung entscheidend zu erhöhen. Die Bildung hydrierter Produkte sollte möglichst gänzlich vermieden werden. Ferner ist die Elektrodenreaktion bei der direkten Elektrolyse sehr gehemmt und hohe Überspannungen sind notwendig. Dies erfordert ein hohes Reduktionspotenzial und hat schlechte Stromausbeuten zur Folge. Alternativen zu den bisher verwendeten toxischen Bleikatoden sollten erprobt werden.

Zur Bewältigung dieser Problemstellungen sollte die indirekte Elektrolyse herangezogen werden. Bei der indirekten Elektrolyse fungiert ein Mediator als eine Art Katalysator, so dass die indirekte Elektrolyse unter vergleichsweise schonenden Bedingungen durchgeführt werden kann. Hierzu musste zunächst ein geeigneter Mediator gefunden werden, der für diese Problematik geeignet, z.B. in der reduzierten Form in Methanol stabil, war. Die Erprobung sollte zunächst in einer Batchzelle mit chlorierten Benzolen als den einfachsten Vertretern aus der Klasse der chlorierten Aromaten erfolgen und dann auf weitere ausgewählte chlorierte Xenobiotika übertragen werden.

Ferner sollte auch getestet werden, inwieweit sich dieses Prinzip auf eine kontinuierlich arbeitende Elektrolysezelle anwenden lässt, wofür eigens ein Modell für eine Durchflusszelle entwickelt werden sollte.

Ebenso war geplant, zu prüfen, ob sich die Mediatoren dazu eignen, anstelle von Wasserstoff selektiv ein Deuteriumatom in ein Substrat einzubringen.

Abschließend sollte erprobt werden, ob sich die indirekte Elektrolyse auch auf die elektrochemische Carboxylierung übertragen lässt.

2 Allgemeiner Teil

Die organische Elektrochemie stellt ein vielseitiges Werkzeug dar, um Moleküle zu verändern.^{[75],[145]} Da die Elektrolyse prinzipiell keine zusätzlichen Reagenzien benötigt, ist es eine sehr saubere Methode. Durch wahlweise katodische oder anodische Arbeitsweise bietet sich eine breite Palette von Reaktionen an. Folglich sind elektrophile, nukleophile und radikalische Reaktionen möglich.

Damit stellt die Elektrolyse bei einigen Anwendungen eine interessante Alternative zur konventionellen organischen Synthese dar. C-C-Knüpfungen, intramolekulare Ringschlüsse und Substitutionen sind nur einige Anwendungsbeispiele für den erfolgreichen Einsatz der organischen Elektrochemie.

2.1 Elektroreduktion chlorierter Aromaten

2.1.1 Historische Betrachtung und bisherige Arbeiten

Die katodische Reduktion der aromatischen Halogen-Kohlenstoffbindung ist schon seit langem bekannt und Forschungsgegenstand einer Vielzahl an Publikationen.^{[44],[117]}

Bereits 1937 haben M. Busch und W. Weber^[21] Brombenzol in Methanol erfolgreich an einer Bleikatode zu Benzol enthalogeniert.

1949 haben H. Brintzinger und E. Schneider^[18] die Untersuchungen auf verschiedene monohalogenierte Benzole erweitert. Dabei haben sie Iod-, Brom- und Chlorbenzol in Methanol an einer Bleikatode mit dem Ergebnis elektrolysiert, dass Iod- und Brombenzol enthalogeniert werden, Chlorbenzol dagegen keine Reaktion eingeht.

Unter den „klassischen“ Elektrolysebedingungen, also in einem aprotischen Lösungsmittel (DMSO) und mit einem Quecksilber-Pool als Katode, haben S.O. Farwell, F.A. Beland und R. D. Geer 1975 erstmals eine systematische Untersuchung aller chlorierten Benzole^[39] und der einkernig chlorierten Biphenyle^[40] vorgenommen und deren bevorzugte Abbauewege

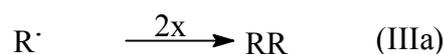
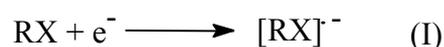
niedergeschrieben. Es gelang in beiden Fällen eine glatte Enthalogenerung. Die Biphenyle wurden dabei aber teilweise hydriert.

D. Petersen^[118] hat 1988 umfassende Untersuchungen zur Enthalogenerung der chlorierten Benzole in protischen Lösungsmitteln unternommen. Mit einer Bleikatode und Methanol als Lösungsmittel, gelang es ihm, als Elektrolyseprodukt eine Mischung aus Benzol und Monochlorbenzol (2:1) zu erhalten. Dabei hat er festgestellt, dass eine Abhängigkeit der Reaktion von der Stromdichte bestand.

E. Waller^[155] weitete 1998 diese Ergebnisse auf die Elektroreduktion der chlorierten Naphthaline aus. Unter den gleichen Bedingungen, wie bei Petersen beschrieben, trat eine Enthalogenerung ein. Allerdings bildeten sich Produktgemische, die hydrierte Naphthaline als Nebenprodukte enthielten.

2.1.2 Mechanismus der elektrochemischen Reduktion chlorierter Aromaten

Der Mechanismus der direkten Elektroreduktion halogener Aromaten lässt sich wie folgt formulieren:



An der Katode wird ein Elektron auf den Aromaten übertragen, wobei sich ein kurzlebiges Radikalanion bildet (I). Dieses zerfällt schnell in ein Halogenidanion und ein Radikal (II). Das so entstandene Radikal hat je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Möglichkeiten, sich zu stabilisieren. Entweder kommt es zu einer Kombination zweier Radikale, wobei eine C-C-Bindung geknüpft wird (IIIa); denkbar ist aber auch, dass von einem Lösungsmittelmolekül oder aus dem Leitsalz ein Wasserstoffradikal übertragen wird (IIIb),^[91] oder durch Aufnahme eines weiteren Elektrons wird ein Carbanion (IIIc) gebildet, das schließlich protoniert wird.

Auch vom Charakter des Halogens hängt der Verlauf der Elektrolyse maßgeblich ab. Die Leichtigkeit der Reduzierbarkeit einer aromatischen Halogen-Kohlenstoffbindung nimmt, analog der Enthalogenerung von Alkylhalogeniden,^{[97],[99]} von Iod über Brom und Chlor bis hin zum Fluor immer weiter ab: **Iod > Brom > Chlor > Fluor**

Die auf den Aromaten übertragenden Elektronen können durch die kleiner werdenden Atomradien der Halogene schlechter stabilisiert werden. Dagegen nimmt in dieser Reihe die Bindungsstärke immer weiter zu. Folgerichtig muss in dieser Richtung auch der Wert des negative Potentials ansteigen, welches für eine Reduktion nötig ist.

2.2 Indirekte Elektrolyse

Als indirekte Elektrolyse bezeichnet man eine Elektrolyse, bei der die Elektronenübertragung auf das Substrat nicht an der Elektrode stattfindet, sondern mittels eines sogenannten Mediators (*lat.*: Vermittler) arrangiert wird.^{[25],[129],[130],[131],[132],[136],[146],[159]}

Die folgende Abbildung (*Abb. 1*) zeigt das Prinzip einer indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Reduktion:

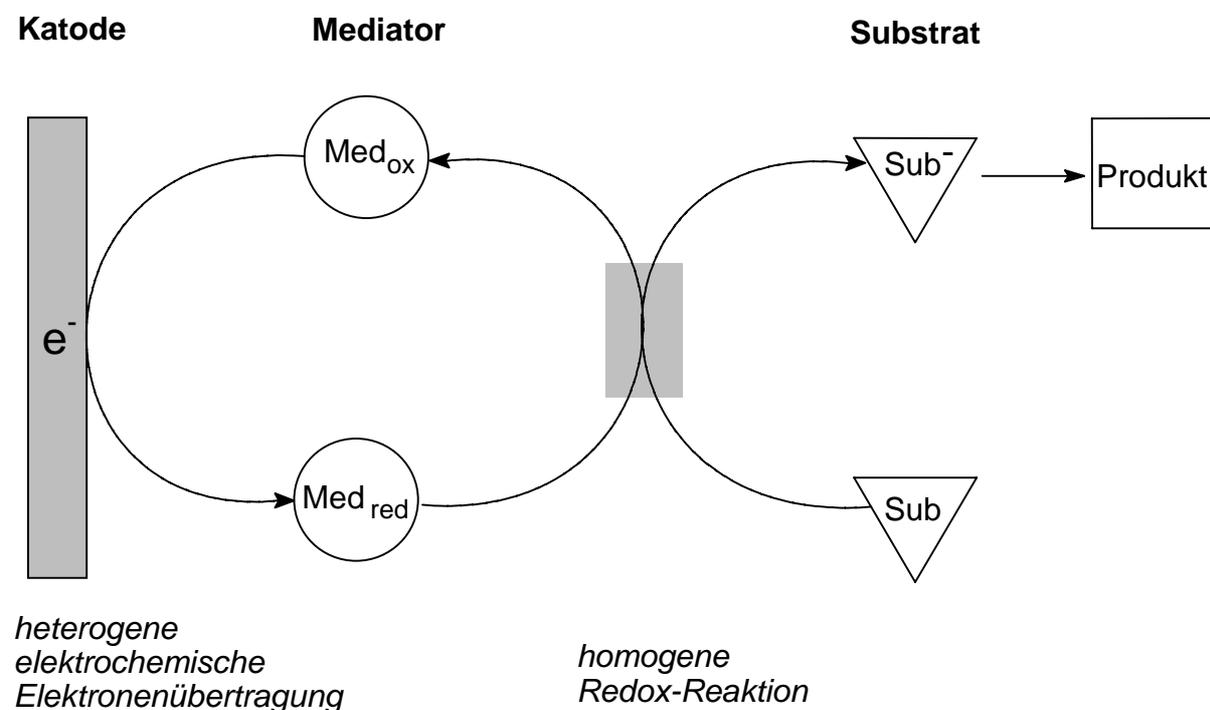


Abb. 1: Prinzip der indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Reduktion.

Der Mediator, der in der Elektrolyt-Lösung zunächst in seiner oxidierten Form vorliegt, wandert zur Katode und nimmt ein oder mehrere Elektronen auf, wobei er in seine reduzierte Form übergeht. Nun ist der Mediator seinerseits in der Lage, die Elektronen auf ein Substrat zu übertragen. Dabei geht er wieder in die ursprüngliche oxidierte Form über. Bei einem Mediator handelt es sich folglich um ein Katalysator, welcher elektrochemisch regeneriert wird.

Im Gegensatz zur klassischen Elektrolyse erfolgt der Elektronentransfer auf das Substrat nicht als heterogener, sondern als homogener Prozess. Die Elektronenübertragung von der Katode zum Substrat vollzieht sich in zwei Schritten. Nach einer heterogenen, elektrochemischen Elektronenübertragungsreaktion von der Elektrode auf den Mediator folgt eine Redoxreaktion des Mediators mit dem Substrat.

Das Prinzip der indirekten Elektrolyse besitzt gegenüber einer herkömmlichen Elektrolyse einige Vorteile:

- ◆ Verlagerung des Orts der Reaktion von der Elektrodenoberfläche in die Lösung
- ◆ Heterogene Elektronenübertragung → Homogene Elektronenübertragung
- ◆ Wegfall von Überspannungen an der Elektrode
- ◆ *Schnelle* und *reversible* Reaktion des Mediators an der Elektrode
- ◆ Vermeidung der Passivierung der Elektrode
- ◆ Erhöhung der Selektivität der Reaktion
- ◆ Benötigtes Reduktionspotenzial ist geringer
- ◆ Weniger umweltschädliche Katodenmaterialien können eingesetzt werden
- ◆ Weniger umweltschädliche Lösungsmittel und Leitsalze können verwendet werden

Folglich ist die Anwendung der indirekten Elektrolyse der direkten Elektrolyse vorzuziehen, insbesondere deshalb, weil die Selektivität dieser Reaktion entscheidend höher ist. Die Problematik besteht allerdings darin, einen passenden Mediator für die gewünschte Reaktion zu finden.

2.3 Mediatoren

2.3.1 Bedingungen

Mediatoren können verschiedenartige Verbindungen sein, die reversibel ein oder mehrere Elektronen aufnehmen und wieder abgeben können. Hierfür kommen anorganische Salze,^{[158],[162]} Übergangsmetall-Komplexe oder organische Verbindungen^{[6],[16],[56],[78],[125]} in Frage.

Soll ein Mediator auf eine bestimmte Problemstellung angewendet werden, so wird die Auswahl durch die vorgegebenen Parameter (Lösungsmittel, Substrat, Potenzial, Elektrodenmaterial, Leitsalz) schnell begrenzt. Die Anwendbarkeit der indirekten Elektrolyse ist an bestimmte Anforderungen an den Mediator geknüpft:

- ◆ Reduzierte und oxidierte Form des Mediators müssen chemisch stabil sein. Sie dürfen nicht anderweitig abreagieren, da sonst die katalytische Aktivität stark verringert wird.
- ◆ Elektronenübertragung von der Elektrode auf den Mediator und die anschließende Reaktion mit dem Substrat müssen schnell und reversibel sein; andernfalls verlängern sich die Reaktionszeiten, was häufig Nebenreaktionen begünstigt oder teure Elektrodenmaterialien erfordert.
- ◆ Eine Redoxreaktion mit einer anderen als der gewünschten Verbindung, zum Beispiel mit dem Solvens oder dem Leitsalz, darf nicht stattfinden oder muss unterdrückt werden.
- ◆ Reduzierte und oxidierte Form müssen im Elektrolyten ausreichend löslich sein.

Im Falle der vorliegenden Dissertation galten folgende Rahmenbedingungen für die Elektrolyse:

Substrat: Ein typisches Merkmal für viele Xenobiotika ist ihre Halogen-Aryl-Bindung. Daher sollten chlorierte Benzole als Modellsubstanzen für chlorierte Aromaten sowie exemplarisch einige Umweltkontaminanten, wie PCN, chlorierte DBF und DBD, untersucht werden.

Lösungsmittel: Das Lösungsmittel muss kostengünstig, nicht zu toxisch und protischer Natur sein. Typische Lösungsmittel für Elektrolysen wie DMF, DMSO und Acetonitril waren somit komplett ungeeignet. Wasser wiederum zeigt für die meisten der zu untersuchenden Substrate zu geringe Lösungseigenschaften, so dass Methanol, welches günstige physikalische Eigenschaften aufweist, hier einen praktikablen Kompromiss darstellt.

Potenzialbereich: Der geforderte Potenzialbereich ist bedingt durch die untersuchten Substrate und liegt zwischen -1.5 V bis $-2.1\text{ V vs. Ag/AgBr}$. Das Halbstufenpotenzial der Mediatoren selbst muss dagegen unterhalb des Lösungsmittelzersetzungspotenzial liegen (Methanol: $E_{1/2} = -1.5\text{ V vs. Ag/AgBr}$), also im Bereich von -0.8 V bis -1.3 V . Geeignete Mediatoren sind in der Lage, diese Differenz von 500 mV bis 800 mV zu überbrücken, da bei ihnen die heterogene Elektronenübertragung zwischen Elektrode und Metall-Komplex nicht gehemmt ist. Im Gegensatz dazu weist die Elektronenübertragungsreaktion zwischen einer Elektrode und einem organischen Substrat hohe Überspannungen auf.

Elektroden: Die Elektroden sollten möglichst nicht aus giftigen Materialien wie Quecksilber oder Blei bestehen. Im Falle von Blei besteht die Gefahr, dass durch Korrosion toxische Metall-Organyle freigesetzt werden^[74] und bei der Verwendung von Quecksilber können gefährliche Verbindungen in Form von RHgX entstehen. Ferner müssen hier die oben erwähnten Wechselwirkungen mit dem Mediator bedacht werden. Grafit erwies sich später als eine gute Wahl. Im Falle der Elektrocboxylierung wurden außerdem Magnesiumopferanoden verwendet.^[22]

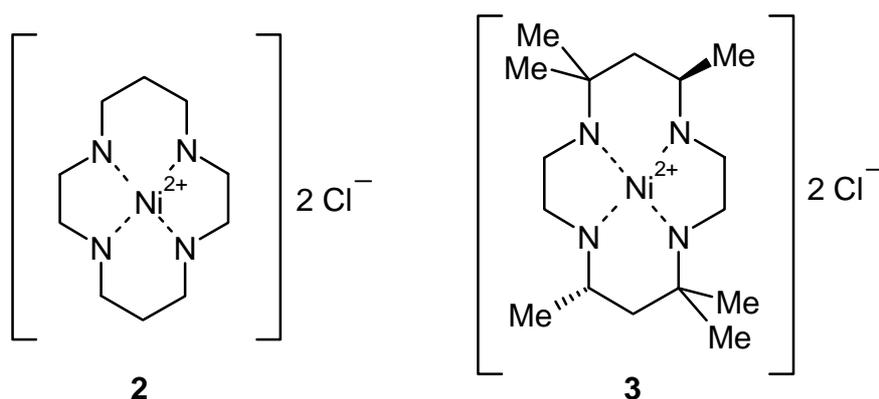
Die übrigen Variablen wie Leitsalz und Temperatur konnten den Bedürfnissen entsprechend gewählt werden. Tetraethylammoniumbromide als Leitsalze haben den Vorteil, dass man einen Silberdraht als Referenzelektrode einsetzen kann. Allerdings wird hier anodisch Brom (im Falle des Bromids) freigesetzt, was auch nicht wünschenswert ist. Zudem sind diese Leitsalze recht teuer, so dass in der Praxis auch hier die Verwendung alternativer Substanzen erforderlich ist.

2.3.2 Verwendete Mediatoren

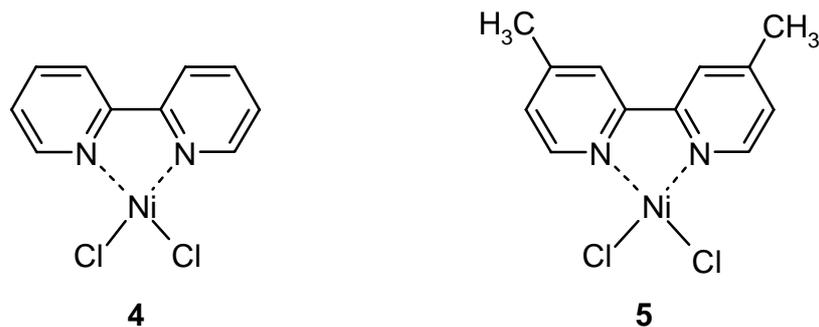
Unter den oben genannten Aspekten schieden sowohl die anorganischen Salze — wegen ihrer schlechten Löslichkeit in Methanol —, als auch die organischen Verbindungen als Mediatoren aus, weil sie in Methanol keine stabilen Radikalanionen bilden.

Genauere Betrachtung fanden zwei Gruppen von Übergangsmetall-Komplexen des Nickels. Dies sind Komplexe des Nickels mit einem N-Makrocyclus (Tetraaza-Ligand) und Nickel-Komplexe mit einem Bipyridyl-Liganden.

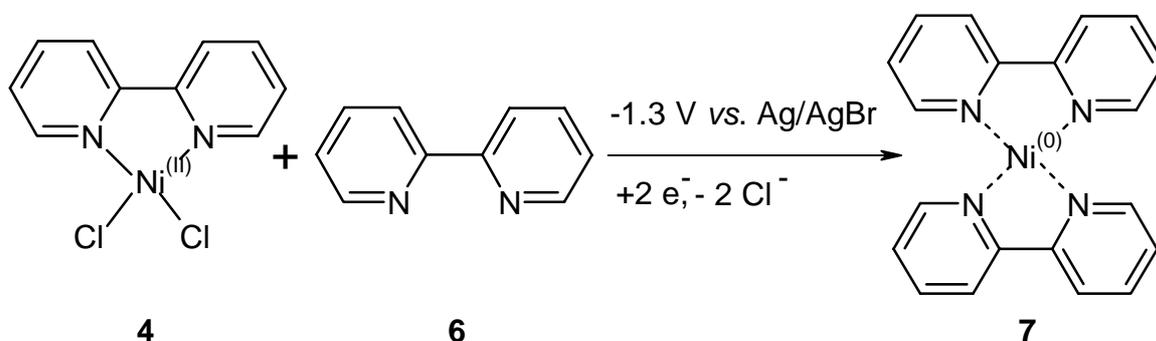
Beide Komplexe wurden in ihrer Grundform sowie auch in einer leicht modifizierten Form, die mit zusätzlichen Methylgruppen am Liganden versehen war, eingesetzt. Bei den Tetraaza-Verbindungen handelt es sich um die Komplexe (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)-nickel(II)-chlorid (**2**), nachfolgend bezeichnet als Ni(cyclam)Cl₂ und um (5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)nickel(II)-chlorid (**3**), nachfolgend bezeichnet als Ni(tet a)Cl₂.



Bei den Komplexen mit Bipyridyl-Liganden handelt es sich um die Verbindungen (2,2'-Bipyridyl)nickel(II)-chlorid (**4**), nachfolgend bezeichnet als Ni(bipy)Cl₂ und um (4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl)nickel(II)-chlorid (**5**), nachfolgend bezeichnet als Ni(4,4'-dmb)Cl₂.



Beim Einsatz der Nickel-Bipyridyl-Komplexe ist zu beachten, dass während der Elektrolyse zusätzlich freier Bipyridyl-Ligand (**6**) zugesetzt wird. In der katalytisch aktiven Spezies **7**, in welcher das zentrale Nickelatom in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, ist das Nickel wie bei den Tetraaza-Komplexen mit vier Stickstoffatomen koordiniert. Die Reaktionsgleichung lässt sich wie folgt formulieren:



Vorproben zur Tauglichkeit eines Mediators werden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie^[60] durchgeführt. Die Cyclovoltammetrie ist eine Methode, bei der eine Dreiecksspannung so gewählt wird, dass sich das Halbstufenpotenzial $E_{1/2}$ des zu untersuchenden Mediators innerhalb dieses Intervalls befindet. Durch Auftragen der angelegten Spannung gegen den gemessenen Strom erhält man das Cyclovoltamogramm. Dieses sollte für den Mediator in dem entsprechenden Lösungsmittel/Leitsalz-System einen reversiblen Potenzialverlauf ergeben. Wie in der Abbildung (Abb. 2) gezeigt, nimmt der Mediator bei der Reduktion ein Elektron auf, welches er bei der Oxidation wieder abgibt (a). Ist dieses der Fall, so kann diesem System das zu untersuchende Substrat beigelegt werden. Wenn dann das Cyclovoltamogramm einen irreversiblen Kurvenverlauf zeigt, ist dies ein Hinweis darauf, dass zwischen Mediator und Substrat eine Reaktion stattfindet (b).

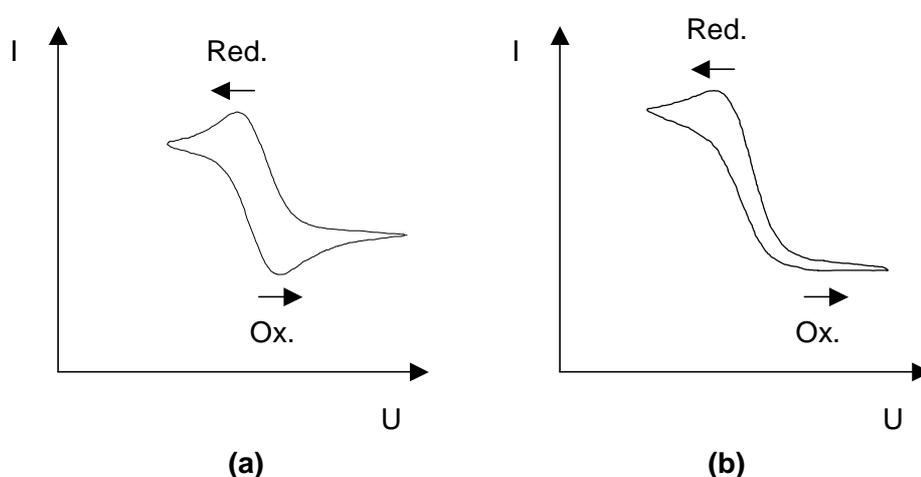
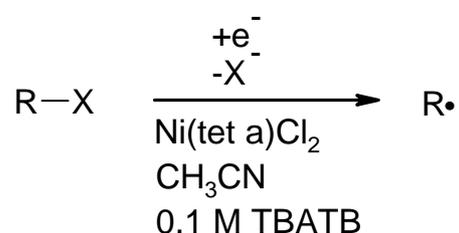


Abb. 2: Reversible Elektronenauf- und -abnahme des Mediators (a) und Elektronenaufnahme des Mediators mit anschließender Reduktion des Substrates (b).

2.3.3 Bisherige Arbeiten zu den verwendeten Mediatoren

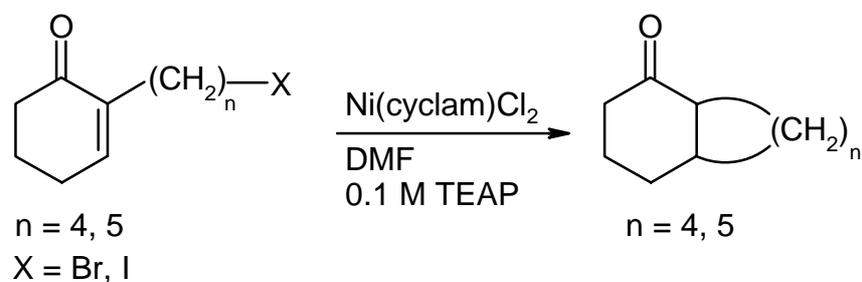
Tetraaza-Komplexe des Nickels in Verbindung mit der indirekten Elektrolyse wurden erstmals 1978 von Pletcher *et al.*^{[8],[52],[53],[54],[59]} vorgestellt. Dieser berichtet auch erstmals über die Verwendung von Ni(tet a)Cl₂ als Mediator.

Pletcher erwähnt die erfolgreiche Bildung von Alkylradikalen aus den entsprechenden Alkylbromiden und -iodiden in Acetonitril, durch Reduktion der elektrochemisch generierten Nickel(I)-Spezies aus den Nickel(II)-Komplexen:



Die gebildeten Radikale können in bekannter Weise weiterreagieren, also dimerisieren oder ein Wasserstoffatom von einem Lösungsmittelmolekül abstrahieren oder sich an eine Doppelbindung addieren.

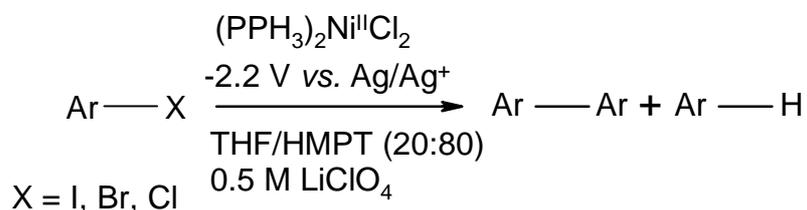
Synthetische Anwendungen für Nickel-Mediatoren auf der Basis von Tetraazanickel-Komplexen wurden von der Gruppe um Ozaki *et al.* entwickelt. Ozaki zeigte an verschiedenen Beispielen, wie unter Erhalt von funktionellen Gruppen ein intramolekularer Ringschluss gelingt.



Dabei dient jeweils ein alkylständiges Brom- oder Iodatome als Abgangsgruppe. Das entstehende Radikal greift an einer Doppel-^{[107],[115]} oder Dreifachbindung^[113] oder an einer Epoxy-Gruppe^[116] an. So können auch Ringe mit Sauerstoff^[110] oder Stickstoff^{[109],[111],[114]} als Heteroatom gebildet werden.

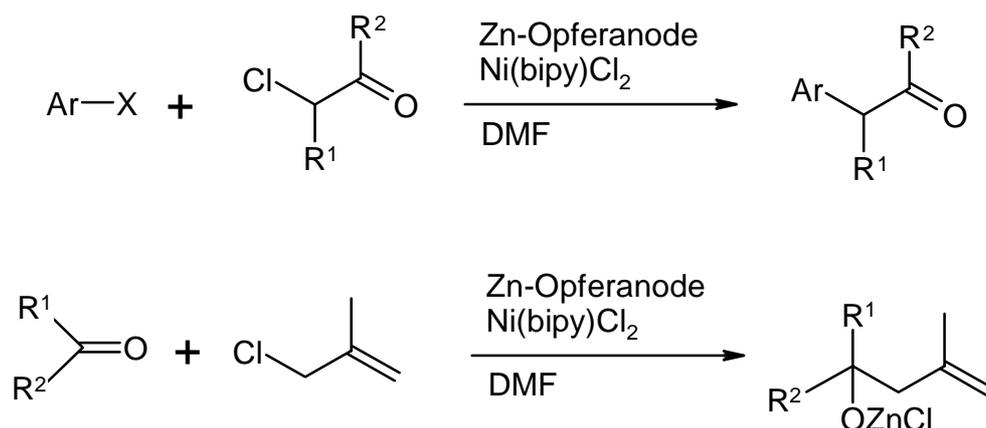
Auch stereoselektive Additionen von Alkylradikalen an Doppelbindungen mit Hilfe von Mediatoren wurden von Ozaki beschrieben.^{[108],[112]} Alle von Ozaki beschriebenen Reaktionen fanden in aprotischen Lösungsmitteln wie DMF statt.

1979, also fast zeitgleich mit Pletcher, präsentierte die Gruppe um Périchon *et al.*^{[127],[128],[137],[139],[140],[141]} die elektrochemische Erzeugung von Nickel(0)-Komplexen, die in einem aprotischen Medium mit Arylhalogeniden reagieren und so Biaryle und enthalogenierte Produkte erzeugen. Bei diesen Komplexen handelte es sich um Übergangsmetall-Komplexe, welche Phosphin-Liganden tragen, z.B. Bis(triphenylphosphin)-nickel(II)-chlorid.



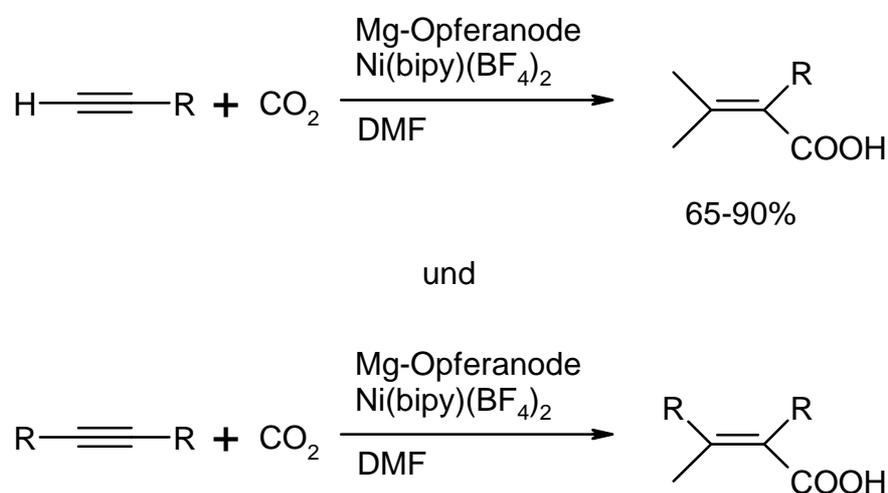
In späteren Jahren konzentrierte sich die Forschung von Périchon auf Nickel-Komplexe mit Bipyridyl-Liganden. Diese Reaktionen verlaufen ebenso über einen Nickel(0)-Komplex, der *in situ* erzeugt wird, wie dies auch bei den Nickel-Phosphino-Komplexen der Fall war, wobei er mit den Bipyridyl-Komplexen bessere Erfolge erzielte.

Périchon entwickelte mit diesen Nickel-Bipyridyl-Komplexen einige interessante Synthesen. Vor allem C-C-Kupplungsreaktionen^{[26],[27],[36]} bilden den Fokus seiner Untersuchungen. So entwickelte er unter anderem Methoden zur Darstellung unsymmetrischer Biaryle,^[90] Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Arylhalogeniden und aktivierten Alkylhalogeniden^[37] sowie Allylierungen von Ketonen.^[38]

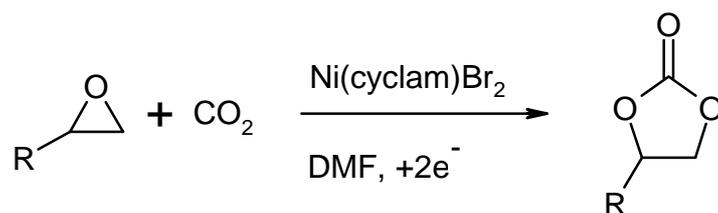


Périchon übernahm auch die Vorreiterrolle bei der indirekten elektrochemischen Carboxylierung. Er begann Experimente, bei denen Kohlenstoffdioxid als Elektrophil zu einer mit Nickel-Komplexen mediierten Elektrolyse von Arylhalogeniden zugeführt wurde^[138] mit dem Ziel, die C-C-Kupplungsprodukte, also die entsprechenden Carbonsäuren, zu erhalten.

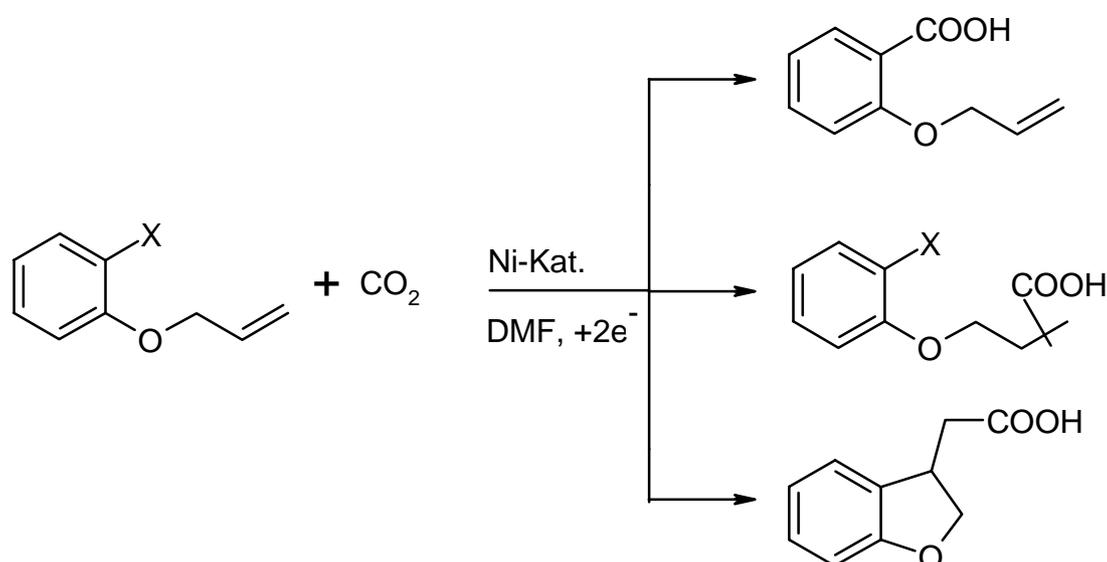
Zusammen mit Duñach erzielte Périchon außerdem bei der Carboxylierung von Alkinen gute Erfolge.^{[33],[34],[35]} Gezielt lassen sich α - oder α,β -substituierte Acrylsäuren aus den entsprechenden Alkinen und Kohlendioxid in Anwesenheit von Ni(bipy)Cl_2 darstellen.



Duñach blieb während der folgenden Jahre auf diesem Forschungsgebiet aktiv. Sie demonstrierte unter anderem einen Weg zur Darstellung von cyclischen Carbonaten.^[135]



Vor kurzem erst erschien eine ausführliche Abhandlung von Duñach über Untersuchungen zur Selektivität bei der Carboxylierung ungesättigter Haloarylether.^[101]



In weiteren Veröffentlichungen beschrieb Duñach Ringschlussreaktionen^{[100],[105]} sowie die Spaltung von Allylethern,^{[102],[103],[104]} welche einen Allylrest als Schutzgruppe für Hydroxygruppen in funktionalisierten Phenolen tragen.

Ein weitere erwähnenswerte Reaktion von Ni(cyclam)Cl_2 ist seine Eigenschaft, Kohlenstoffdioxid in Wasser zu Kohlenstoffmonoxid zu reduzieren.^{[9],[10],[41]}

2.4 Elektrolysezellen

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Elektrolysezellen verwendet. Für die Enthalogenerungsversuche wurde eine von einer Ionenaustauschermembran geteilten Batchzelle horizontaler Bauweise eingesetzt. Es wurde ausschließlich potenziostatisch, also bei einem konstanten Katodenpotenzial gearbeitet. Für spezielle Anforderungen stand eine Mikrobathzelle zur Verfügung, in der Versuche mit geringen Lösungsmittelmengen durchgeführt werden konnten. Diese Zelle wurde bei den Versuchen zur Deuterierung benutzt.

Ebenso sollte überprüft werden, ob sich die indirekte Elektrolyse in einer Durchflusszelle anwenden lässt. Eine zur Verfügung stehende kommerzielle Durchflusszelle der Firma Electro Cell AB, Schweden, erwies sich dabei als ungeeignet, da sie bei den durch die Pumpen verursachten Drücken schon nach kurzer Zeit den Anolyten und Katolyten nicht voneinander trennen konnte und es zu einer Durchmischung kam. Ursache dafür war wohl die Tatsache, dass die Steifigkeit der Dichtungen nicht groß genug war und die Durchflusswege an sich viel zu eng ausgelegt waren.

Daher wurde eine Durchflusszelle konstruiert, die auf der Batchzelle, in der die elektrochemische Regeneration des Mediators stattfindet, basiert. Die Konstruktion erfolgte dabei so, dass der Druck in der Zelle dem Umgebungsdruck entspricht.

Die elektrochemische Carboxylierung wiederum erfordert eine Zelle vertikaler Bauform, um den Bedürfnissen nach CO₂-Einleitung und galvanostatischer Arbeitsweise gerecht zu werden. Hierbei handelt es sich um eine ungeteilte Zelle, die einen Magnesiumstab als Opferanode besitzt.

2.4.1 Batchzelle

Die verwendete Batchzelle ist eine Sonderanfertigung der Glasbläserei Brunswick, Hamburg, welche den Vorgaben entsprechend angefertigt wurde. Dabei handelt es sich um zwei Halbzellen (**7**) aus Glas, die mit einem Planschliff versehen sind und ein Fassungsvermögen von je 100 ml besitzen (Abb. 3). Zwischen die Halbzellen wird eine Ionenaustauschermembran (**3**) eingebracht. Die Halbzellen werden dabei von einem Rahmen zusammengehalten (siehe Foto auf Abb. 4), der mit Federn versehen ist, die zu diesem Zwecke gespannt werden. Gegenüber dem Planschliff besitzen die Halbzellen Quickfitanschlüsse, durch welche die Elektroden (**1, 2, 5**) in die Zelle eingeführt werden.

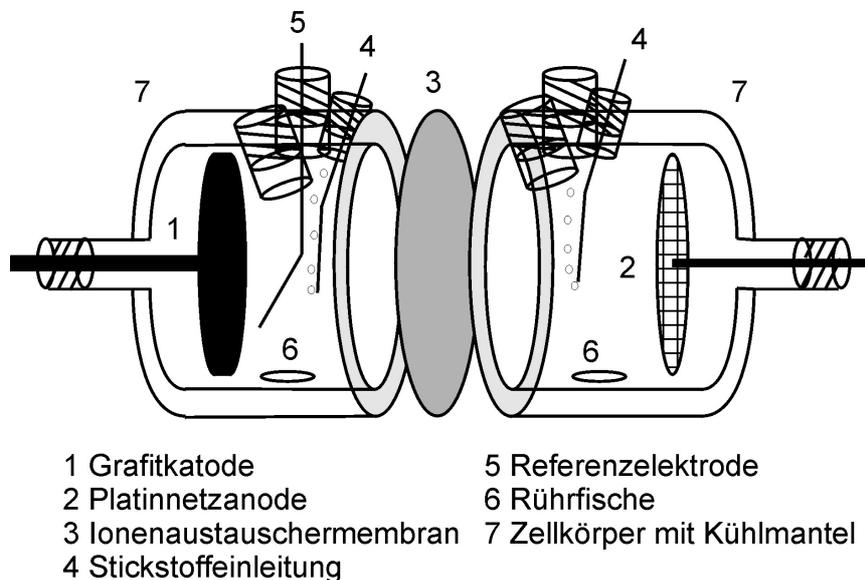


Abb. 3: Schema der verwendeten Batchzelle.

Oben auf jeder Halbzelle sitzen drei weitere Quickfitanschlüsse, die nach Bedarf belegt werden können, z.B. für eine Referenzelektrode (**5**), ein Thermometer oder für die Schutzgaseinleitung (**4**). Zudem muss auch ein Zugang für eine Probennahme gewährleistet sein.

Ferner ist die Zelle mit einem Glasmantel versehen, so dass sich das Innere der Zelle temperieren lässt. In jeder Halbzelle sitzen kleine Vertiefungen, welche für die Aufnahme von Rührfischen (**6**) vorgesehen sind. Eine Graphitplatte bildet die Katode (**1**) und eine Platinnetzelektrode dient als Anode (**2**). Für die Referenzelektrode wurde je nach den vorliegenden Bedingungen entweder ein Silberdraht oder eine SCE-Elektrode verwendet.



Abb. 4: Foto der verwendeten Batchzelle.

2.4.2 Durchflusszelle

Die Konstruktion der Durchflusszelle orientiert sich an einer Beschreibung von Moinet *et al.*^{[42],[66]} Bei dieser Durchflusszelle bedient man sich des *ex-cell*-Zweiphasensystems (Abb. 5). Das Prinzip beruht darauf, dass in der Elektrolysezelle (4) der Mediator in der wässrigen Phase (Methanol, 5% Wasser) elektrochemisch aktiviert wird und mittels einer Pumpe (3) in den Reaktor (1) übergeführt wird.

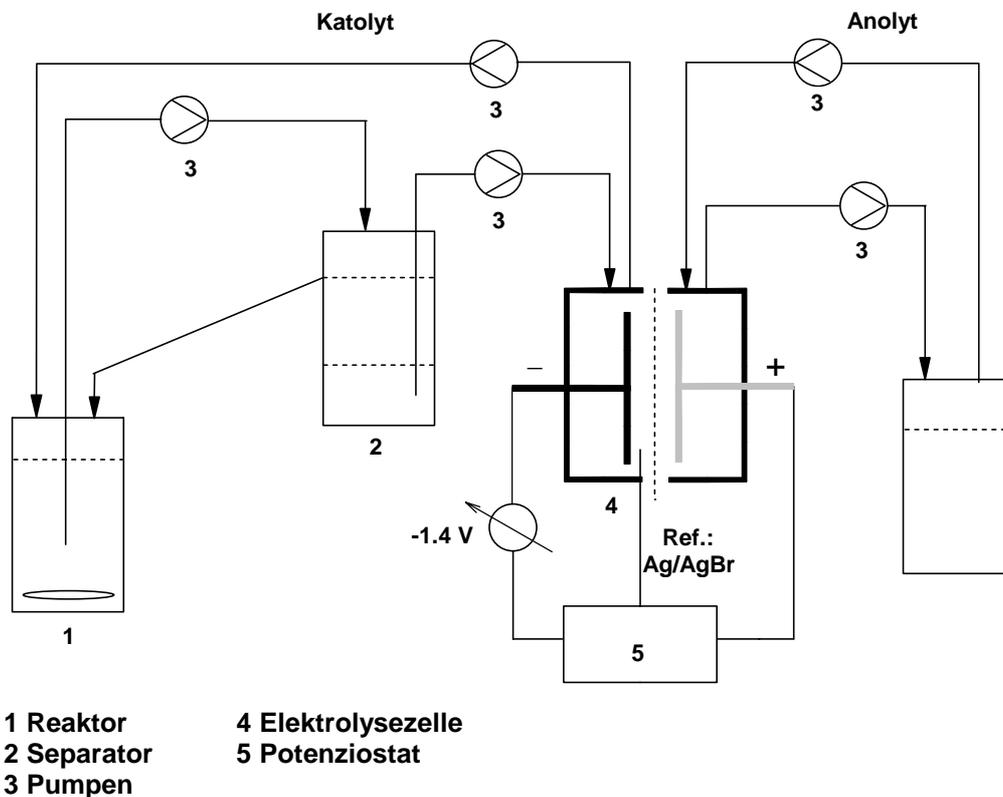


Abb. 5: Schema einer Durchflusszelle nach dem *ex-cell*-Zweiphasensystem.

Dort kommt es durch kräftiges Rühren zu einer Durchmischung mit der organischen Phase (*n*-Hexan), welche das Substrat enthält. Hier im Reaktor kann jetzt die eigentliche Reaktion zwischen Substrat und Mediator stattfinden, daher die Bezeichnung *ex-cell*. Das Reaktionsgemisch wird in einen Separator (2) gepumpt, in dem sich die Phasen wieder trennen können. Die organische Phase kann durch einen Überlauf zurück in den Reaktor fließen. Die wässrige Phase mit dem inaktiven Mediator wird zur Regeneration erneut in die Elektrolysezelle geführt.

Ein im Schema vorgesehener zweiter Kreislauf für den Anolyten wurde in der Praxis nicht umgesetzt, da nur drei Pumpen zur Verfügung standen, so dass der Einfachheit halber hierauf verzichtet wurde (siehe Foto auf *Abb. 6*).

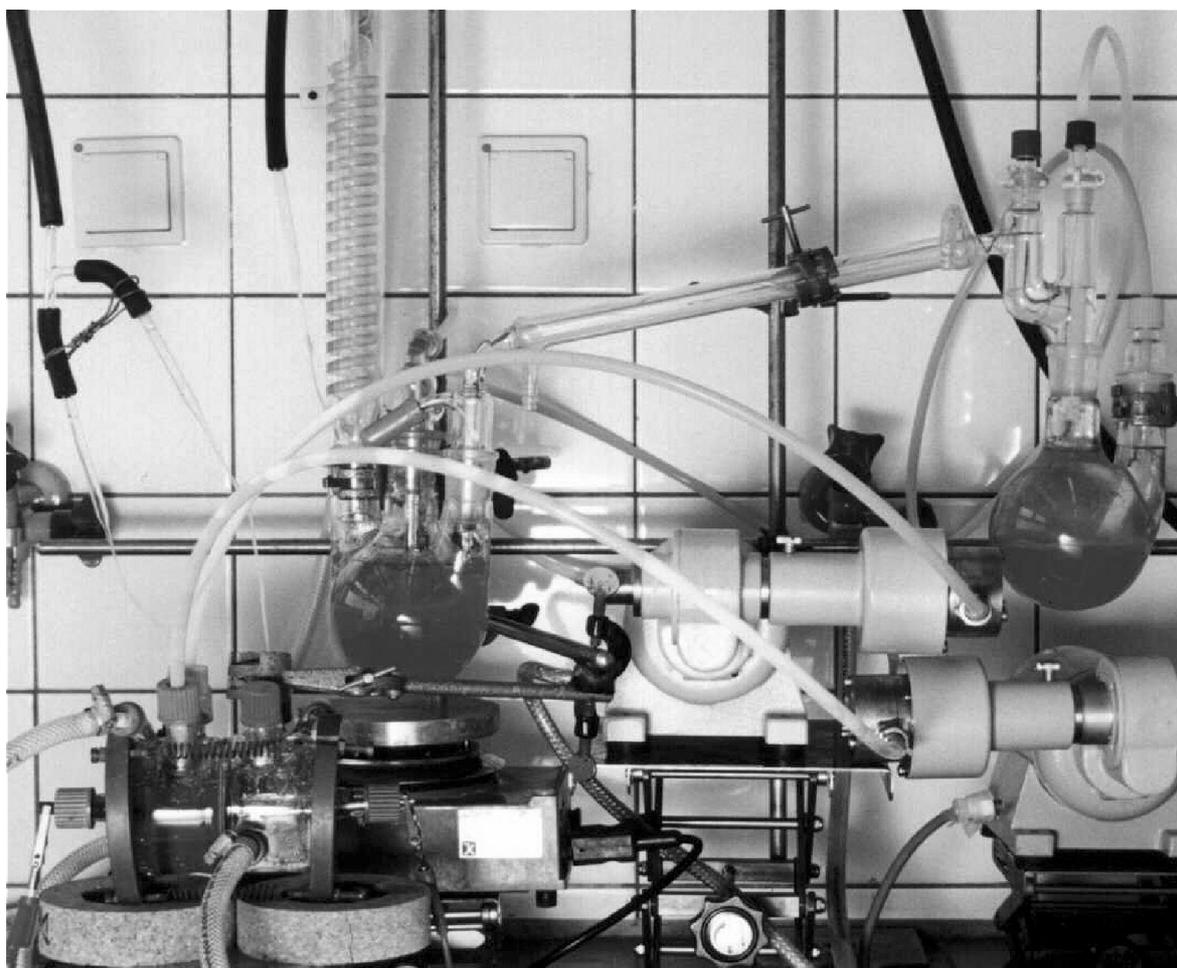


Abb. 6: Foto der Durchflusszelle.

2.4.3 Zelle zur Electrocarboxylierung

Bei der Zelle für die elektrochemische Carboxylierung handelt es sich um eine ungeteilte Zelle senkrechter Bauart, welche auch D. Golinske^[49] erfolgreich für seine Carboxylierungsreaktionen eingesetzt hat.

Die Zelle ist ausgestattet mit einem Kühlmantel, um bei niedrigen Temperaturen (5°C) arbeiten zu können. Dies ist erforderlich, um die Löslichkeit des eingeleiteten Kohlenstoffdioxids zu erhöhen. Als Elektroden dienen ein zylindrisches Grafitrohr (6) als Katode und ein Magnesiumstab (5) als Opferanode. Eine Referenzelektrode entfällt, da die Zelle galvanostatisch betrieben wird. Ferner ist die Zelle mit mehreren Anschlüssen für den Kohlenstoffdioxideinlass (1), ein Thermometer (2), einen Aktivkohlefilter (3) und den Katodenanschluss (4) ausgestattet. Die Zelle verfügt ungefähr über ein Fassungsvermögen von 80-100 ml im temperierten Bereich. Ein Magnetrührstäbchen (7) am Boden der Zelle dient der Durchmischung des Zellinhaltes.

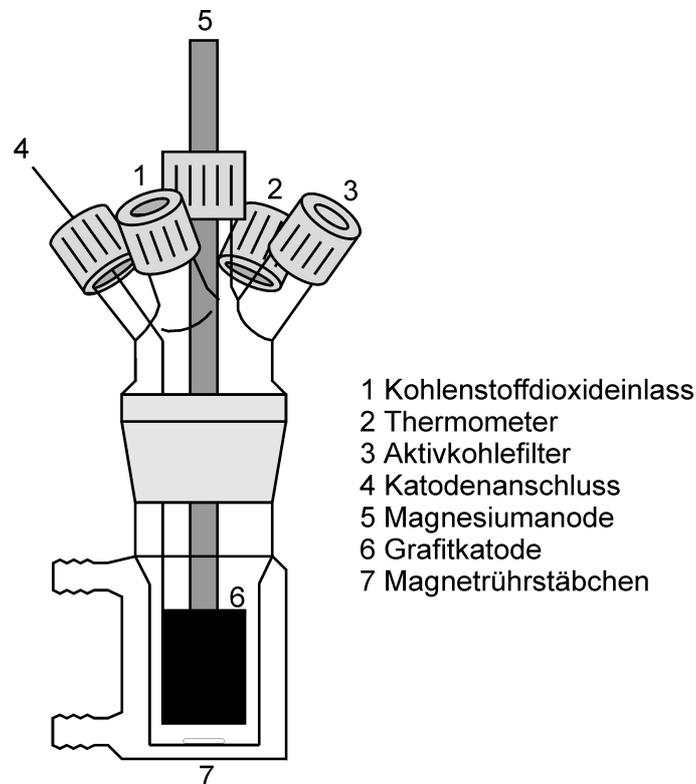


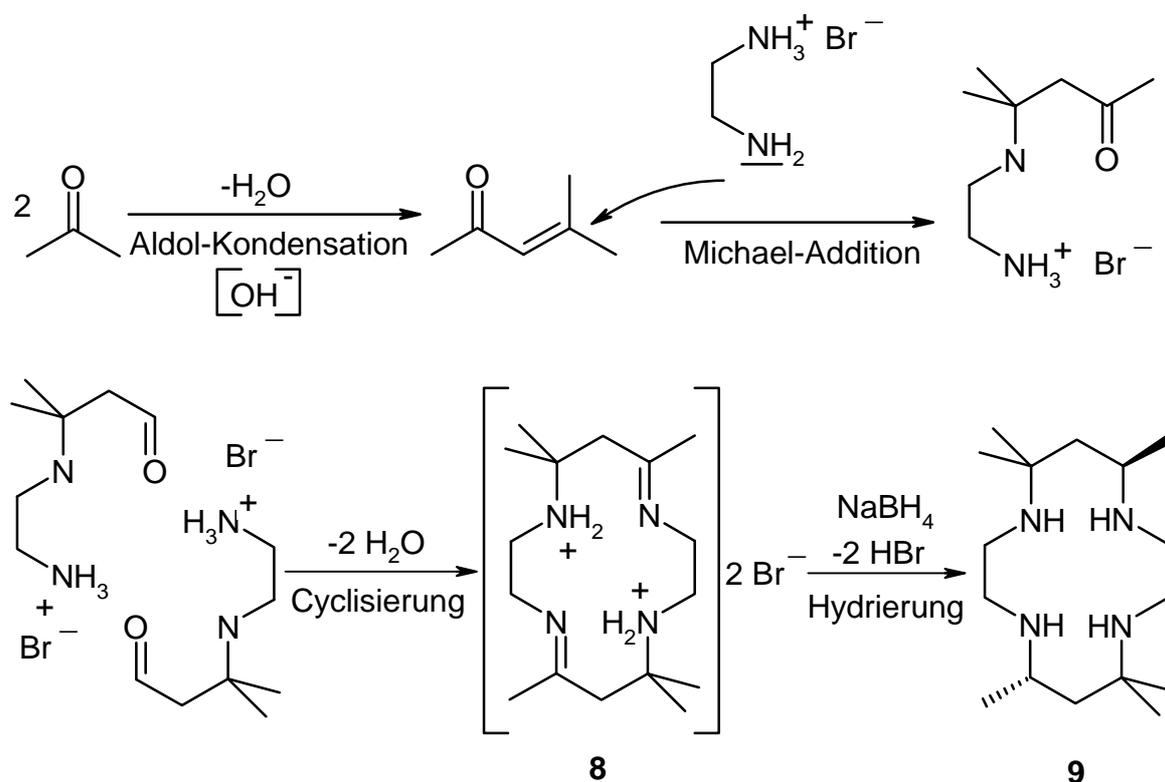
Abb. 7: Schema der verwendeten Zelle für die Carboxylierungsversuche.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesen

3.1.1 Darstellung der Mediatoren

Die Darstellung von Ni(bipy)Cl₂ ist in der Literatur häufig erwähnt und unter anderem bei Ikeda *et al.*^[144] beschrieben. Analog dem Ni(bipy)Cl₂ lassen sich auch die anderen während dieser Arbeit eingesetzten Mediatoren durch eine Eintopf-Reaktion darstellen, indem der jeweilige Ligand in Ethanol gelöst wird und zu einer ethanolischen Lösung von Nickel(II)-chlorid gegeben wird. Alle eingesetzten Liganden sind käuflich erhältlich bis auf das tet a, welches nach einer Synthesesequenz von Curtis *et al.*^[58] hergestellt wurde:

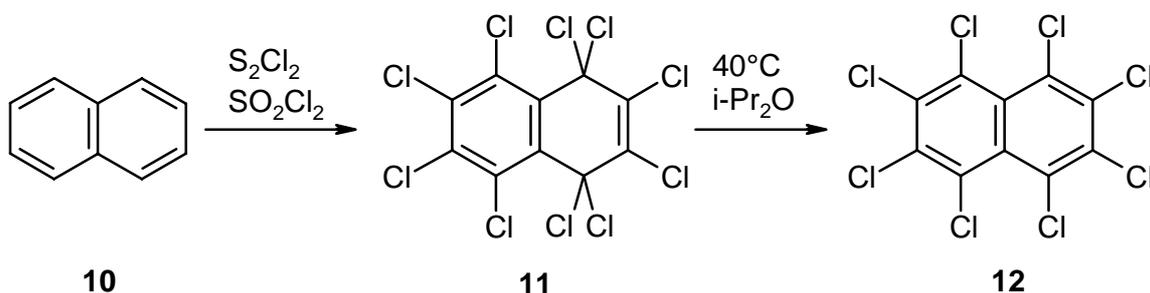


Die Bildung des Stickstoffmakrocyclus erfolgt dabei quasi in einer Eintopfreaktion. Zunächst kommt es durch die basischen Bedingungen, die durch das Ethylendiaminmonohydrobromid verursacht werden, zu einer Aldol-Reaktion zwischen zwei Aceton-

Molekülen. Das Produkt daraus ist dann das Ziel eines nukleophilen Angriffs durch das Ethylendiamin-monohydrobromid. Es kommt zu einer Michael-Addition, wobei wiederum zwei dieser Michael-Addukte cyclisieren und den Makrocyclus **8** ausbilden. Durch Reduktion mit Natriumborhydrid erhält man schließlich das tet a (meso-Form, Symmetriezentrum) (**9**), bei dem die beiden einzelnen gegenüberliegenden Methylgruppen der Propylenbrücke transständig sind. Das cis-Produkt tet b (Racemat) wird bei dieser Reaktion ebenfalls gebildet, kann aber durch Kristallisation leicht von tet a abgetrennt werden.

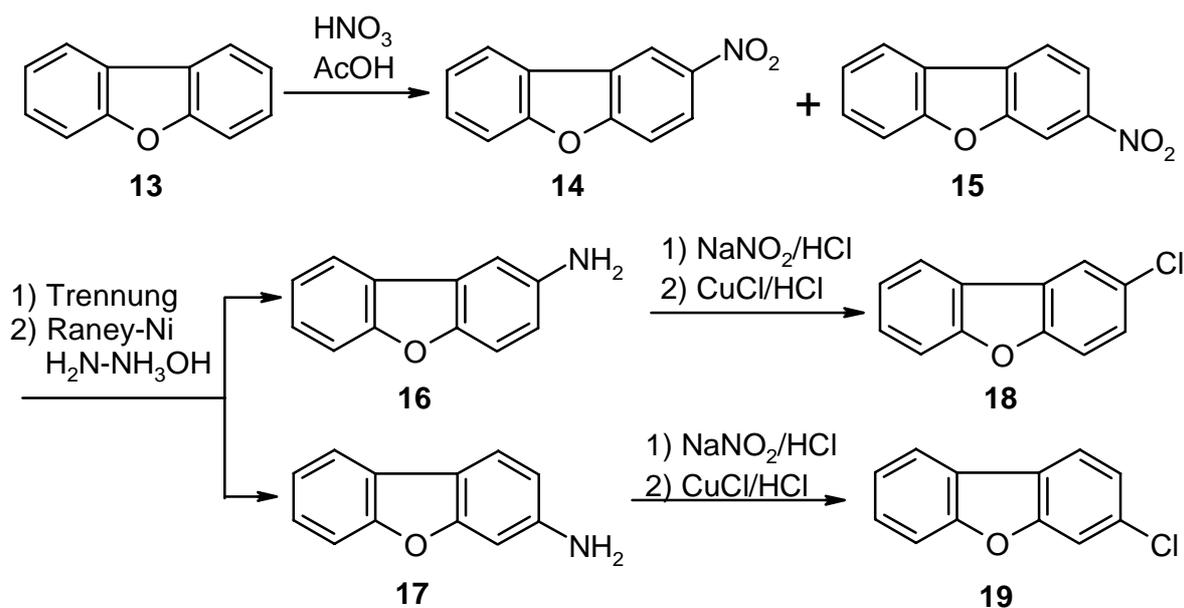
3.1.2 Darstellung von Ausgangs- und Referenzverbindungen

Die Darstellung des perchlorierten Octachlornaphthalins (**12**) erfolgte nach einer Vorschrift von Jakobsson *et al.*^[65], wonach zunächst aus Naphthalin (**10**) und Dischwefeldichlorid in Sulfurylchlorid das Decachlor-1,4-dihydronaphthalin (**11**) gebildet wird, welches anschließend durch Erwärmung in Diisopropylether zu **12** dechloriert wird. Diese Reaktion verläuft vermutlich über einen Radikal-Ketten-Mechanismus.^[155]



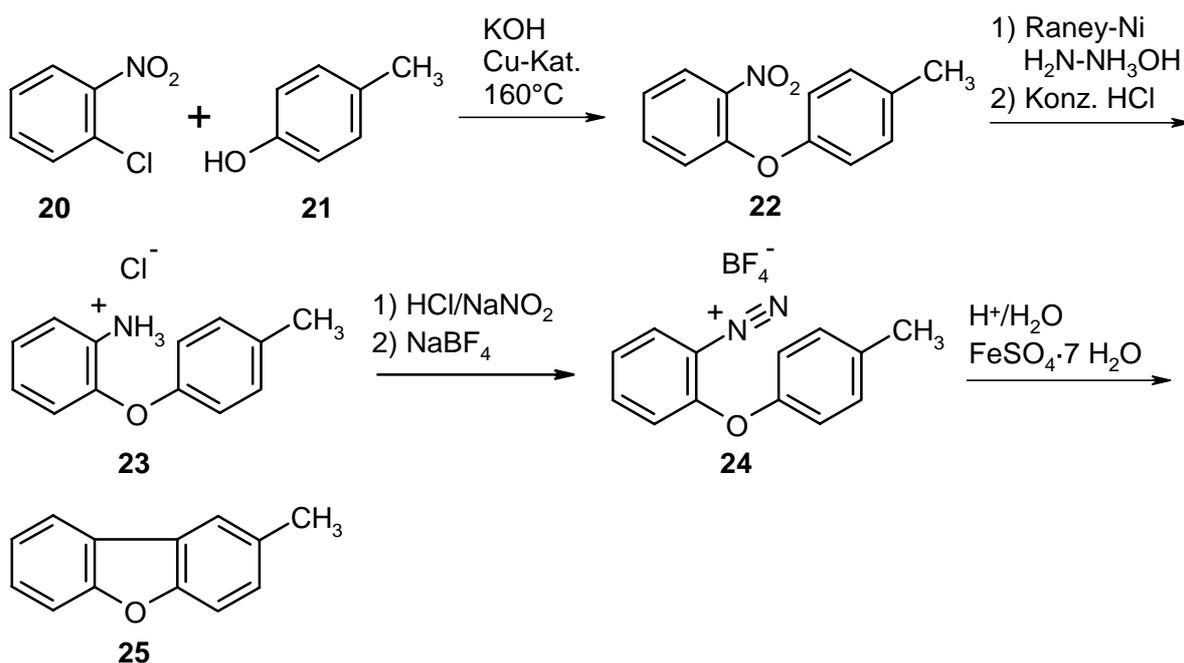
Die 2- (**18**) und 3-Chlordibenzofurane (**19**) können in einer kurzen Synthesesequenz nach Borsche^[14] aus dem Grundkörper Dibenzofuran (**13**) dargestellt werden. Dabei wird zunächst das Dibenzofuran in Eisessig mit rauchender Salpetersäure nitriert, wobei sowohl das 2- (**14**) als auch das 3-Nitrodibenzofuran (**15**) entsteht. Abweichend von der Originalvorschrift gelingt auf dieser Stufe eine Trennung der beiden Isomere aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Diethylether, wodurch die Synthese des 2-Chlorderivates wesentlich vereinfacht wird.

Nach der Trennung werden die Nitrogruppen mit Hydraziniumhydrat zu den Aminodibenzofuranen **16** und **17** reduziert und anschließend mittels einer Sandmeyer-Reaktion in die entsprechenden Chlordibenzofurane **18** und **19** umgewandelt:

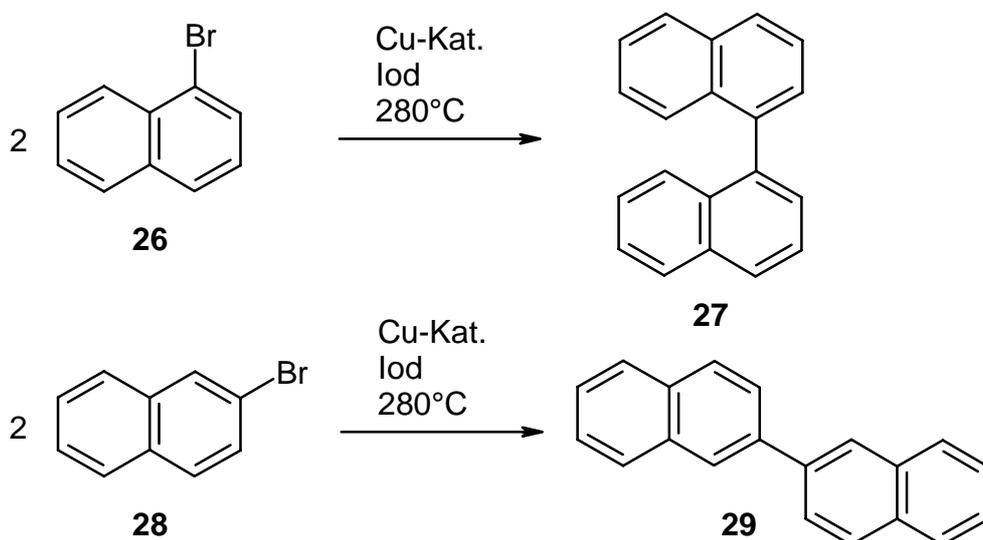


Die Darstellung von 2-Methyldibenzofuran (**25**) erfolgte nach Wassmundt.^[156] Zunächst wird in einer Kalischmelze nach einer Vorschrift von Brewster^[17] aus *p*-Kresol (**21**) und 1-Chlor-2-nitrobenzol (**20**) der Diphenylether 1-(4-Methylphenoxy)-2-nitrobenzol (**22**) synthetisiert. Durch Reduktion mit Hydraziniumhydrat und nach Zugabe von konz. Salzsäure erhält man das 2-(4-Methylphenoxy)benzolaminhydrochlorid (**23**).

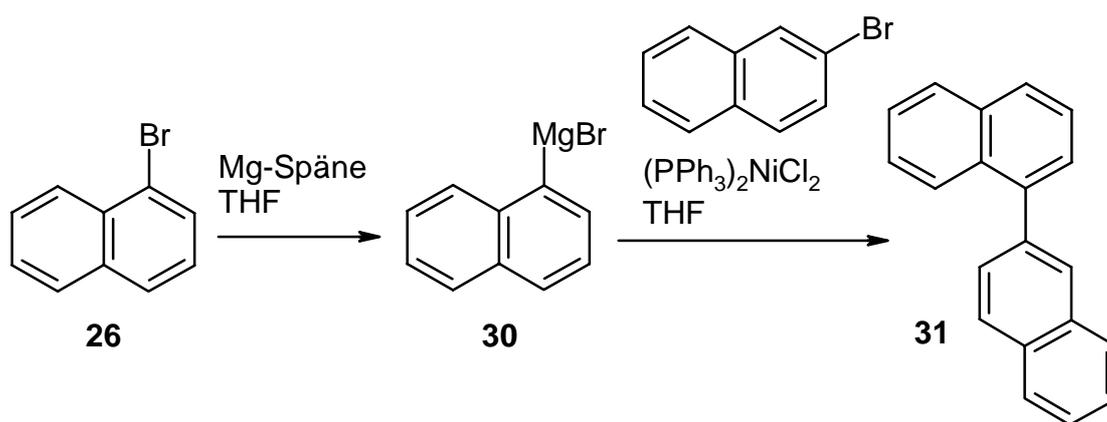
Nach Reaktion mit Natriumnitrit und Natriumtetrafluorborat erhält man das stabile 2-(4-Methylphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluorborat (**24**). Unter katalytischer Einwirkung von Eisen(II)-sulfat-heptahydrat wird Stickstoff abgespalten und es kommt zum Ringschluss und damit zur Bildung des 2-Methyldibenzofurans (**25**):



Die beiden symmetrischen Binaphthyle, 1,1'- (**27**) und 2,2'-Binaphthyl (**29**), werden leicht durch eine Ullmann-Reaktion^[122] aus 1- (**26**) bzw. 2-Bromnaphthalin (**28**) erhalten:



Für das unsymmetrische 1,2'-Binaphthyl (**31**) stellt man sich zunächst aus 1-Bromnaphthalin (**26**) und Magnesiumspänen das entsprechende Grignard-Reagenz (**30**) her und setzt dieses mit 2-Bromnaphthalin (**28**) und Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-chlorid als Kupplungskatalysator um:



3.2 Elektrochemie

3.2.1 Elektrochemische Untersuchungen an Mediatoren und Substraten

Die untersuchten Mediatoren besitzen ein Reduktionspotenzial von ca. -1.0 V vs. Ag/AgBr (siehe Tabelle 1) und liegen damit ungefähr 500 mV oberhalb der Zersetzungsspannung von Methanol. Die Bipyridyl-Komplexe unterscheiden sich von den Tetraaza-Komplexen bezüglich des Mechanismus und der Oxidationsstufe, in der die Komplexe katalytische Aktivität aufweisen (Mechanismus siehe auch Kap. 3.3).

Tabelle 1: Potenziometrisch ermittelte Halbstufenpotenziale $E_{1/2}$ untersuchter Mediatoren, gemessen gegen Ag/AgBr in Methanol, 0.1 M TEAB.

Mediator	$E_{1/2}$ [V]			
	Übergang		Übergang	
Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ni ^(II) → Ni ⁽⁰⁾ :	-0.92	Ni ⁽⁰⁾ → Ni ^(-I) :	-1.35
Ni(cyclam)Cl ₂	Ni ^(II) → Ni ^(I) :	-1.04	Ni ^(I) → Ni ⁽⁰⁾ : ^a	-1.51
Ni(4,4'-dmb)Cl ₂ + 4,4'-dmb	Ni ^(II) → Ni ⁽⁰⁾ :	-0.45	Ni ⁽⁰⁾ → Ni ^(-I) :	-1.07
Ni(tet a)Cl ₂	Ni ^(II) → Ni ^(I) :	-0.90	Ni ^(I) → Ni ⁽⁰⁾ : ^b	-

^aAufgenommen in DMF.

^bKonnte nicht bestimmt werden.

Im Falle der Bipyridyl-Komplexe handelt es sich bei den aktiven Komplexen um Nickel(0)-Spezies. Das gemessene Halbstufenpotenzial entspricht einem Zwei-Elektronen-Übergang Ni^(II) → Ni⁽⁰⁾. Bei noch negativerem Potenzial werden diese Komplexe weiter reduziert, wobei Nickel(-I)-Komplexe entstehen.

Die Tetraaza-Komplexe dagegen reagieren über einen Nickel(I)-Komplex und dementsprechend handelt es sich hierbei um einen Ein-Elektronen-Übergang. Die Bestimmung der Halbstufenpotenziale erfolgte in Methanol, damit die protischen Bedingungen, unter denen die spätere Elektrolyse durchgeführt werden, korrekt simuliert werden.

Die Halbstufenpotenziale der untersuchten Substrate werden in DMF ermittelt, da sie zu negativ sind, um sie in Methanol zu erfassen. Sie sind um bis zu 800 mV in den negativen Bereich verschoben (Reduktion Dichlorbenzol zum Chlorbenzol: -1.8 V vs. Ag/AgBr, siehe auch Tabelle 2), verglichen mit denen der Mediatoren.

Tabelle 2: Potenziometrisch ermittelte Halbstufenpotenziale $E_{1/2}$ untersuchter Substrate, gemessen in DMF/0.1 M TEAB gegen Ag/AgBr.

Substrat	$E_{1/2}$ [V]					
1,2-Dichlorbenzol	-1.80	-2.07				
1,3-Dichlorbenzol	-1.76	-2.04				
1,4-Dichlorbenzol	-1.80	-2.06				
1,2,3-Trichlorbenzol	-1.54	-1.84	-2.08			
1,2,4-Trichlorbenzol	-1.59	-1.83	-2.10			
1,3,5-Trichlorbenzol	-1.58	-1.84	-2.10			
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	-1.37	-1.57	-1.82	-2.12		
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	-1.31	-1.55	-1.78	-2.04		
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	-1.31	-1.52	-1.76	-2.03		
Pentachlorbenzol	-1.07	-1.31	-1.53	-1.76	-2.03	
Hexachlorbenzol	-0.83	-1.07	-1.32	-1.54	-1.77	-2.01
1-Chlornaphthalin	-1.56	(-2.02) ^b				
2-Chlornaphthalin	-1.55	(-2.00) ^b				
Octachlornaphthalin ^a	-0.44	-0.62	-0.84			
2-Chlordibenzofuran	-1.61	(-1.94) ^b				
3-Chlordibenzofuran	-1.49	(-1.94) ^b				
1,3-Dichlordibenzofuran	-1.27	-1.47	(-1.93) ^b			
2,4,8-Trichlordibenzofuran	-1.25	-1.52	-1.63	(-1.96) ^b		

^aDie weiteren Stufen waren nicht aufgelöst. Sie befinden sich im Bereich von -1.0 bis -2.0 V.

^bDie eingeklammerten Werte entsprechen nicht einer Chlorabspaltung, sondern der Reduktion des enthalogenierten Grundgerüsts.

Aufgrund dieser Resultate wurde das Arbeitspotenzial, das bei den Elektrolysen angelegt wurde auf -1.3 bis -1.4 V vs. Ag/AgBr festgelegt. Dies verhindert, dass eine direkte

Elektroreduktion der Substrate eintreten kann, da deren Halbstufenpotenziale überwiegend in negativeren Bereichen angesiedelt sind. Außerdem ist die direkte Elektrodenreaktion durch Überspannungseffekte gehemmt.

3.2.2 Indirekte Elektrolyse chlorierter Benzole

Die bevorzugten Abbauwege der chlorierten Benzole bei der direkten Elektrolyse wurden 1975 von Farwell *et al.*^[39] untersucht und sind nachfolgend (Abb. 8) abgebildet:

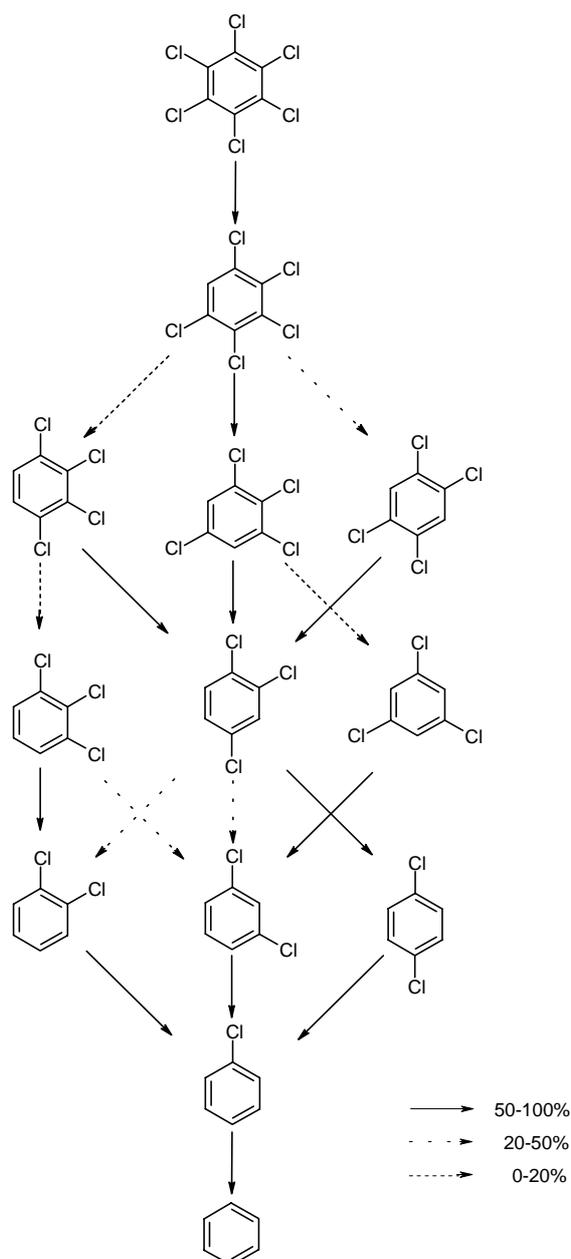
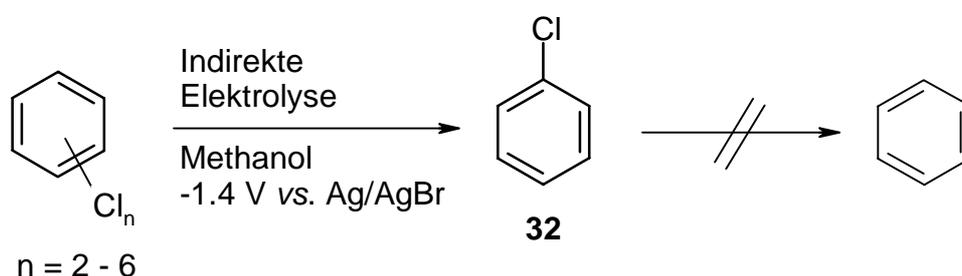


Abb. 8: Abbauwege der chlorierten Benzole bei der direkten Elektroreduktion nach Farwell.^[39]

Die direkte Elektroreduktion kann bis zum enthalogenierten Benzol erfolgen, wobei die Untersuchungen von Farwell in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt wurden. Für die Leichtigkeit der Reduzierbarkeit der drei Dichlorbenzole gibt Farwell die Reihenfolge *meta* > *para* > *ortho* an.

Für die hier untersuchte indirekte Elektrolyse gilt, dass das Monochlorbenzol (**32**) das Endprodukt der durchgeführten indirekten Elektrolyse ist; eine weitere Reduktion zum enthalogenierten Benzol konnte nicht erreicht werden:



Exemplarisch werden im Folgenden die Verlaufsschemata einiger selektierter Elektrolysen vorgestellt.

Ein äquimolares Gemisch der drei Dichlorbenzole, das sowohl mit Ni(bipy)Cl₂, als auch mit Ni(cyclam)Cl₂ als Mediator elektrolysiert wurde, zeigt eine andere Priorität bezüglich der Reduzierbarkeit, verglichen mit der direkten Elektrolyse (siehe Abb. 9). Das Ni(bipy)Cl₂ liefert die Reihenfolge *meta* > *ortho* > *para*, wogegen für Ni(cyclam)Cl₂ gar die Folge *ortho* > *meta* >> *para* auftritt. Die Ursache für diese Unterschiede lässt sich über die verschiedenen Reaktionsmechanismen der Mediatoren begründen. Wie in Kap. 3.3 geschildert wird, bilden die aktivierten Mediatoren mit den Substraten eine σ -Bindung aus. Aufgrund sterischer Begebenheiten, die bedingt sind durch Art und Struktur von Zentralatom sowie Ligand, ist es denkbar, dass sich die Substrate den topologischen Begebenheiten entsprechend in verschiedener räumlicher Orientierung dem Mediator nähern. Die vorzugsweise Ausbildung der σ -Bindung mit dem Mediator kann folglich für jeden Mediator eine andere sein. Dementsprechend ergeben sich verschiedenartige Präferenzen, welches Chloratom bevorzugt als Abgangsgruppe fungiert.

Zudem zeigt sich, dass $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$ bei der Reduktion der Dichlorbenzole eine höhere Selektivität gegenüber $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ aufweist. Die Stromausbeute für die Reduktion eines Gemisches der drei Dichlorbenzole **33**, **34** und **35** ist mit 35% mit $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$, verglichen mit 6% mit $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ entschieden besser, auch wenn nicht alles Edukt umgesetzt wurde.

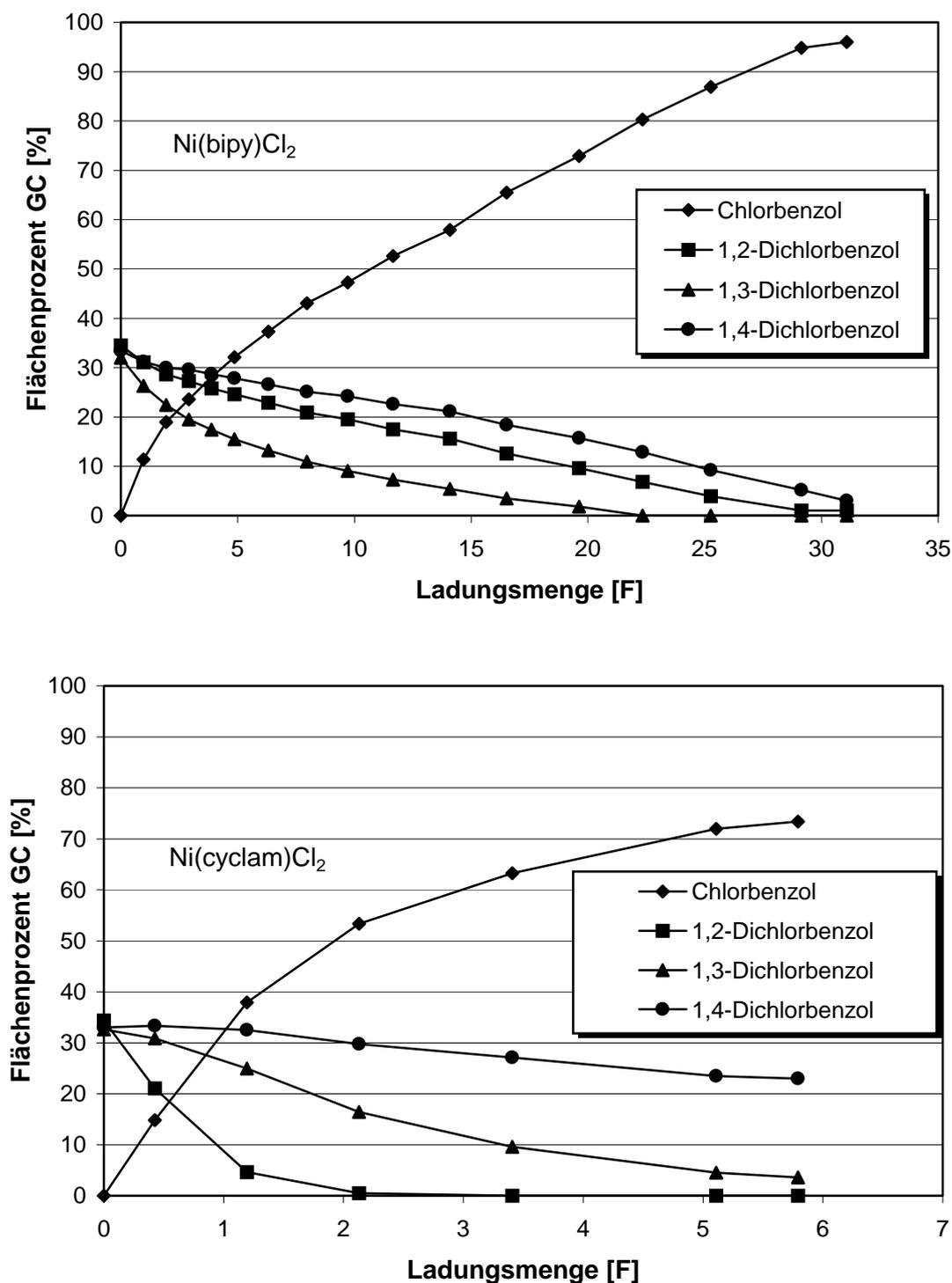


Abb. 9: Vergleich des Verlaufs der Elektrolyse der drei Dichlorbenzole mit $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ und $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$; man beachte die verschiedenen Ladungsmengen-Skalen.

Neben dem Elektrolyseexperiment lässt sich für $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$ auch mittels Cyclovoltammetrie die gefundene Reihenfolge für die Abspaltungstendenz der Chloratome verifizieren (siehe *Abb. 10*).

Zunächst wird der reine Mediator in Methanol/0.1 M TEAB vermessen. Hieraus resultiert ein reversibler Kurvenverlauf (**a**), was per Definition Voraussetzung für einen Mediator ist. Bei Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen (**b** und **c**) von 1,2- (**33**), 1,3- (**34**) bzw. 1,4-Dichlorbenzol (**35**) kommt es zur Reaktion mit dem Mediator. Dadurch nimmt das Cyclovoltamogramm mehr oder weniger die für irreversible Elektronenübertragungen typische Form ohne Minimum an. Gleichzeitig steigt die maximale Stromstärke an. Dieser Effekt ist bei den drei isomeren Dichlorbenzolen verschieden stark ausgeprägt. Es ergibt sich dabei dieselbe Reihenfolge: *ortho* > *meta* >> *para*, die auch bei den Elektrolyseexperimenten gefunden wurde.

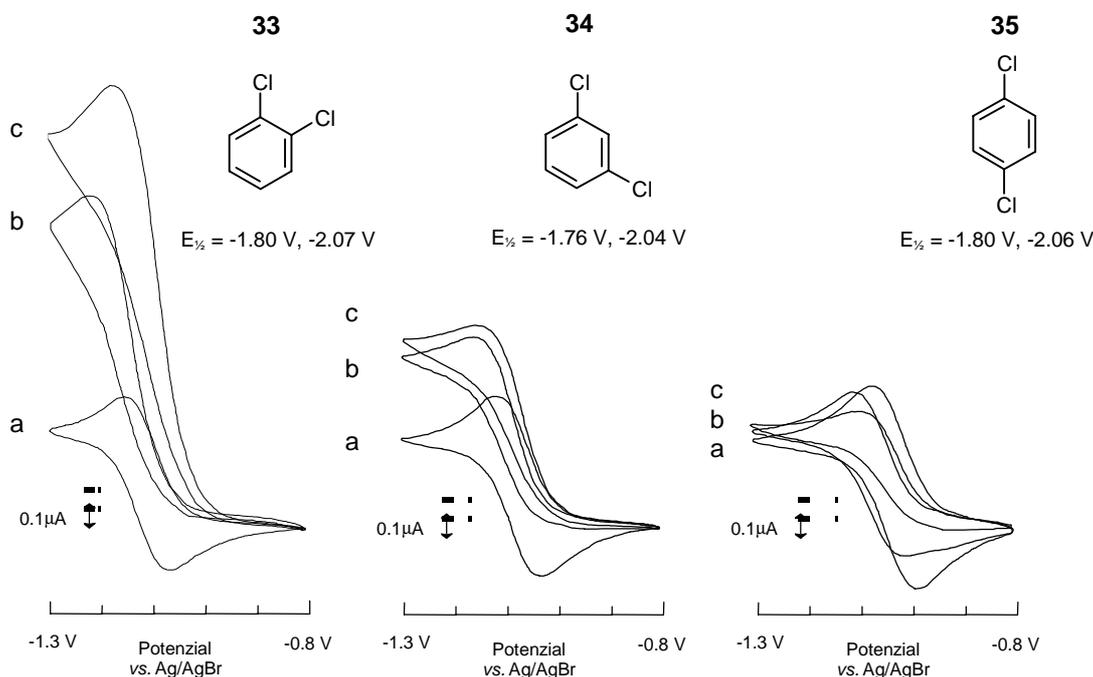
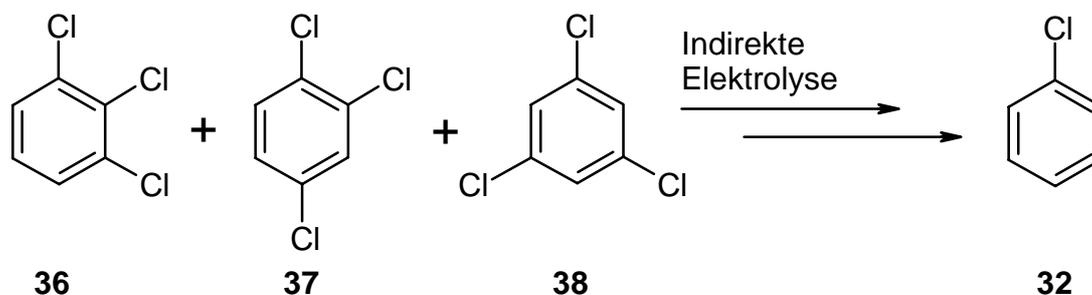


Abb. 10: Cyclovoltammogramme von $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$ (0.03 mmol/l) in Methanol/0.1 M TEAB ohne (**a**) und in Anwesenheit von 0.1 mmol/l (**b**) bzw. von 1.0 mmol/l (**c**) Dichlorbenzol.

Ni(cyclam)Cl₂ zeigt als Mediator bei einer Gegenüberstellung der Elektrolysen der drei Trichlorbenzole, 1,2,3- (**36**), 1,2,4- (**37**) und 1,3,5-Trichlorbenzol (**38**), entweder mit Ni(cyclam)Cl₂ oder mit Ni(bipy)Cl₂ als Mediator, eine höhere Selektivität als Ni(bipy)Cl₂ (Abb. 11).



1,2,3-Trichlorbenzol wird mit Ni(cyclam)Cl₂ am schnellsten abgebaut. Wie bei den Dichlorbenzolen handelt es sich um die Verbindung, bei der die Chloratome in Nachbarschaft stehen. Der aromatische Kern ist von einer Seite nicht durch Chloratome abgeschirmt, so dass von dieser Seite eine Annäherung des Mediators erfolgen kann. Als Zwischenprodukt wird überwiegend 1,3-Dichlorbenzol gebildet, welches weiter zum Chlorbenzol reduziert werden kann. Ni(bipy)Cl₂ ist dagegen deutlich weniger selektiv. Die drei Dichlorbenzole werden ungefähr im gleichen Maße gebildet. Das 1,2,3-Trichlorbenzol wird allerdings im Gegensatz zum Ni(cyclam)Cl₂ am langsamsten abgebaut.

In Tabelle 3 ist die Produktzusammensetzung nach Verbrauch des gesamten Edukts aufgeführt.

Tabelle 3: Produktzusammensetzung der Elektrolyse eines Gemisches von **36**, **37** und **38** mit Ni(cyclam)Cl₂ und Ni(bipy)Cl₂, nachdem alles Edukt abgebaut ist.

	Ni(bipy)Cl ₂	Ni(cyclam)Cl ₂
1,2-Dichlorbenzol (33) [%]	30	2
1,3-Dichlorbenzol (34) [%]	22	53
1,4-Dichlorbenzol (35) [%]	25	24
Chlorbenzol (32) [%]	24	20

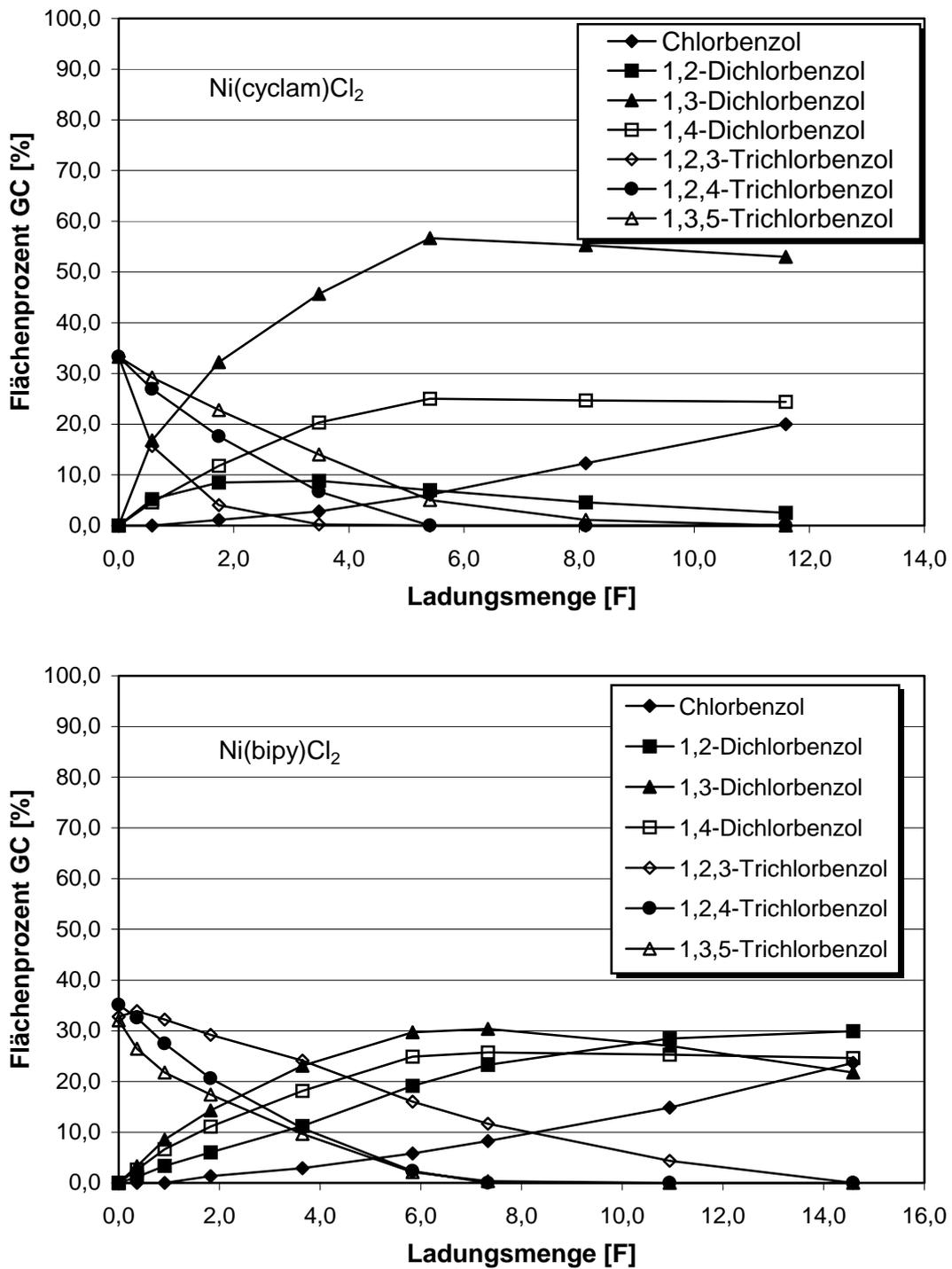


Abb. 11: Vergleich des Verlaufs der Elektrolyse der drei Trichlorbenzole mit Ni(bipy)Cl₂ und Ni(cyclam)Cl₂ als Mediator.

Vergleicht man nur die Elektrolysen von **37**, dem einzigen Trichlorbenzol, aus dem bei der Reduktion alle drei möglichen Dichlorbenzole entstehen können, so ähneln sich beide Verläufe (*Abb. 12*). Beide Mediatoren bilden hauptsächlich **35**, das am schwersten zu reduzierende Dichlorbenzol, bevor eine weitere Reaktion zum Chlorbenzol erfolgt.

Bei der Reduktion mit Ni(cyclam)Cl₂ beträgt der Anteil von 1,4-Dichlorbenzol (**35**) bis zu 75%. Dafür findet sich kaum 1,2-Dichlorbenzol und nur wenig 1,3-Dichlorbenzol. Der zweite Reduktionsschritt zum Monochlorbenzol erfolgt erst, wenn alles Trichlorbenzol verbraucht ist.

Bei Ni(bipy)Cl₂ dagegen wird schon Dichlorbenzol zu Chlorbenzol umgesetzt, obwohl noch Edukt vorhanden ist. Es wird zwar ebenfalls hauptsächlich 1,4-Dichlorbenzol gebildet, aber die Verhältnisse sind nicht so eindeutig wie bei der Elektrolyse mit Ni(cyclam)Cl₂.

Ni(cyclam)Cl₂ weist wie schon in den Versuchen zuvor eine hohe Selektivität gegenüber den Substraten auf. Im Gegensatz zu der Elektrolyse mit Ni(bipy)Cl₂ ist in diesem Fall eine stufenweise Reduktion von nur einem Chloratom möglich.

Eine noch höhere Selektivität, die aber auf eine geringere Gesamtenthalogenierungsrate hinausläuft, zeigen auch die Elektrolysen mit den durch Methylgruppen substituierten Mediatoren Ni(tet a)Cl₂ (**3**) und Ni(4,4'-dmb)Cl₂ (**5**). Es wird bei diesen Versuchen nur noch wenig Chlorbenzol gebildet. Diese Mediatoren sind zu schwach, um die Dichlorbenzole weiter zu reduzieren.

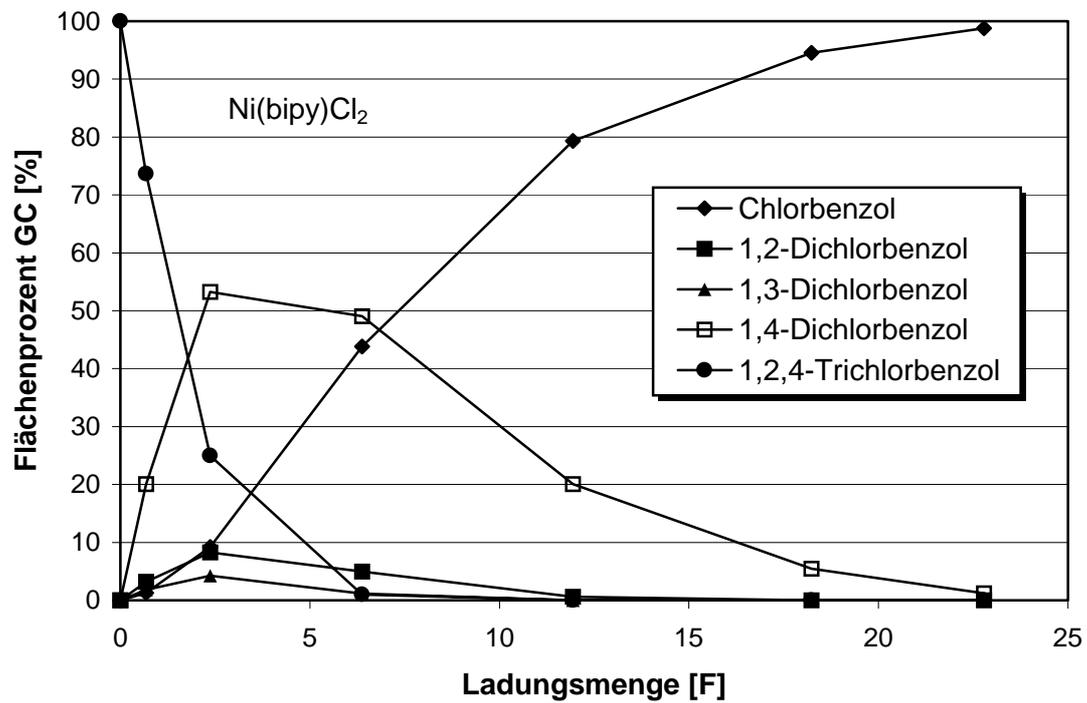
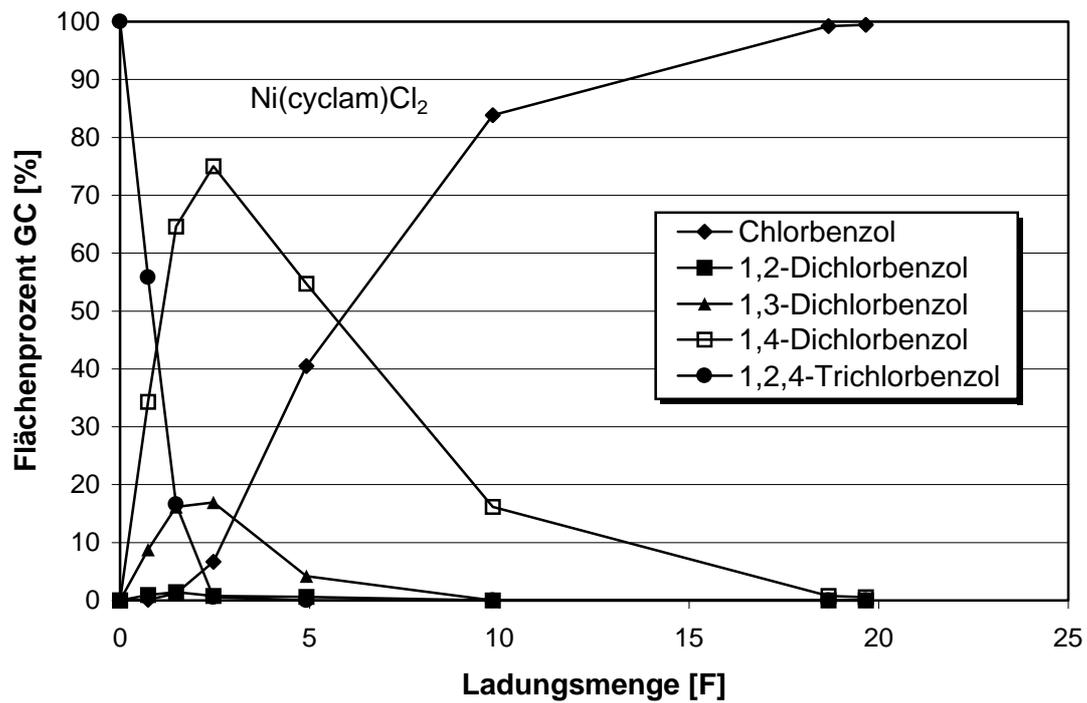
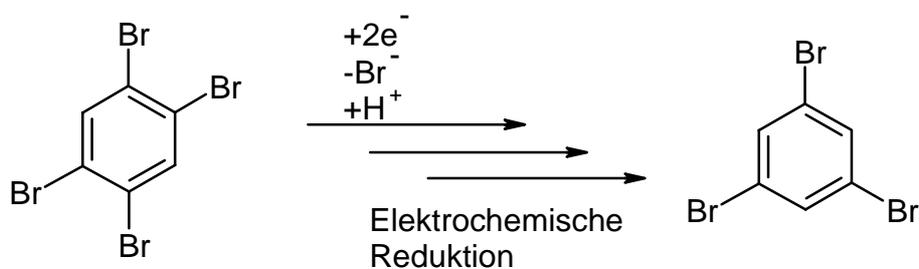


Abb. 12: Vergleich des Verlaufs der Elektrolyse von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ und Ni(cyclam)Cl₂ als Mediator.

Beobachtungen in Zusammenhang mit einem „Halogen Dance“, wie in einigen Publikationen berichtet wird, konnten während der Untersuchungen der chlorierten Benzole in dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Danach kann es unter basischen Bedingungen^{[20],[85]} bei höher chlorierten Benzolen zur Wanderung einzelner Halogenatome kommen.

Nach einer anderen Publikation von Mubarak und Peters^[94] entstehen bei Anwesenheit eines Protonenspenders während der Elektrolyse von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol in DMF bis zu 43% 1,3,5-Tribrombenzol; es kommt also in diesem Fall über einen radikalischen Mechanismus^[94] zur scheinbaren Wanderung eines Bromatoms, weil intermediär Pentabrombenzol gebildet wird.



Das während dieser Arbeit untersuchte 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, welches eine gewisse Verwandtschaft zum 1,2,4,5-Tetrabrombenzol besitzt, zeigt diesen Effekt nicht. Lediglich das Auftreten des erwarteten 1,2,4-Trichlorbenzols wurde beobachtet. Auch die Elektrolysen der anderen untersuchten Substrate weisen diesbezüglich keine Auffälligkeiten auf. Dieses Resultat hat auch Peters festgestellt. Der Effekt ist auf die Bromverbindungen beschränkt. Dies hat eine gewisse Relevanz im Hinblick auf die Enthalogenerung der mehrfach-chlorierten Dibenzofurane, welche durch eine unkontrollierte Wanderung das besonders gefährliche 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran bilden könnten.

Im Unterschied zur direkten Elektrolyse, bei der ein Radikalanion gebildet wird, welches über einen radikalischen Prozess die oben beschriebene Bromwanderung verursachen kann, ist das Substrat bei der indirekten Elektrolyse an den Mediator gebunden. Bei dem Vorgang der Chlorabspaltung tritt das Substrat also nicht als freies Radikal (siehe Kap. 3.3) in Erscheinung, so dass dieser Effekt auch aus diesem Grund unterdrückt wird.

3.2.3 Indirekte Elektrolyse chlorierter, mehrkerniger Aromaten

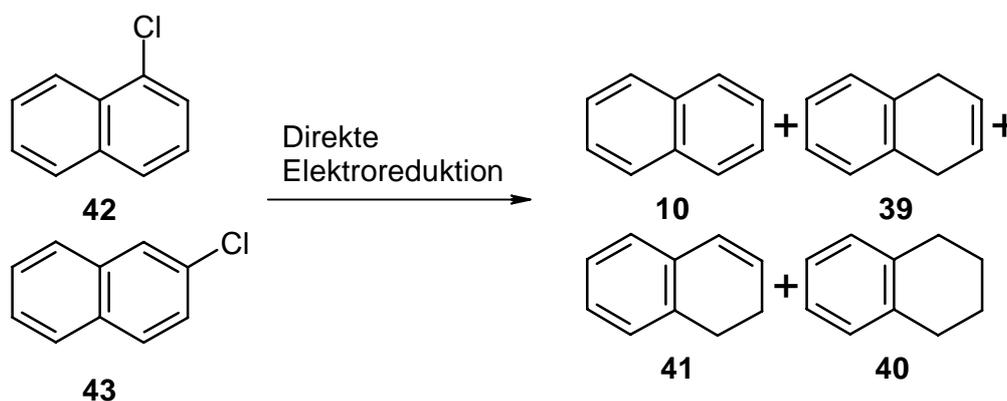
Entscheidender als die elektrochemische Reduktion der chlorierten Benzole, die hier nur als Modellsubstanzen dienen sollten, um Aussagen über Funktionsweise und Bedingungen der Elektrolyse zu erhalten, ist die Enthaloxygenierung von höheren Aromaten, welche auch tatsächlich als Umweltkontaminanten auftreten. Zu diesen Substanzklassen gehören auch die Eingangs erwähnten PCN.

Die Resultate zeigen, dass hier die Vorteile der indirekten Elektrolyse zum Tragen kommen. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der direkten und der indirekten Elektrolyse von 1- (**42**) und 2-Chlornaphthalin (**43**) gegenübergestellt.

Tabelle 4: Produktzusammensetzung bei der direkten und indirekten Elektrolyse von 1- und 2-Chlornaphthalin in Methanol.

	1-Chlornaphthalin			2-Chlornaphthalin		
	direkt ^[155]	mit 4	mit 3	direkt ^[155]	mit 4	mit 2
Naphthalin (10) [%]	8	>99	52	13	>99	>99
1,4-Dihydronaphthalin (39) [%]	70			68		
∑Tetralin (40)+1,2-Dihydronaph. (41) [%]	21			16		
1-Chlornaphthalin (42) [%]	1	n.n.	48			
2-Chlornaphthalin (43) [%]				3	n.n.	n.n.

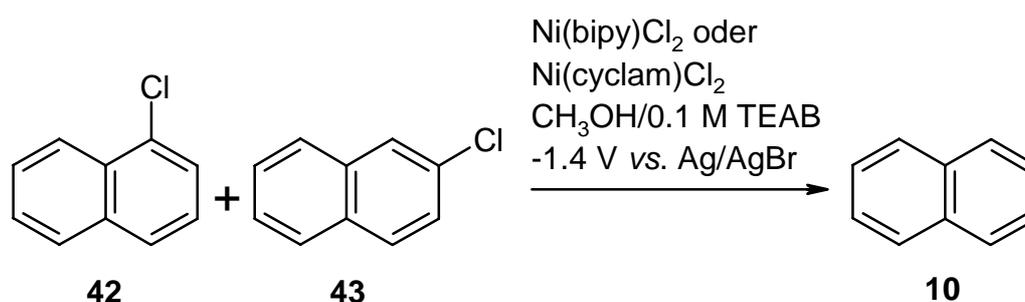
Wie die Zahlen zeigen, ist die Selektivität der indirekten Elektrolyse entscheidend höher. Die direkte Elektrolyse liefert komplexe Produktgemische verschiedenen Hydrierungsgrades, welche sich schwierig trennen lassen.



In Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. P. Fortnagel, Institut für Allgemeine Botanik, Abteilung Mikrobiologie, Universität Hamburg, sollten die reduzierten Elektrolyseprodukte einem nachgeschalteten mikrobiellen Abbau unterzogen werden. Die Gemische der durch direkte Elektrolyse erhaltenen Produkte erwiesen sich aber als toxisch^[43] für die Mikroorganismen, aufgrund der im Gemisch enthaltenen hydrierten Naphthalinspezies. Unhydrierte aromatische Verbindungen, die auch ein bis zwei Chloratome enthalten dürfen, sind dagegen unproblematisch für die Mikroorganismen und können metabolisiert werden.^[161]

Durch den Einsatz von Mediatoren verhindert man die Bildung unerwünschter, hydrierter Nebenprodukte. Es entsteht lediglich Naphthalin (**10**) als Produkt; in Fällen, bei denen die Elektrolyse unvollständig war, findet sich daneben noch wenig Edukt. Derartig zusammengesetzte Elektrolyseprodukte stellen einen geeigneten Nährboden für Mikroorganismen dar und sind daher einem weiteren mikrobiellen Abbau zugänglich.

Der Vergleich (*Abb. 13*) der Elektrolyse eines Gemisches von 1- (**42**) und 2-Chlor-naphthalin (**43**) mit Ni(cyclam)Cl₂ (**2**) und Ni(bipy)Cl₂ (**4**) zeigt keine auffällige Bevorzugung der Mediatoren gegenüber einem der zwei Edukte.



Mit Hilfe des Mediators **2** wird **42** etwas besser enthalogeniert; der Mediator **4** ist im Falle von **43** etwas wirksamer. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass beide Monochlornaphthaline ein sehr ähnliches Halbstufenpotenzial aufweisen (vgl. Tabelle 2). Lediglich die Stromausbeute, die sich mit Ni(bipy)Cl₂ erzielen lässt, ist um den Faktor 3 höher.

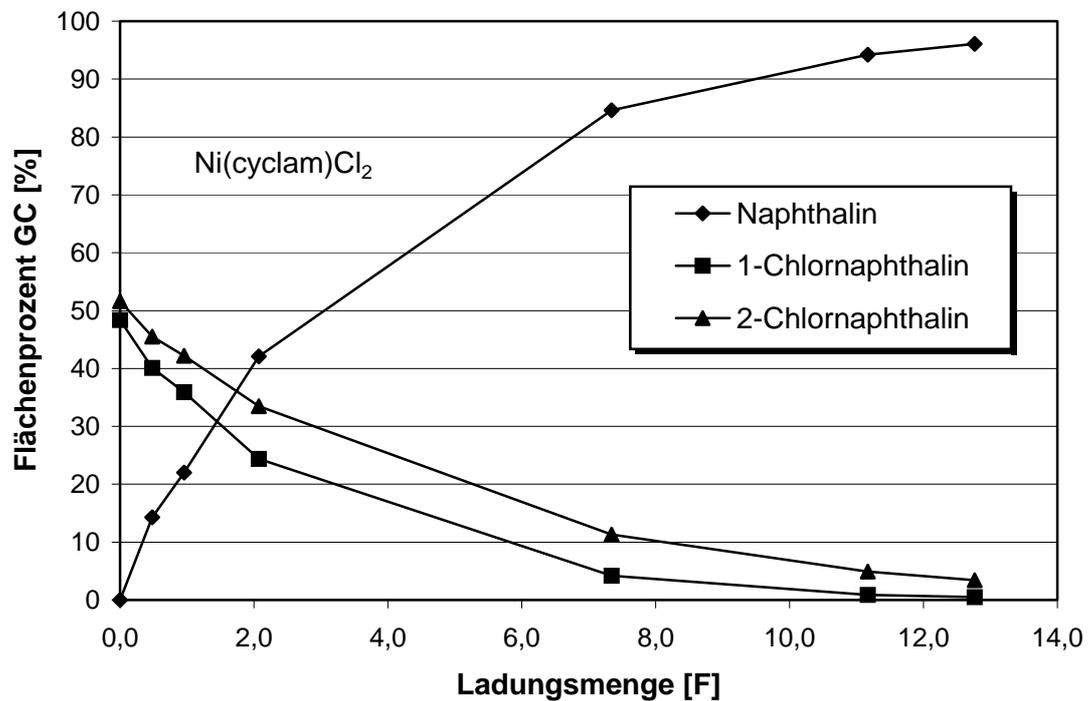
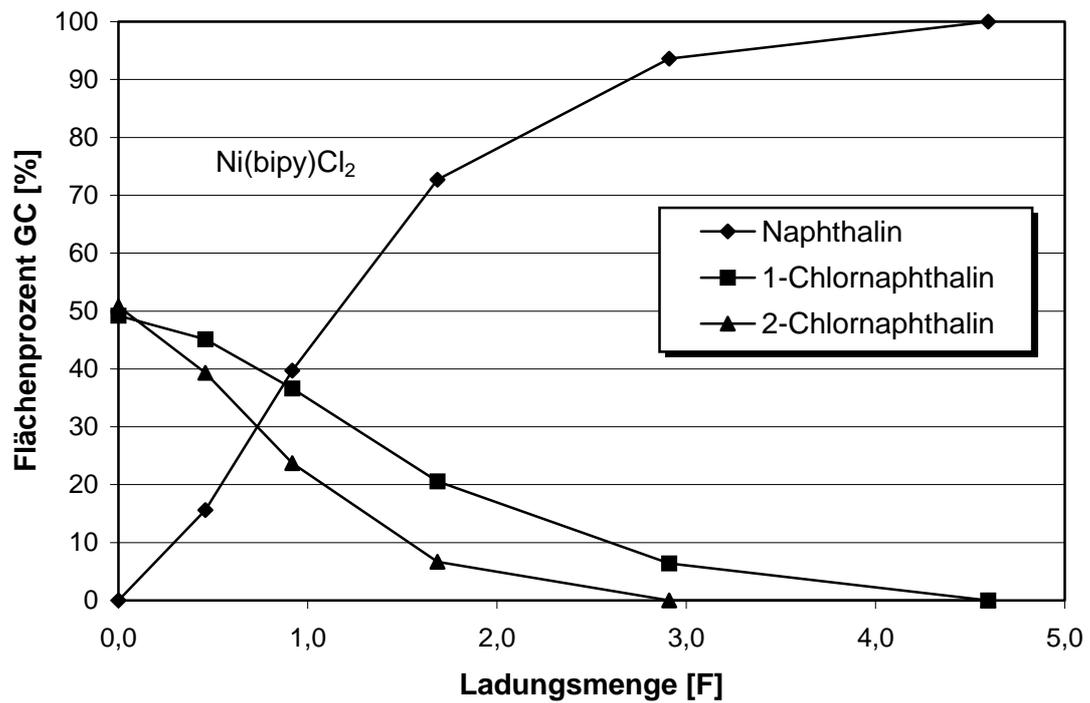


Abb. 13: Vergleich des Verlaufs der Elektrolyse von 1- und 2-Chlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ und Ni(cyclam)Cl₂ als Mediator.

42 diente auch als Testsubstanz, um den Einfluss verschiedener Leitsalze auf die Elektrolyse zu testen (Tabelle 5). Da Tetraethylammoniumbromid sehr teuer und wegen möglicher anodischer Brombildung problematisch ist, sollten hier günstigere Alternativen geprüft werden. Dazu wurden Elektrolysen mit Kaliumbromid und vor allem Kaliumhydroxid als Leitsalz in Methanol durchgeführt. Der Anolyt wurde ebenso durch eine wässrige 0.1 molare Natriumhydroxid-Lösung ersetzt.

Tabelle 5: Vergleich der Elektrolysen von 1-Chlornaphthalin (**42**) bei Verwendung verschiedener Leitsalze.

	TEAB	KBr	KOH
Referenzelektrode	Ag/AgBr	Ag/AgBr	SCE
Potenzial [V]	-1.4	-1.4	-1.75
Stromausbeute [%]	10	7	20

Die dabei erzielten Stromausbeuten lagen zwischen 7-20%, was im Rahmen der auch sonst für **42** üblicherweise erzielten Stromausbeuten liegt, die im Mittel 5-20% betragen. Daher ist es ohne weiteres möglich, auf teures TEAB zu verzichten und stattdessen Kaliumhydroxid zu verwenden. Als Referenzelektrode wird in diesem Fall eine Standard Calomel Elektrode (SCE) verwendet, da keine Bromidionen mehr zur Verfügung stehen, um mit einem Silberdraht als Ag/AgBr-Elektrode zu fungieren.

Mit **42** als Substrat wurde auch eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, um festzustellen, ob der Mediator wiederverwendbar ist und wie viele Katalysezyklen möglich sind. Dazu wurden drei Elektrolysen mit demselben Katolyten durchgeführt. Nach beendeter Elektrolyse wurden die Produkte jeweils durch Extraktion mit *n*-Hexan abgetrennt und der Katolyt wurde mit soviel konzentrierter Salzsäure versetzt, bis ein neutraler pH-Wert eingestellt war.

Dann wurde mit diesem Katolyten die nächste Elektrolyse durchgeführt.

Tabelle 6: Katalysezyklen von Ni(bipy)Cl₂.

	Eduktmenge [mg]	Eduktmenge [mmol]	Ladungsmenge [As]	Theor. GLM [As]	Stromausbeute [%]
1. Elektrolyse	956	5.9	3960	1139	29
2. Elektrolyse	739	4.5	4500	868	18
3. Elektrolyse	1626	10.0	10206	1930	17
Σ Elektrolysen	3321	20.4	18666	3937	20
Σ Produkte:	Naphthalin 1987 mg (15.5 mmol)				
	1-Chlornaphthalin 162 mg (1.0 mmol)				
Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ 105 mg (0.37 mmol)				
Verhältnis Substrat-Mediator:	55:1				

Dabei zeigt sich (Tabelle 6), dass mit 0.37 mmol Ni(bipy)Cl₂ als Mediator während drei Elektrolysen ein mehr als 50-facher Überschuss des zu elektrolysierenden Substrats enthalogeniert werden konnte, wobei die Wirksamkeit des Mediators nach der ersten Elektrolyse etwas abnimmt. Der Unterschied zwischen der zweiten und dritten Elektrolyse ist dagegen marginal. Die Abnahme der Wirksamkeit lässt sich damit begründen, dass durch die Zugabe der Salzsäure auch nennenswerte Mengen an Wasser in den Katolyten getragen werden, was die Elektrolyse ab einer bestimmten Menge hemmt.

Als ein Beispiel für einen hochchlorierten Kontaminanten wurde Octachlornaphthalin (**12**) als Substrat elektrolysiert. Bedingt durch den hohen Chlorierungsgrad war **12** in Methanol schlecht löslich. Daher wurde auf eine Kühlung der Elektrolysezelle verzichtet, so dass es in der Zelle durch den Stromfluss zu einer leichten Erwärmung auf ca. 40°C kam. Die Löslichkeit wurde dadurch ein wenig verbessert. Gelöstes Edukt wurde schnell reduziert, so war zu beobachten, dass der Bodensatz an **12** nach und nach in Lösung ging, bis er sich schließlich komplett aufgelöst hatte.

Neben dem enthalogenierten Grundkörper **10** wurden aber auch drei Produkte mit der Masse M = 254 gefunden (Abb. 14).

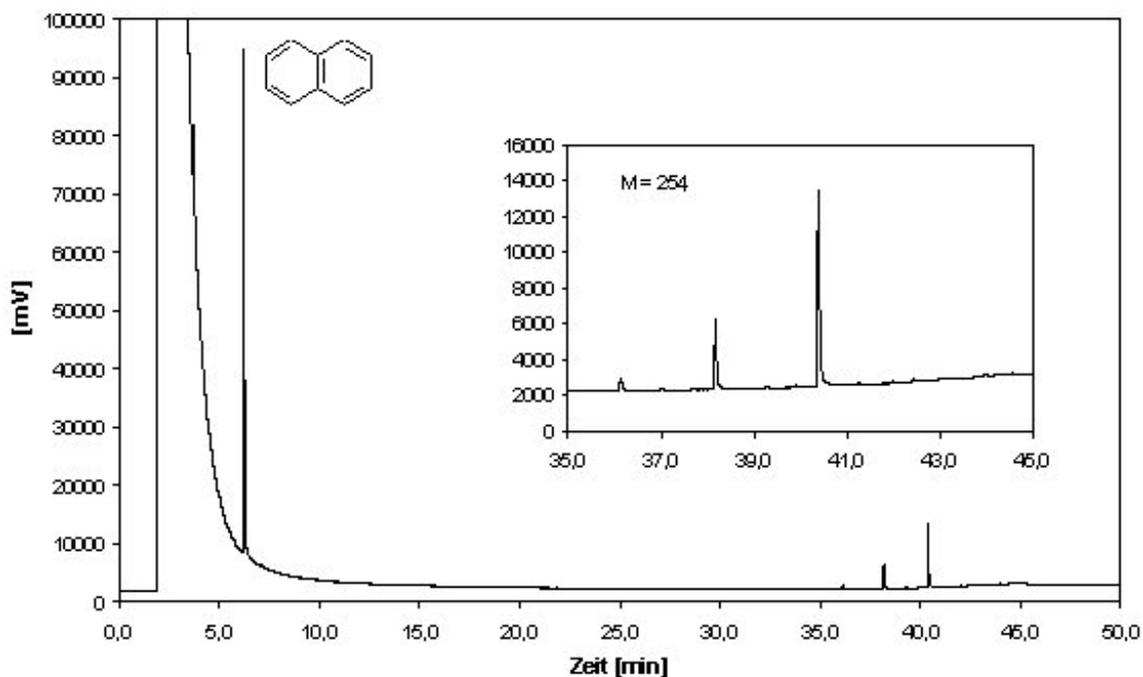


Abb. 14: Gaschromatogramm des Elektrolyseprodukts von **12**.

Dabei handelt es sich um die drei möglichen Kupplungsprodukte des Naphthalins, die symmetrischen 1,1'- (**27**) und 2,2'-Binaphthyle (**29**) und das unsymmetrische 1,2'-Binaphthyl (**31**). Kupplungsprodukte, die noch Chlorsubstituenten enthielten, wurden dagegen nicht gefunden (Tabelle 7).

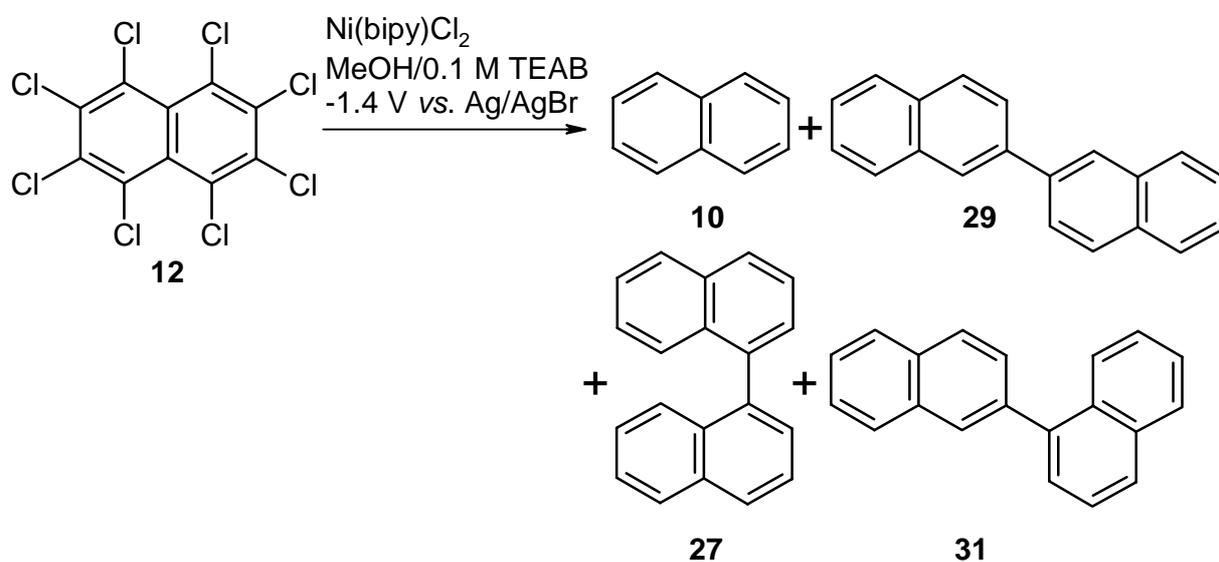


Tabelle 7: Produktzusammensetzung bei der indirekten Elektrolyse von **12**.

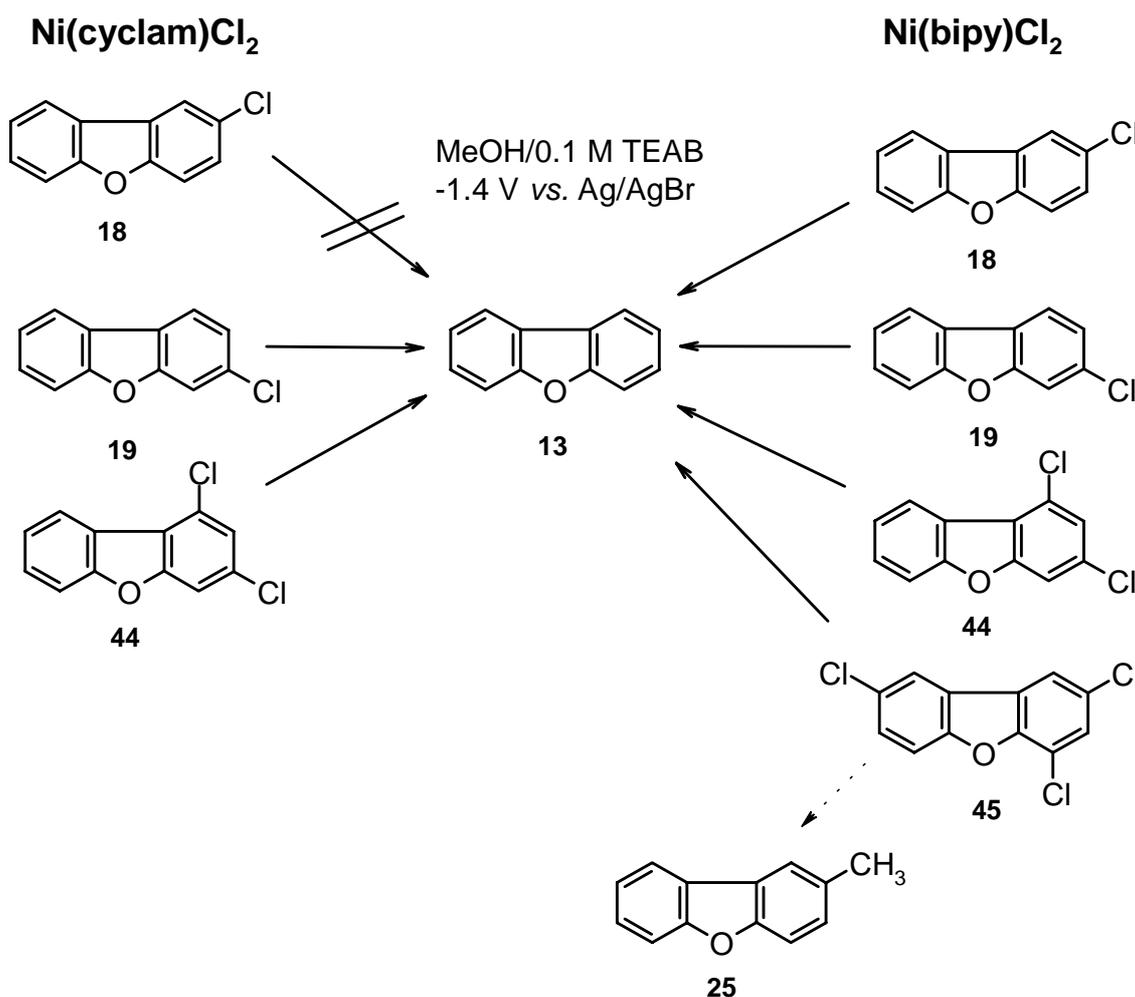
Substanz	GC [%]
Naphthalin	86
1,1'- Binaphthyl	10
2,2'- Binaphthyl	3
1,2'- Binaphthyl	1
Octachlornaphthalin	n.n.
Andere chlorierte Naphthaline	n.n.

Es kommt hier also zu einer Konkurrenzreaktion zwischen einer Enthaloxygenierung und einer Kupplungsreaktion. Der Mechanismus der C-C-Knüpfung ist in Kap. 3.3 beschrieben. Vermutlich ist die sonst sehr ausgeprägte Selektivität der Mediatoren hier aufgrund der leichten Reduzierbarkeit — die erste Potenzialstufe von **12** liegt bereits bei $E_{1/2} = -0.44$ V vs. Ag/AgBr — nicht gegeben.

Bei einer weiteren untersuchten Schadstoffklasse handelt es sich um chlorierte Dibenzofurane, die ebenso wie die strukturell verwandten Dibenzo-*p*-dioxine, ein hohes Gefährdungspotenzial besitzen.

Elektrolysiert wurden das 2- (**18**) und 3-Chlordibenzofuran (**19**) sowie das 1,3-Dichlor- (**44**)^[51] und das 2,4,8-Trichlordibenzofuran (**45**). Mit dieser Auswahl hatte man verschiedene Substrate zur Verfügung, die sich vor allem in der Stellung der Chlorsubstituenten unterschieden. Zudem hat man ein Beispiel für ein Edukt vorliegen, welches in beiden aromatischen Ringen substituiert ist.

Im folgenden Schema ist ein Vergleich der beiden Mediatoren aufgeführt. Ni(bipy)Cl₂ erweist sich hier als der bessere Mediator, da es ihm in allen vier Beispielen gelingt, eine weitestgehende Reduktion der Substrate zum Grundkörper **13** zu bewirken. Lediglich bei der Elektrolyse von **45** wurden 5% eines Produkts mit der Masse $M = 182$ ausgemacht, welches sich als 2-Methyldibenzofuran (**25**) herausstellen sollte. Die Herkunft dieser Substanz ist nicht einfach zu erklären, da sie auch sonst bei keiner weiteren Reaktion beobachtet werden konnte. Eine zunächst vermutete Verunreinigung des käuflich erworbenen Eduktes konnte nicht bestätigt werden.



Als Quelle für die Methylgruppe kommt das Lösungsmittel Methanol in Frage. Vermutlich kommt es in der Elektrolysezelle durch eine nukleophile Substitutionsreaktion der Hydroxylgruppe des Methanols durch ein Bromidion des verwendeten Leitsalzes teilweise zu einer Bildung von Methylbromid. Das Methylbromid wirkt seinerseits als Methylierungsreagenz. Dies kann aber nicht die alleinige Erklärung sein, denn sonst müsste man bei den vorherigen Elektrolysen auch methylierte Benzole und Naphthaline finden. Das ist aber nicht der Fall. Die Herkunft dieses Produkts bleibt somit unklar. Eine plausible Erklärung für ihre Entstehung kann nicht gegeben werden.

Wie das Schema zeigt, gelang es mit Ni(cyclam)Cl_2 nicht, **18** zu reduzieren, wogegen **19** und **44** keine Probleme bereiteten. Wegen der hohen Toxizität von **45** wurde daher mit Ni(cyclam)Cl_2 kein weiterer Elektrolyseversuch unternommen, weil keine Aussicht bestand, mit diesem Mediator eine vollständige Enthalogenerung zu bewirken.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Cyclovoltamogramme der vier untersuchten Dibenzofurane **18**, **19**, **44** und **45** und bestätigen die Beobachtungen bezüglich der 2-Position. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen **18** und **19** (Abb. 15).

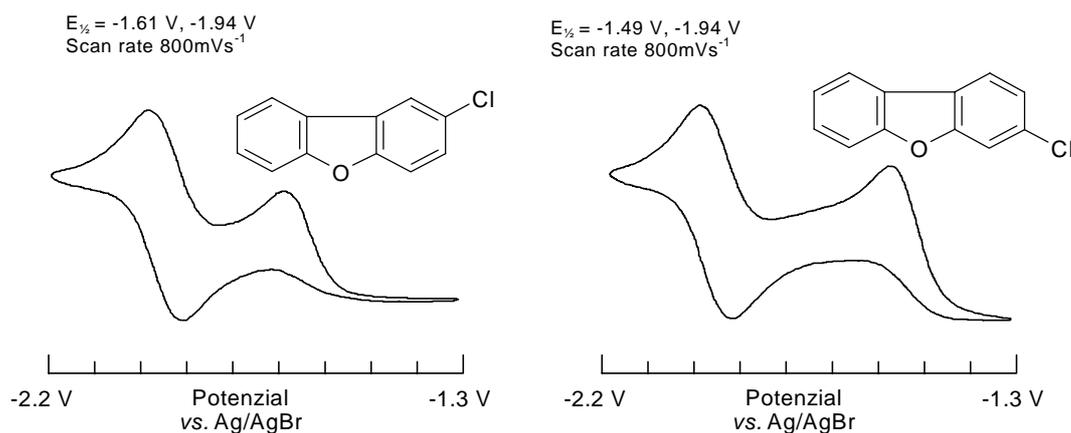


Abb. 15: Cyclovoltamogramme von 2- (**18**) und 3-Chlordibenzofuran (**19**), aufgenommen in DMF/0.1 M TEAB.

Während beim 3-Chlordibenzofuran (**19**) die erste irreversible Stufe der Chlorabspaltung ($E_{1/2} = -1.49$ V) durch ein breites Tal von der reversiblen Stufe der Radikalanionenbildung ($E_{1/2} = -1.94$ V) getrennt ist, folgen beim 2-Chlordibenzofuran die Stufen dichter aufeinander ($E_{1/2} = -1.61$ V und -1.94 V). Für die Chlorabspaltung resultiert hieraus eine Differenz von 120 mV zwischen **18** und **19**, zu Gunsten von **19**, die die Reaktivitätsunterschiede der 2-Position zu erklären vermag.

Ein ähnlich Bild ergibt sich beim Vergleich von **44** und **45** (Abb. 16).

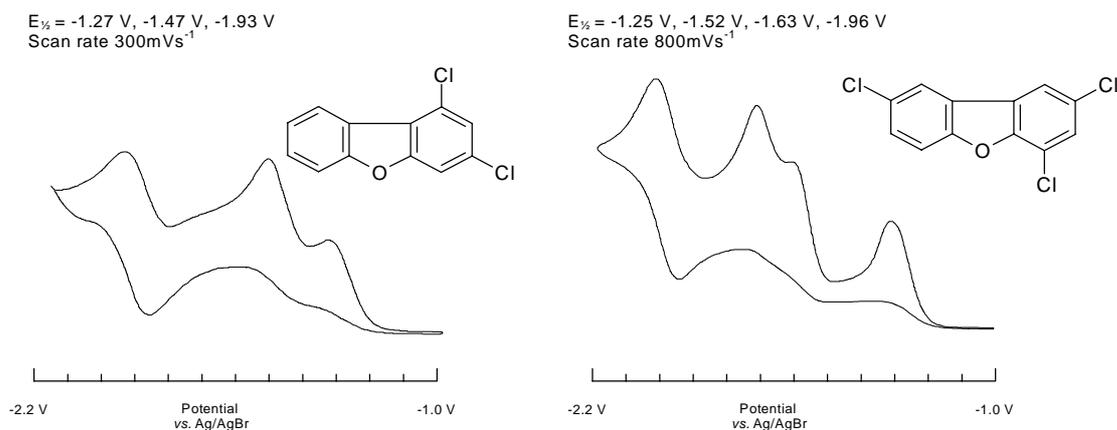
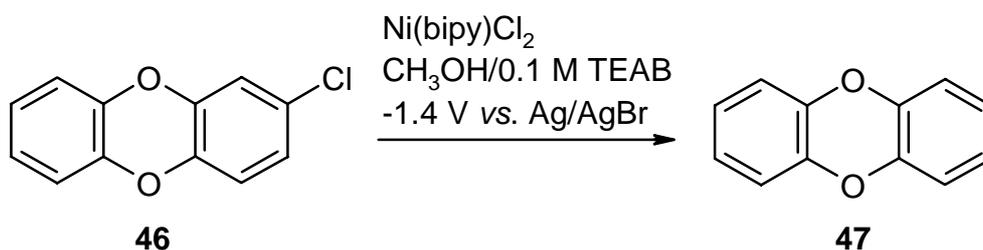


Abb. 16: Cyclovoltamogramme von 1,3-Di- (**44**) und 2,4,8-Trichlordibenzofuran (**45**), aufgenommen in DMF/0.1 M TEAB.

Auch hier unterscheiden sich die Potentiale, bei denen das letzte Chlor abgespalten wird, recht deutlich voneinander (**44**: E_{1/2} = -1.47 V; **45**: E_{1/2} = -1.63 V). Bei **45** ist es vermutlich wieder die in diesem Fall doppelt besetzte 2-Position, welche eine schlechte Abspaltungstendenz aufweist.

Hydrierte Produkte wurden bei den Elektrolysen der chlorierten Dibenzofuran nicht beobachtet. Die direkte Elektrolyse dagegen liefert Produktgemische die unter anderem Verbindungen vom „Birch-Typ“, also 1,4-Dihydroprodukte^[149] enthält.

Als ebenso schwierig, wie die Elektrolyse von **18** erwies sich die Enthlogenierung von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin (**46**). Mit Ni(bipy)Cl₂ als Mediator lässt sich eine Reduktion zum Grundkörper Dibenzo-*p*-dioxin (**47**) bei 5% Stromausbeute erzielen. Eine Hydrierung dieser Verbindung findet wie auch bei der direkten Elektrolyse nicht statt.^[149] Eine hydrierte Spezies von **47** ist offenbar nicht stabil, da ein 1,4-Dihydrodibenzo-*p*-dioxin auch in der Literatur nicht beschrieben ist. Auch uns gelang seine Darstellung durch eine Birch-Reduktion nicht.



3.2.4 Indirekte Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin in einer Durchflusszelle

Die indirekte Elektrolyse von **42** in einer Durchflusszelle (Kap. 2.4.2) zeigt eine deutlich geringere Leistung als eine Elektrolyse in der Batchzelle. Die Gegenüberstellung (Tabelle 8) zeigt, dass die Stromausbeute in der Durchflusszelle um den Faktor 15 schlechter ist. Ferner wird auch nur die Hälfte des eingesetzten Eduktes umgesetzt, bevor die Reaktion komplett zum Erliegen kommt.

Tabelle 8: Vergleich der Bedingungen und Resultate einer Elektrolyse von **42** in einer Durchflusszelle und in einer Batchzelle.

	Durchflusszelle	Batchzelle
Ni(bipy)Cl ₂ [mg]	200	100
1-Chlornaphthalin [mg]	540	163
Katolyt (0.1 M TEAB)	CH ₃ OH/5% H ₂ O	CH ₃ OH
Volumen Katolyt [ml]	700	100
Stromausbeute [%]	0.7	10
Temperatur [°C]	-8	20
Produkte, [%]	Naphthalin, 46 1-Chlornaphthalin, 53	Naphthalin, >99

Die Ursachenforschung für dieses schlechte Abschneiden ist nicht leicht. Um die Durchflusszelle betreiben zu können, ist ein großes Lösungsmittelvolumen für den Katolyten notwendig, da Separator und Reaktor auch befüllt werden müssen. Die Konzentrationsverhältnisse sind hier anders, als in der Batchzelle. Ein Zusatz von 5% Wasser zum Katolyten ist notwendig, damit sich die Hexan- und die Methanolphase besser voneinander trennen. Vergleichende Experimente in einer Batchzelle haben aber gezeigt, dass ein Zusatz von 5% Wasser keinen wesentlichen Einfluss auf die Elektrolyse nimmt. Erst größere Wassermenge hemmen die Elektrolyse.

Die eigentliche Erklärung für die schlechte Performance der Durchflusszelle ist wohl bei den zur Verfügung stehenden Kreiselpumpen zu suchen. Die minimale Förderung, die sich einstellen ließ, ohne dass die Pumpleistung zusammenbrach, betrug 96 ml/min. Das bedeutet, dass der gesamte Katodenrauminhalt innerhalb von einer Minute ausgetauscht wurde, womit natürlich eine sehr kurze durchschnittliche Verweildauer des Mediators in der Zelle verbunden ist. Es herrschte in der gesamten Zelle eine sehr starke Strömung, wodurch die Reaktion zwischen Elektrode und Mediator eventuell gehindert war.

Auch die Pumpen selber können die Fehlerquelle bergen. Die Pumpenköpfe bestanden aus aneinander geschraubten Metallteilen. Die Leistung ließ sich zusätzlich über eine Drosselschraube regulieren. Hier bestand der Verdacht, dass die Pumpe irgendwo minimal Luft zieht, was natürlich eine teilweise Deaktivierung des Mediators bedeuten würde. Auch die Metallstutzen, welche der Befestigung der Schläuche dienen, waren ohne Dichtungen an die Pumpenköpfe geschraubt. An diesen Stellen leckte etwas Katolyt aus der Pumpe, was die Undichtigkeitstheorie zusätzlich erhärtet.

Eine Verwendung von Schlauchpumpen, welche auch geringere Flüssigkeitsmengen fördern können, wäre an dieser Stelle die richtige Wahl gewesen. Diese standen für die Experimente aber nicht zur Verfügung.

Ferner sei an dieser Stelle noch die Anmerkung gemacht, dass während der Elektrolyse keine stationären Bedingungen herrschen, sondern dass es im Verlauf der Elektrolyse zur Veränderung des pH-Wertes kommt. Dieses gilt auch für die Batchzelle, macht sich aber besonders in der Durchflusszelle bemerkbar, weil dort besonders viel Ladung fließt. Dieses wird durch folgende Abbildung (Abb. 17) veranschaulicht.

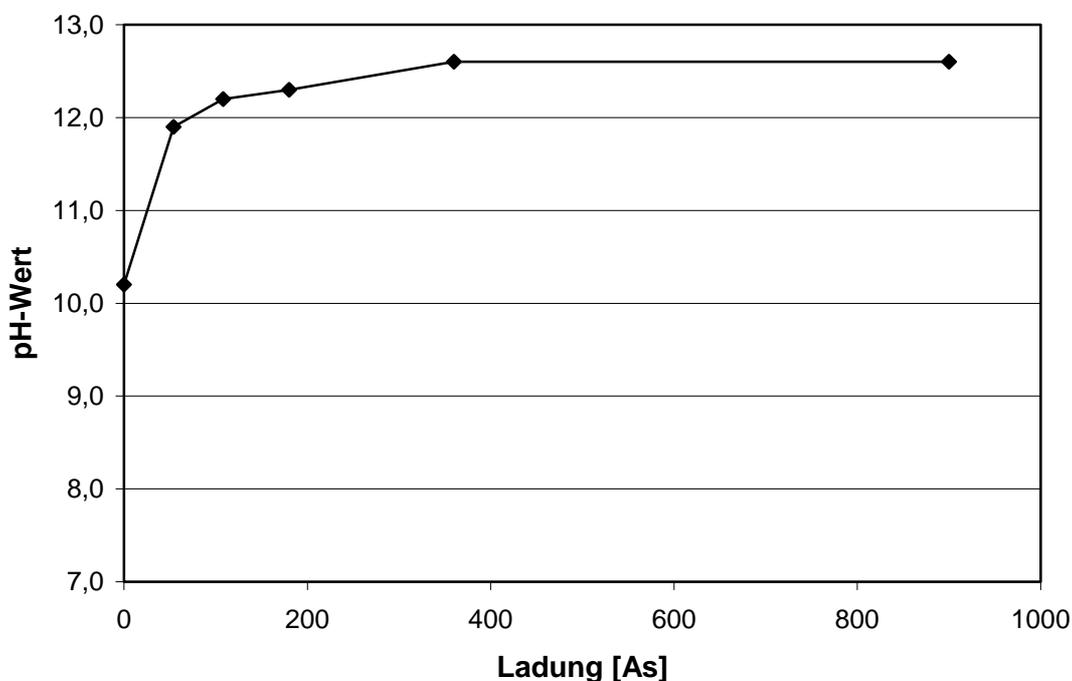


Abb. 17: pH-Verlauf bei der Elektrolyse einer Lösung aus 0.1 M TEAB/H₂O, 10% Methanol, 100 mg Ni(bipy)Cl₂.

Zu sehen ist der pH-Verlauf während einer Elektrolyse. Zu diesem Zweck wurde ein Blindversuch ohne Substrat gemacht. Anstatt Methanol wurde Wasser mit einem Zusatz von 10% Methanol als Lösungsmittel eingesetzt, da die pH-Messung laut Definition nur in wässriger Medium Gültigkeit hat. Die Lösung, welche außerdem noch Leitsalz und Mediator enthielt, wurde elektrolysiert und der pH-Wert wurde nach bestimmten Intervallen mit Hilfe einer geeichten pH-Sonde ermittelt.

Dieses Problem könnte durch einen kombinierten Einsatz mit einem Ionenaustauscher, welcher für konstante Reaktionsbedingungen sorgt, gelöst werden.

Trotz des auf den ersten Blick nicht sehr überzeugenden Resultates dieses Experimentes, bleibt doch eine wichtige Erkenntnis bestehen, nämlich die Tatsache, dass die indirekte Elektrolyse chlorierter Aromaten auch in einer Durchflusszelle prinzipiell funktioniert.

3.2.5 Indirekte Elektrolyse zur Deuterierung aromatischer Verbindungen

Exemplarisch wurden **42** und **19**, zwei Verbindungen, die gezeigt haben, dass sie einer Reduktion durch einen Mediator leicht zugänglich sind, für ein Deuterierungsexperiment ausgewählt. Deuterierungen dienen im Allgemeinen als eine Markierung für ein Molekül oder für ein Molekülteil. Da deuterierte Lösungsmittel und Reagenzien sehr teuer sind, sind selektive Deuterierungsreaktionen, die hohe Grade der Deuterierung und hohe Ausbeuten bei geringen Verbrauch entsprechender Reagenzien liefern, sehr gefragt.^{[69],[93]}

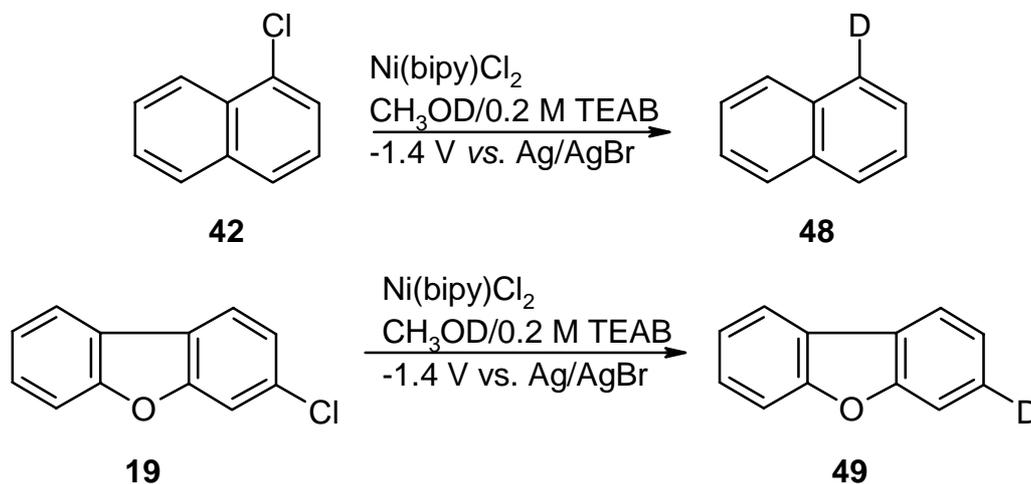
Die indirekte Elektrolyse scheint von den Rahmenbedingungen alle Möglichkeiten mitzubringen, um diese Anforderungen zu erfüllen.

Die Elektrolyse als eine Methode zur Deuterierung chlorierter Verbindungen wurde unter anderem von Waller^{[152],[155]} und von Wahren *et al.*^[154] demonstriert.

Die Elektrolysen wurden alle in einer Mikrobathzelle durchgeführt, die von ihrem Aufbau der in Kap. 2.4.1 beschriebenen Batchzelle entspricht, bis auf die Tatsache, dass sie lediglich ein Fassungsvermögen von maximal 15 ml pro Halbzelle besitzt. So ist es möglich, die Elektrolyse in einem sehr kleinen Lösungsmittelvolumen durchzuführen. Als

Lösungsmittel diene das vergleichsweise günstige Methanol-d₁. Für den Analyten ist alternativ auch die Verwendung von Deuteriumoxid möglich.

Es gelang die Darstellung von 1-Deuteronaphthalin (**48**) und 3-Deuterodibenzofuran (**49**) in 94%iger bzw. 85%iger Isotopenreinheit, bei 64% bzw. 84% Ausbeute.



Wegen der hohen Kosten wurden hier nur wenige Versuche durchgeführt und die Experimente sind bisher keineswegs optimiert. Vor allem in dem als Leitsalz verwendeten TEAB ist in Form des Tetraethylammoniumkations (Hofmann-Elementierung) eine wirksame Protonenquelle vorhanden, welche die Isotopenausbeute verringern kann. Mit der Verwendung von KOD als Leitsalz dürften hier noch Steigerungen möglich sein.

Um die Kosten der Elektrolyse noch günstiger zu gestalten, wäre es sicherlich denkbar, in noch kleineren Zellvolumina zu arbeiten. Besonders der Anodenraum könnte noch kleiner ausfallen.

Die indirekte Elektrolyse scheint hier eine interessante Alternative zu bieten, Deuterium anstelle eines Halogenatoms in ein Substrat einzubauen. Gerade wenn das Zielmolekül noch andere Funktionalitäten besitzt, kann die Verwendung eines Mediators hier Vorteile bringen, da es sich bei der indirekten Elektrolyse um eine sehr schonende Methode handelt, verglichen beispielsweise mit der Verwendung von Alkalimetallen.

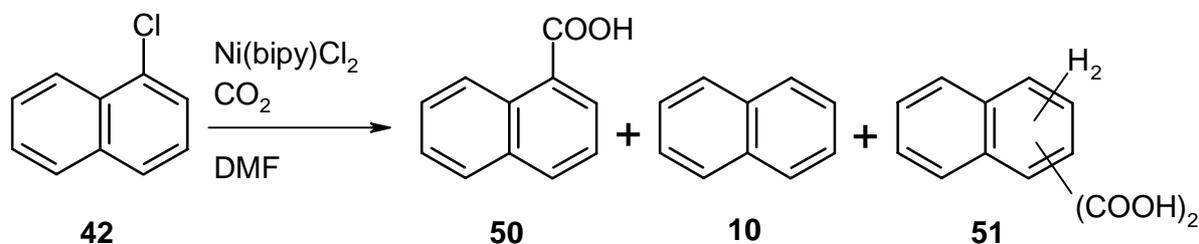
3.2.6 Indirekte Elektrocaryylierung

Neben der Enthaloenierung ist auch das Einföhren von funktionellen Gruppen, nicht nur aus synthetischer Sichtweise, sondern auch unter dem Aspekt der Entsorgung von Interesse.

Durch Änderung der Funktionalität eines Moleküls — in diesem Falle die Substitution von einem oder mehreren Chloratomen durch eine Carboxylgruppe — kann die Löslichkeit und die Toxizität so verändert werden, dass vormalis persistente Verbindungen einem mikrobiellen Abbau zugeführt werden können. Durch diese Veränderungen des Moleküls wird die Bioverfügbarkeit stark erhöht, so dass Mikroorganismen in der Lage sind, diese Verbindungen oxidativ zu zersetzen.

Die direkte elektrochemische Carboxylierung chlorierter Aromaten wird unter anderem von Golinske *et al.*^{[49],[50],[51],[148],[150]} beschrieben.

1-Chlornaphthalin (**42**) wurde mit Ni(bipy)Cl₂ als Mediator und Kohlenstoffdioxid als Elektrophil elektrolysiert.



Wie der Verlauf der Elektrolyse zeigt (siehe *Abb. 18*), bildet sich nach einer gewissen Zeit ein kleiner Anteil hydrierter Naphthalindicarbonsäuren (**51**). Dieser Effekt trat reproduzierbar bei mehreren Elektrolysen auf und konnte nicht unterdrückt werden. Gleichzeitig mit dem Auftreten dieser Substanzen ist ein Anstieg der Zellspannung und ein Verblässen der Mediatorfärbung und Eintrübung der Lösung zu beobachten. Diese hydrierten Naphthalindicarbonsäuren werden vermutlich durch direkte Katodenreaktionen gebildet, wenn die Zellspannung zu groß wird.

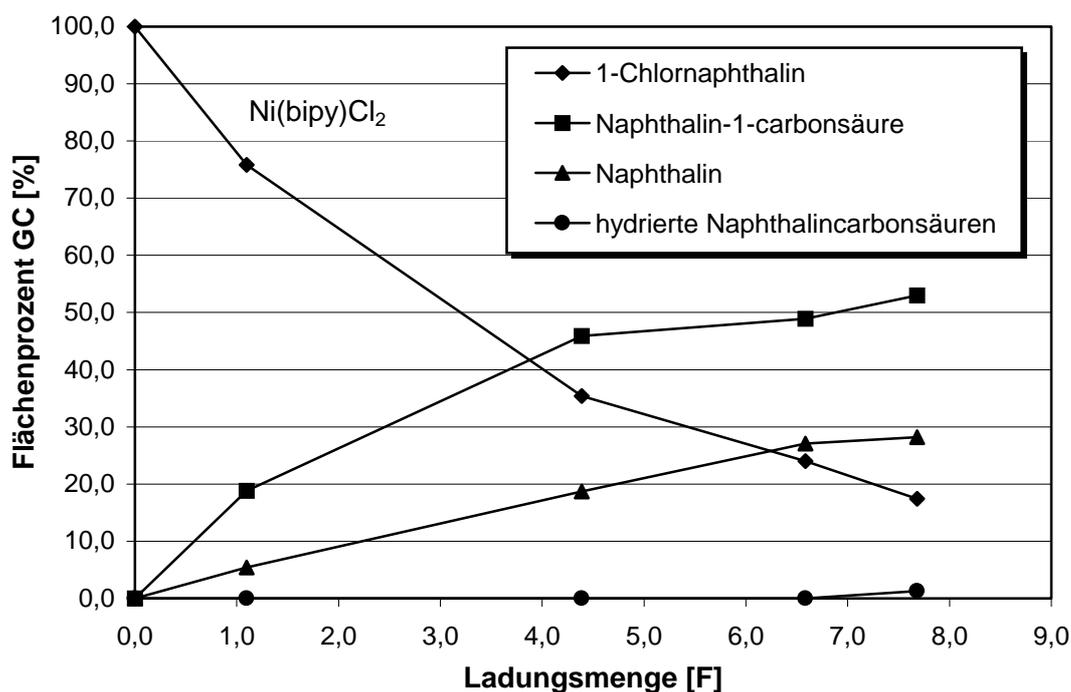


Abb. 18: Verlauf der Elektrocarylierung von 1-Chloronaphthalin in DMF bei 5°C mit Ni(bipy)Cl₂ als Mediator.

Anfangs beträgt die Zellspannung ca. 1.0 V bei einer Stromstärke von 50 mA und steigt dann langsam an, bis sie schließlich 2.0 V erreicht. An dieser Stelle wurde die abgebildete Elektrolyse abgebrochen. Eine Fortsetzung der Elektrolyse würde zu einem weiteren Anstieg der Zellspannung führen. Die direkte Katodenreaktion würde über die indirekte dominieren und es würden ab da nur noch hydrierte Verbindungen gebildet werden. Eine Absenkung der Stromstärke oder eine Zugabe von weiterem Leitsalz zeigten nur eine sehr kurzzeitige Wirkung und konnten den Anstieg der Zellspannung nicht dauerhaft unterdrücken. Es besteht die Vermutung, dass dieser Effekt mit der sich auflösenden Opferanode zusammenhängt, wodurch Magnesiumionen in Lösung gehen und ab einer gewissen Konzentration als Magnesiumcarboxylate ausfallen. Dies hat zur Folge, dass die Leitfähigkeit sinkt und die Zellspannung ansteigt. Da die Magnesiumopferanode für diese Reaktion von essentieller Bedeutung ist^[34] (siehe auch Reaktionsmechanismus Kap. 3.3), kann hier keine Alternative gewählt werden.

3.3 Katalysemechanismen

Die Anwendung von $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ als Mediator für elektrochemisch initiierte C-C-Kupplungsreaktionen wurde bereits in Kap. 2.3.3 erwähnt. Die zugrunde liegenden Katalysemechanismen wurden von Amatore *et al.*^{[2],[3],[5]} und von Périchon *et al.*^[36] an ähnlichen Reaktionen untersucht (Abb. 19).

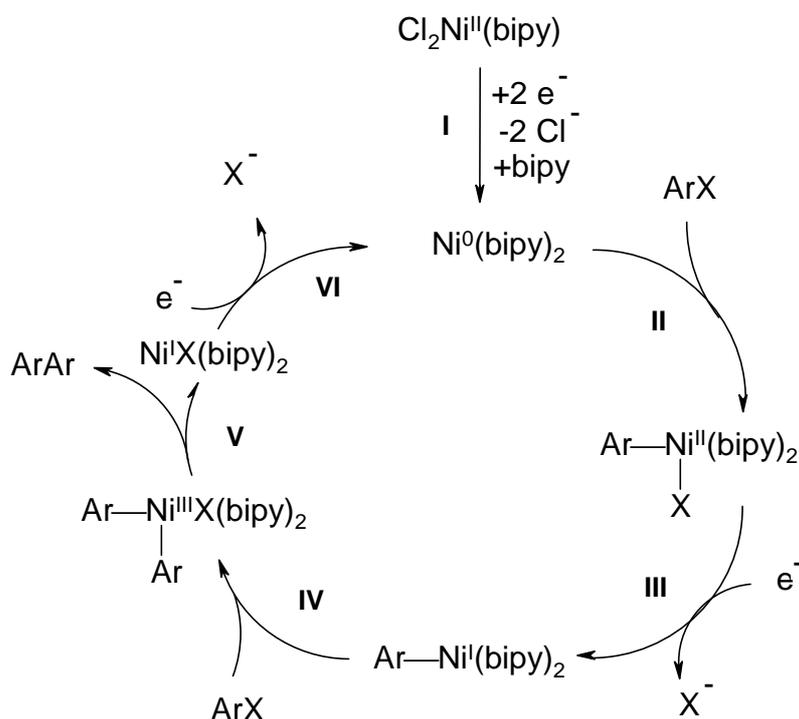


Abb. 19: Mechanismus der elektrochemischen Aryl-Aryl-Kupplung mit $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$.

$\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ ist ein Übergangsmetallkomplex, der in seinem Grundzustand Nickel(II) als Zentralatom trägt. Der Katalysemechanismus beruht auf der Änderung der Oxidationsstufe des zentralen Nickelatoms. Die reaktive Form dieses Komplexes ist eine Nickel(0)-Spezies. Diese wird gebildet, indem zunächst eine Anlagerung eines zweiten Bipyridyl-Liganden stattfindet. Durch Aufnahme von zwei Elektronen und Abspaltung zweier Chlorid-Ionen entsteht Bis(bipyridyl)nickel(0); das Nickelatom wird von der Oxidationsstufe +2 zu der Oxidationsstufe 0 reduziert (I).

Dieser so gebildete Komplex ist in der Lage, mit Arylhalogeniden zu reagieren. Nach einer oxidativen Addition an $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ kommt es somit zur Ausbildung einer σ -Bindung zwischen dem Nickelatom und dem Arylrest (**II**), wobei das Nickel wieder in seinen zweiwertigen Zustand übergeführt wird. Das Arylhalogenid wird dabei gespalten, und das Halogen belegt eine weitere freie Koordinationsstelle am Nickel. Durch Aufnahme eines Elektrons wird das Nickel(II) zu Nickel(I) reduziert und das Halogenid-Ion abgespalten (**III**). Als Quelle für dieses Elektron kommt entweder eine Reaktion mit einem weiteren Nickel(0)-Komplex aus Schritt **I** in Betracht, der sein Elektron durch eine Disproportionierung überträgt oder eine direkte Elektrodenreaktion. Dieser vorliegende Komplex ist jetzt in der Lage, durch oxidative Addition ein weiteres Arylhalogenid anzulagern. Es entsteht jetzt ein Nickel(III)-Komplex, der zwei Arylreste trägt (**IV**), die durch das Nickelatom so in eine räumliche Nähe gebracht werden, dass sie nun miteinander kuppeln können.

Die Abspaltung erfolgt als reduktive Eliminierung (**V**). Nach Aufnahme eines weiteren Elektrons und Abspaltung eines Halogenids entsteht wieder das Bis(bipyridyl)nickel(0) (**VI**), und der Cyclus kann von neuem beginnen.

Der oben beschriebene Cyclus beschreibt die Verhältnisse für die Elektrolyse in einem aprotischen Lösungsmittel. Die in dieser Arbeit beschriebenen Elektrolysen wurden aber in Methanol, also in einem stark protischen Lösungsmittel durchgeführt. Durch das Anbieten eines großen Überschusses an Protonen tritt nun die Enthaloxygenierung in Konkurrenz zur Kupplung und unterdrückt diese Reaktion sogar weitestgehend.

Zunächst verläuft (Schritte **I**, **II** und **III**) die Reaktion analog dem oben beschriebenen Mechanismus. Es kommt aber nicht zu einer Anlagerung eines weiteren Arylrestes, sondern zu einer Reaktion mit einem Solvensmolekül (**VIII**) und der Arylrest wird als enthaloxygenierter Aromat abgespalten (*Abb. 20*). Die Reihenfolge der Schritte **VII** und **VIII** kann dabei auch andersherum sein.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Kupplungsreaktion (*Abb. 19*) müssen also die Schritte **IV** bzw. **V** sein, da diese Reaktion nur unterdrückt, nicht aber in allen Fällen vermieden wird, wie diese Arbeit zeigt.

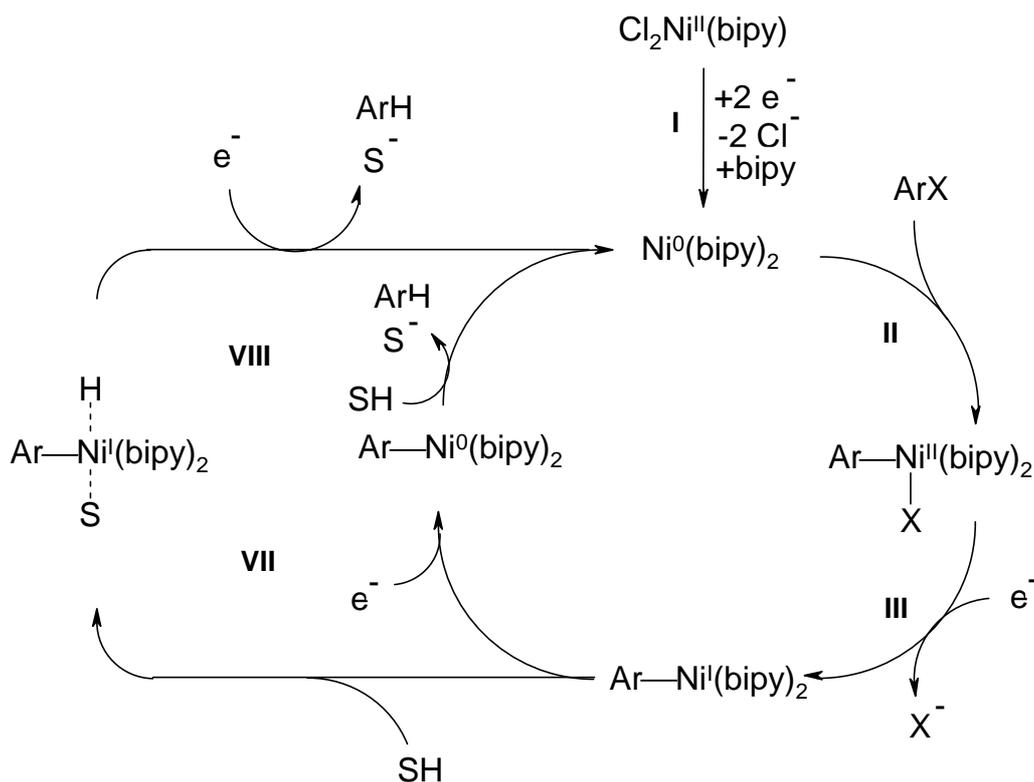


Abb. 20: Vermuteter Mechanismus der elektrochemischen Enthalogenerung, katalysiert durch $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$.

Ebenfalls kam während dieser Arbeit die Elektrocboxylierung zur Anwendung. Der Mechanismus,^[4] der für diese Reaktion als gültig angesehen wird, ist nachfolgend abgebildet (Abb. 21).

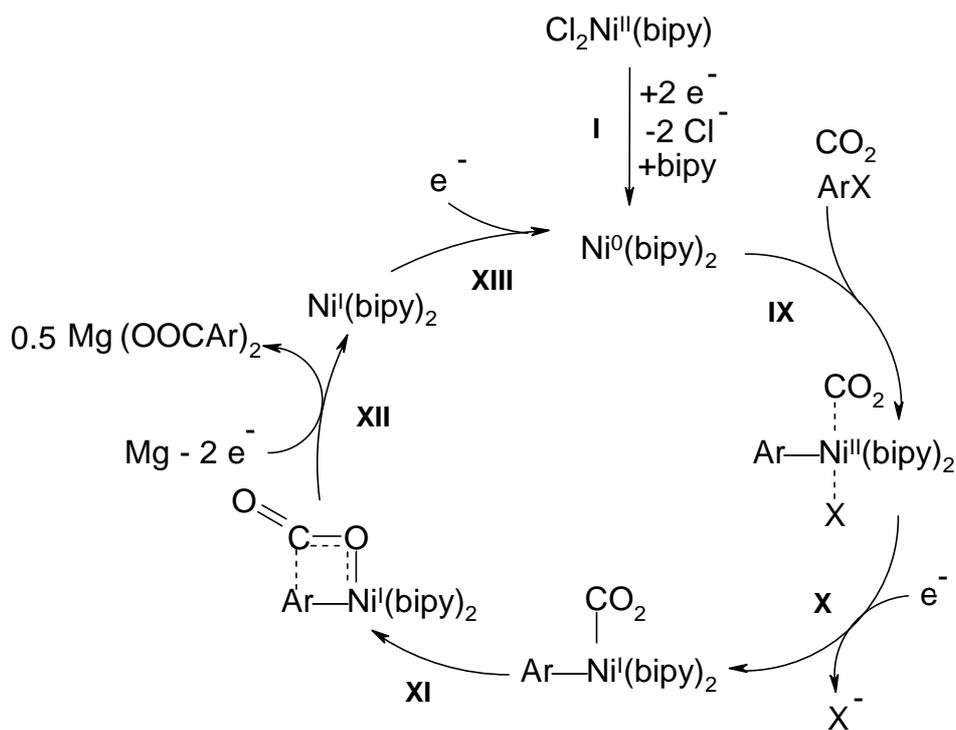


Abb. 21: Mechanismus der Elektrocboxylierung katalysiert durch $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$.

Das durch Schritt **I** gebildete Bis(bipyridyl)nickel(0) reagiert nach oxidativer Addition eines Arylhalogenids, gefolgt von der Anlagerung von Kohlenstoffdioxid an eine freie Koordinationsstelle (**IX**) zu einem Nickel(II)-Komplex. Nach Aufnahme eines Elektrons (siehe Schritt **III** in *Abb. 19*) wird das Halogenidion abgespalten (**X**). Das Kohlenstoffatom des Kohlenstoffdioxids, das über ein Sauerstoffatom an das Nickelatom koordiniert ist, kann jetzt Wechselwirkungen mit dem Arylrest ausbilden (**XI**). Entscheidend für diese Reaktion ist die Verwendung von Magnesium als Opferanode, ohne die diese Reaktion nicht stattfinden kann. Das Magnesium reagiert mit dem Nickel-Komplex und bewirkt, dass die Carbonsäure in Form des entsprechenden Magnesiumcarboxylates abgespalten werden (**XII**) kann. Durch erneute Aufnahme eines Elektrons schließt sich der Cyclus (**XIII**).

Im Unterschied zu den oben gezeigten Mechanismen des $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ reagiert das $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$ nicht über eine Form, welche Nickel(0) enthält. Als Beispielreaktion ist die elektrochemische Enthalogenerung in Methanol aufgeführt (*Abb. 22*).

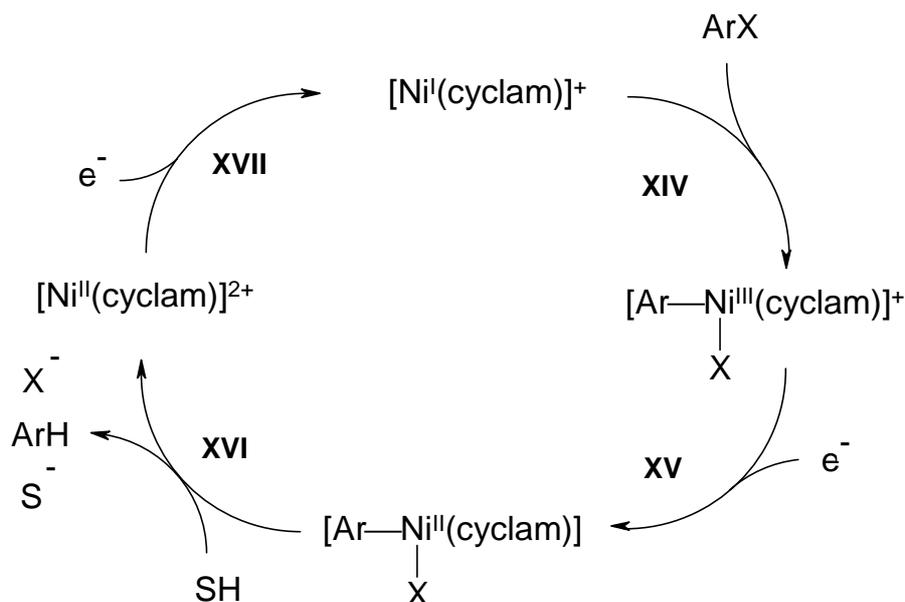


Abb. 22: Mechanismus der elektrochemischen Enthalogenerung katalysiert durch $\text{Ni}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$.

Die reaktive Spezies ist hier das Nickel in der Oxidationsstufe +1 in $\text{Ni}(\text{cyclam})^+$,^{[9],[10]} an welches sich oxidativ ein Arylhalogenid addieren kann (**XIV**). Es kommt zur Aufnahme eines weiteren Elektrons (**XV**) (siehe Schritt **III** in *Abb. 19*) und dann zur Reaktion mit einem Lösungsmittelmolekül, wobei eine reduktive Eliminierung stattfindet und der enthalogenierte Aromat abgespalten wird (**XVI**). Nach Aufnahme eines Elektrons (**XVII**) kann der Cyclus erneut starten.

4 Ausblick

Die indirekte Elektrolyse stellt eine interessante Alternative zu herkömmlichen Redoxreaktionen dar. Statt teure Reagenzien und wertvolle Ressourcen zu verbrauchen, hat man mit der indirekten Elektrolyse ein regeneratives System zur Verfügung, welches prinzipiell nur Strom als Reaktionspartner benötigt.

Es gibt bisher nur vergleichsweise wenig Anwendungen dafür in der organischen Chemie. Ein wesentlicher Grund dafür dürfte sein, dass bislang nur wenige Gruppen im Bereich der organischen Elektrochemie Forschung betreiben. Die Ursache dafür ist die Tatsache, dass das benötigte elektrochemische Equipment nicht sonderlich weit verbreitet ist. Auch werden Gruppen, welche bisher nicht die Möglichkeiten hatten, elektrochemische Versuche durchzuführen, die notwendigen Anfangsinvestitionen scheuen. Schließlich dürfte auch besonders die Aneignung des notwendigen Knowhows für Organiker eine Eintrittsbarriere für diesen Bereich der präparativen Chemie darstellen.

Dies ist umso mehr zu bedauern, als es sich bei der indirekten Elektrolyse um eine sehr leistungsfähige und vor allem auch um eine sehr saubere Methode handelt. Das Potenzial, das in dieser Methode steckt, ist noch lange nicht ausgeschöpft. Zum Beispiel ist es denkbar, durch den Einsatz chiraler Mediatoren enantioselektive Synthesen durchzuführen, — eine der wichtigsten Herausforderungen in der modernen Wirkstoffforschung.

Erste Entwicklungen gibt es, den Mediator nicht frei in der Lösung, sondern als Polymerfilm, z.B. ein anodisch erzeugter Film aus Ni(salen),^[32] gebunden an der Elektrodenoberfläche, einzusetzen. Dies hat den Vorteil, dass der Mediator nicht von dem Substrat getrennt werden muss. In einer Durchflusszelle könnte man auf ein Zwei-Phasen-System verzichten. Das Substrat kann einfach an den beschichteten Elektroden vorbeifließen.

Eine Kombination aus beidem, also chirale Mediatoren, die fest an einer Elektrodenoberfläche fixiert sind, würden eine Art „chirale Elektrode“ bilden.

Dieses sind einige wenige Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten der indirekten Elektrolyse, welche bisher erst wenig erschlossen wurden und sich noch mehr oder weniger in der Entwicklungsphase befinden.

5 Zusammenfassung

Die Nickel-Komplexe Ni(cyclam)Cl₂ und Ni(bipy)Cl₂ (Abb. 23) haben sich als effiziente Mediatoren für die indirekte Elektrolyse chlorierter Aromaten in Methanol erwiesen. Verglichen mit der direkten Elektroreduktion ist die indirekte wesentlich selektiver. Vor allem die Bildung hydrierter Spezies, welche bei der direkten Elektrolyse manchmal sogar als Hauptkomponente entstehen und für Mikroorganismen toxisch sind, konnte in einer geteilten Batchzelle durch den Einsatz der Mediatoren vermieden werden.

Die indirekte Elektrolyse chlorierter Benzole führt zum Monochlorbenzol **32** als Endprodukt, welches sich durch indirekte Elektrolyse nicht weiter zum Benzol reduzieren lässt.

Chlorierte Naphthaline, Dibenzofurane oder Dibenzo-*p*-dioxine mit niedrigem Chlorgehalt werden ganz enthalogeniert und führen ausschließlich zu den enthalogenierten Grundgerüsten **10**, **13** und **47**.

Bei der Elektrolyse des hochchlorierten Naphthalins **12**, tritt die Kupplungsreaktion als Konkurrenzreaktion auf, und so findet man im Elektrolyseprodukt neben dem erwarteten **10** auch einen kleinen Prozentsatz der enthalogenierten Kupplungsprodukte **27**, **29** und **31**.

Als weiterer Vorteil gegenüber der direkten Elektrolyse erwies sich auch die Verwendbarkeit besser geeigneter Katoden. Die direkte Elektrolyse verwendet eine Bleikatode, welche eine geringe Lebensdauer hat, weil sie nach nur wenigen Elektrolysen korrodiert ist. Die Bildung toxischer Bleiorganyle ist hier nicht auszuschließen. Bei den hier vorgestellten indirekten Elektrolysen wurde dagegen eine Graphitplatte als Katode eingesetzt, welche nach mehr als 150 Elektrolysen keinerlei Abnutzungserscheinungen aufwies.

Als Lösungsmittel kann technisches Methanol eingesetzt werden, und TEAB kann durch günstigeres Kaliumhydroxid ersetzt werden. Als Anolyt ist Natronlauge geeignet. Außerdem kann man eine Kationenaustauschermembran anstelle der meist teureren Anionenaustauschermembran verwenden.

Auf Basis dieser Ergebnisse ist es durchaus denkbar, die indirekte Elektrolyse als eine alternative Methode zur Dekontamination einzusetzen, wenn es gilt Schadstoffe abzubauen deren Ursprung chlororganischer Natur ist. Besonders in einem Verbund mit einem nachgeschalteten mikrobiellen Abbau wäre dieses realisierbar.

Ein Vergleich der beiden Mediatoren Ni(cyclam)Cl₂ und Ni(bipy)Cl₂ zeigt, dass Ni(bipy)Cl₂ in der Lage ist, noch Substrate zu enthalogenieren, welche mit Ni(cyclam)Cl₂ keine Reaktion mehr zeigen. Ni(cyclam)Cl₂ weist dafür eine besonders hohe Selektivität gegenüber einigen der untersuchten Substrate auf. Die mit Methylgruppen modifizierten Derivate von Ni(cyclam)Cl₂ und Ni(bipy)Cl₂ führten in der Regel zu schlechteren Enthalogenerungsgraden.

Die Enthalogenerungsreaktion in der Durchflusszelle führte aufgrund von technischen Problemen nur zu einem Teilerfolg. Prinzipiell gelang zwar die Chlorabspaltung, aber Material- und Stromausbeuten waren viel niedriger als beim Batchverfahren. Wenn die vorgestellte Konstruktion um einen Ionenaustauscher erweitert und auch die anderen beschriebenen Mängel beseitigt würden, so sollten sich die Ergebnisse von denen, die man in einer Batchzelle erzielen kann, nicht wesentlich unterscheiden.

Interessant ist auch der Einsatz der indirekten Elektrolyse für Deuterierungsreaktionen. Ohne weitere Optimierung konnte in diesem Fall eine Isotopenreinheit von über 90% erreicht werden. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund wichtig, dass es sich bei der indirekten Elektrolyse um eine sehr schonende und selektive Methode handelt. Durch eine miniaturisierte Bauweise können die Kosten hier sehr gering gehalten werden.

Die Ergebnisse der indirekten Enthalogenerung lassen sich leider nicht ohne weiteres auf die indirekte Carboxylierung übertragen. Die indirekte Elektrocboxylierung ist eine wesentlich komplexere Reaktion, die unter ganz anderen Bedingungen stattfindet, nämlich in einer ungeteilten Zelle mit Kohlenstoffdioxid als Reagenz und unter Mitwirkung einer Magnesiumopferanode. Die Elektrolyse von **42** zeigte, dass die Carboxylierung zunächst sehr selektiv verlief, solange die Zellspannung unter einem gewissen Grenzwert blieb. Sobald dieser Wert überschritten wurde, trat die direkte Katodenreaktion ein, und es kam zur Bildung hydrierter Verbindungen **51**. Es konnte nicht ganz geklärt werden, was den plötzlichen Anstieg der Zellspannung verursacht, so dass die gewünschte Carbonsäure **50** nur in 50% Ausbeute erhalten wurde. Dennoch ist auch bei dieser Reaktion durch den Einsatz von

Mediatoren eine Erhöhung der Selektivität zu verzeichnen, verglichen mit der direkten Carboxylierung, bei der von Beginn an hydrierte Produkte gebildet werden.

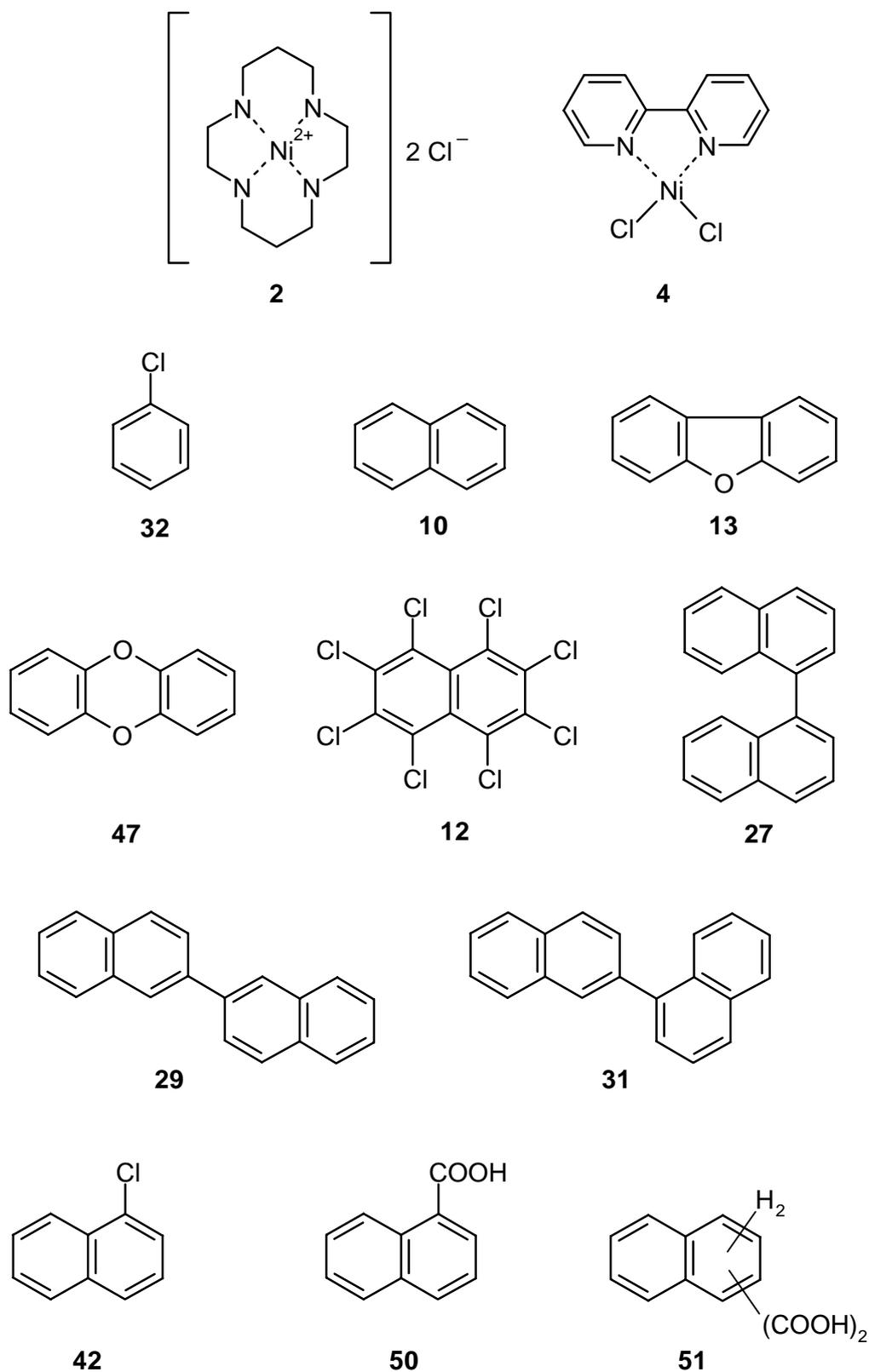


Abb. 23: Abbildung der in der Zusammenfassung erwähnten Verbindungen.

6 Summary

The nickel complexes Ni(cyclam)Cl₂ and Ni(bipy)Cl₂ have turned out to be suitable and efficient mediators for the indirect electrolysis of chloroarenes in methanol. As compared with the direct electroreduction the indirect electrolysis shows a higher selectivity. The production of hydrogenated species, which are toxic for microorganisms and which are in some cases the main products of direct electroreduction, was totally suppressed, when mediators were used in a separated batch cell.

The indirect electrolysis of chlorinated benzenes led to chlorobenzene **32** as product, which could not be further reduced to benzene by the indirect method.

Chlorinated naphthalenes, dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins with low degree of chlorination could be dehalogenated to the unsubstituted compounds **10**, **13** and **47**.

When the electrolysis was performed with the highly chlorinated naphthalene **12**, a coupling reaction occurred in addition to the hydrodechlorination. Besides **10**, also the coupling products **27**, **29** and **31** were found in the product mixture.

The applicability of a more suitable cathode material represents a further advantage over the direct method. For the direct electrolysis a lead cathode was used, which had a low lifetime because of its corrosion during electrolysis. Furthermore, the formation of toxic organolead compounds could not be excluded. For the indirect electrolysis a graphite plate was installed, which showed no signs of consumption after more than 150 times of usage.

The use of technical methanol as solvent is possible. TEAB could be substituted by cheaper potassium hydroxide and caustic soda solution worked well as anolyte. Instead of anodic exchange membranes the inexpensive cathodic exchange membranes could be used.

On the basis of these results it seems to be possible to apply the indirect electrolysis as alternative for the decontamination of chloroarenes. Subsequently a further degradation by microorganisms is possible. A comparison of Ni(cyclam)Cl₂ and Ni(bipy)Cl₂ showed, that

Ni(bipy)Cl₂ is the more powerful mediator whereas Ni(cyclam)Cl₂ possesses a higher selectivity on the examined substrates.

Derivatives of Ni(cyclam)Cl₂ and Ni(bipy)Cl₂, which were modified by additional methyl groups did not show a better performance.

The results obtained in the flow cell were not very convincing, even if the problems are mostly of technical nature. As could be demonstrated, in principle the dechlorination works. The experimental set-up has to be supplemented by an ion exchanger and some minor faults have to be eliminated to reach the same results as in the batch cell.

The application of the indirect electrolysis was also interesting for deuterations. Without further improvement an isotopic purity of over 90 % was reached. This is important, because the indirect reaction is a very selective and mild method as compared with other reagents. It was also possible to perform the electrolysis in a micro batch cell, so that only small amounts of solvents were necessary.

The method of indirect dehalogenation could not be easily transferred to the indirect carboxylation. The latter is a much more complex reaction, which works under considerably different conditions. Carbon dioxide serves as an additional reagent and also the use of a magnesium sacrificial anode is necessary.

The electrolysis of **42** shows, however, that the carboxylation works very well, if the cell voltage does not exceed a certain limit. Above this limit direct cathodic reaction occurs and the formation of hydrogenated products **51** becomes the dominating reaction. The reason for the increase of the cell voltage could not be determined. The yield of the carboxylic acid **50** was only 50%. Nevertheless the selectivity was also increased by the use of mediators as compared with the direct carboxylation, where from the beginning hydrogenated products were being formed.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Schmelzpunkte: Bestimmt mit dem „Melting Point Apparatus“ der Firma Electrothermal. Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

Chemikalien und Lösungsmittel: Alle Chemikalien, die als Ausgangssubstanzen für Synthesen dienten sowie die Lösungsmittel wurden bei den Firmen Merck, Aldrich und Fluka erworben. Das 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin stammt von der Firma Prochem.

Chromatographie: Für Dünnschichtchromatogramme wurde DC-Folie PF₂₅₄ mit Fluoreszenzindikator der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Entwicklung in einer Iodkammer. Meist wurde eine Kombination der Nachweismethoden verwendet, um alle Substanzen sichtbar zu machen.

Für Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Merck (60, 70-230 mesh ASTM) benutzt.

Gaschromatographie: Analytische GC wurde auf einem Gerät der Firma Fisons des Typs GC 8000 mit FID durchgeführt. Als stationäre Phase diente eine Fused Silica Kapilarsäule DB-1701 (l = 30 m, Ø = 0.25 mm) der Firma Macherey-Nagel, Düren oder eine SE-54 (l = 50 m, Ø = 0.32 mm) der Firma CS Chromatographie Service GmbH, Langerwehe. Als Trägergas diente Helium.

Massenspektren: Niederaufgelöste Massenspektren wurden auf einem Gerät CH 7 der Firma Varian MAT (Elektronenanregungsenergie 70 eV) ausgegeben. Angegeben werden relative Massen (m/z) und relative Intensitäten (%; bezogen auf das intensivste Signal).

Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Hamburg.

GC/MS-Kopplung: Niederaufgelöste GC/MS-spektroskopische Untersuchungen von Elektrolyseextrakten wurden auf einem Fison GC 8000, gekoppelt mit einem „mass selective detector“ MD 800, durchgeführt.

¹H-NMR-Spektren: Alle ¹H-NMR-Spektren wurden auf den Geräten AC 250 P (250 MHz), AMX 400 (400 MHz) und DRX 500 (500 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard wurde den Proben Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) zugesetzt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Für die Kennzeichnung der ¹H-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

¹³C-NMR-Spektren: Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden auf den Geräten AMX 400 (100.6 MHz) und DRX 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard wurde den Proben Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) zugesetzt. Für die Charakterisierung der Kohlenstoffatome wurden folgende Abkürzungen gewählt: prim. = primär, sek. = sekundär, tert. = tertiär, quart. = quartär, zugeordnet nach der DEPT-Methode. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von ¹H-¹³C-korrelierten Spektren (HMQC).

IR-Spektren: Die Aufnahme der Spektren erfolgte als Kaliumbromid-Pressling (KBr). Die Messungen erfolgten auf einem Genesis Series FT-IR der Firma ATI-Mattson Instruments.

Ionenaustauschermembran: Anionenaustauschermembran 50377 und Kationenaustauschermembran 50384 stammen von der Firma Reichelt Chemietechnik, Heidelberg.

Leitsalze: Tetraethylammoniumbromid (TEAB) wurde von der Firma Merck bezogen. Tetrapropylammoniumtetrafluoroborat (TPATB) stammt von der Firma Fluka.

Katode: Grafitplatte, bzw. Grafitrohr. Das Grafitrohr ist eine Sonderanfertigung der Firma Good Fellow und ist auf die Maße der Zelle abgestimmt (Innendurchmesser = 30 mm, Länge = 150 mm, Wandstärke = 1.6 mm).

Anode: Als Magnesiumopferanoden dienten zylindrische Magnesiumstäbe ($\varnothing = 10$ mm) der Firma Riedel de Haen. In der Batchzelle wurde ein Platindrahtnetz als Anode eingesetzt.

Referenzelektrode: Als Referenzelektrode dient ein gewöhnlicher Silberdraht (Potenzial um 550 mV in positiver Richtung gegen SCE verschoben) oder eine SCE Elektrode.

Potenziostat: Potenziostat Wenking ST72 gesteuert durch einen Voltage Scan Generator VSG 72 der Firma Bank Electronic, Göttingen. Das Potenzial wurde mit einem Digitalvoltmeter Metavo Digital von der Firma Metrawatt bestimmt. Als Stromquelle für galvanostatische Elektrolysen wurde ein DC Power Supply 6274B der Firma Hewlett-Packard verwendet.

Elektroanalytik: Für die Messung der Polarogramme diente ein VA-Stand 663 gekoppelt mit einem Polarecord 626 der Firma Metrohm. Es wurde als Methode die differenzielle Puls polarographie angewandt. Unter folgenden Aufnahmeparametern erfolgte die Messung der Polarogramme:

Arbeitselektrode: HMDE

Referenzelektrode: Ag/AgBr

Gegenelektrode: Pt

Methode: DP-50

Scan rate: 10mV/s

Lösungsmittel: 0.1 TEAB in DMF oder Methanol.

Elektrolysezellen: Eine Abbildung und genaue Beschreibung der verwendeten Elektrolysezellen findet sich in Kapitel 2.4.

7.2 Synthesen

7.2.1 Darstellung der Mediatoren

7.2.1.1 (2,2'-Bipyridyl)nickel(II)-chlorid (4)^[120]

3.0 g (19.2 mmol) 2,2'-Bipyridin (**6**) wurden in 10 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g (19.2 mmol) Nickel(II)-chlorid in 50 ml warmen Ethanol versetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch für 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Der ausfallende Feststoff wurde mit einem Büchnertrichter abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.3 g (18.5 mmol, 97% d. Th., Lit. quantitativ^[144]) (2,2'-Bipyridyl)nickel(II)-chlorid (**4**), grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: >330°C

IR (KBr): $\nu = 3103, 3070, 3032, 1598, 1475, 1445, 1313, 1155, 1057, 1027, 776, 736, 659, 637, 421 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.1.2 (4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl)nickel(II)-chlorid (5)

1.842 g (10.00 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin wurden in der Hitze in 50 ml Ethanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 2.377 g (10.00 mmol) Nickel(II)-chlorid-hexahydrat, gelöst in 20 ml Ethanol, gefügt. Dann wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Der ausfallende Feststoff wurde mit einem Büchnertrichter abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.559 g (10.00 mmol, quant.) (4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl)nickel(II)-chlorid (**5**), grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: >330°C

IR (KBr): $\nu = 3055, 2925, 1651, 1620, 1556, 1491, 1442, 1412, 1379, 1308, 1290, 1246, 1024, 922, 910, 835, 687, 660, 552, 517 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.1.3 Darstellung von (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)nickel(II)-chlorid (2)^[15]

1.19 g (5.0 mmol) Nickel(II)-chlorid-hexahydrat wurden in 70 ml Ethanol gelöst und zu einer Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan in 40 ml Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt in violetten Rhomben. Die Kristalle wurden mit einem Büchnertrichter abgesaugt, aus Methanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.05 g (3.2 mmol, 64% d. Th., Lit. 46%^[15]) (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan)-nickel(II)-chlorid (2), violetter Feststoff.

IR (KBr): $\nu = 2950, 2926, 2900, 2872, 1637, 1472, 1454, 1427, 1334, 1309, 1290, 1237, 1103, 995, 944, 875, 537, 514, 417 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.1.4 Darstellung von 1,2-Diaminoethandihydrobromid^[58]

Zu einer Lösung von 20 ml (0.30 mol) Ethylendiamin in 200 ml Methanol wurden unter Kühlung auf einem Eisbad tropfenweise 68 ml (0.60 mol) 47%ige Bromwasserstoffsäure gegeben. Dabei schied sich ein weißer Feststoff ab. Dieser wurde mit einem Büchnertrichter abfiltriert. Durch Zugabe von Diethylether zum Filtrat fiel eine weitere Charge des Produktes aus. Die gesammelten Feststoffe wurden gründlich mit *n*-Butanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 60.8 g (0.27 mol, 93% d. Th.) 1,2-Diaminoethandihydrobromid, weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: $>320^\circ\text{C}$

IR (KBr): $\nu = 3009, 2925, 2890, 1588, 1561, 1507, 1349, 1033, 1006, 809, 753, 643 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.1.5 Darstellung von 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diendihydrobromid-dihydrat (**8**)^[58]

25.0 g (0.11 mol) Ethylendiamindihydrobromid wurden in einem 500 ml-Rundkolben vorgelegt. 250 ml Aceton sowie 6.8 ml (0.11 mol) Ethylendiamin wurden zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde unter starkem Rühren für ca. 45 Minuten auf 45°C erwärmt. Nachdem der Kolben abgekühlt war, wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit eiskaltem Aceton und mit Ether gewaschen. Der Feststoff wurde im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 38.6 g (87.3 mmol, 79% d. Th., Lit. 80%^[58]) 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diendihydrobromid-dihydrat (**8**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 109°C (Lit.:^[58] 107-108°C)

IR (KBr): $\nu = 3040, 2982, 2938, 2916, 2839, 1667, 1625, 1512, 1459, 1430, 1396, 1378, 1351, 1228, 1174, 1079, 1025, 945, 857, 818, 759, 649, 632, 573, 537, 458 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.47$ (s, 12 H, -C(CH₃)₂), 2.04 (s, 6 H, N=C-CH₃), 2.78 (s, 4 H, C-CH₂-C), 3.41 (t, 4 H, C=N-CH₂-C, ³J=5.2 Hz), 3.67 (t, 4 H, ⁺N-CH₂-C, ³J=5.2 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃OD): $\delta = 21.77$ (prim., CH-CH₃), 24.70 (prim., -C(CH₃)₂), 41.31 (sek., C-CH₂-C), 42.55 (sek., N-CH₂-C), 45.15 (sek., ⁺N-CH₂-C), 59.79 (quart., N-CC₃), 79.51 (quart., N=CC₂) ppm.

7.2.1.6 Darstellung von 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-dihydrat (**9**)^[58]

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gasableitungsschlauch wurden 32.0 g (72.4 mmol) 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diendihydrobromid-dihydrat (**8**) in 400 ml Methanol gelöst. Zu der erwärmten Lösung wurden 6.0 g (159 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde

das Reaktionsgemisch auf einem Wasserbad erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Durch Zugabe von 2 M Kaliumhydroxid-Lösung wurde der pH-Wert auf 12 eingestellt. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. An einem Rotationsverdampfer wurde ca. die Hälfte des Lösungsmittels abgezogen, und die verbleibende Lösung wurde zum Kristallisieren auf -30°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle an reinem Isomer **tet a** wurden abgesaugt. Eine weitere Fraktion wurde erhalten, als aus der Mutterlauge der restliche Methanol abgezogen und erneut bei -30°C kristallisiert wurde. Die so gewonnene Fraktion wurde anschließend aus wässrigem Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5.47 g (17 mmol, 23% d. Th., Lit. 21%^[58]) 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan-dihydrat (**9**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 147°C (Lit.:^[58] $146-147^{\circ}\text{C}$)

IR (KBr): $\nu = 2965, 2925, 2898, 2833, 1500, 1465, 1446, 1424, 1385, 1375, 1361, 1308, 1288, 1275, 1251, 1178, 1156, 1108, 1096, 1074, 994, 948, 886, 832, 803, 753, 649\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOH- d_4): $\delta =$ Propylen-Brücke: 1.10 (s, 6 H, C(CH $_3$) $_2$), ABMR $_3$ -System: 1.02 (3 H, CH-CH $_3$), 1.42 (1 H, H-6a), 1.44 (1 H, H-6b), 2.84 (1 H, H-7), Ethylen-Brücke - ABMN-System: 2.32 (1 H, H-2a), 2.53 (1 H, H-3a), 2.82 (1 H, H-3b), 2.84 (1 H, H-2b) ppm.^[13]

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, MeOH- d_4): $\delta = 20.05$ (prim., CH-CH $_3$), 23.44, 27.75 (2x prim., C(CH $_3$) $_2$), 41.69 (sek., C-3), 47.79 (sek., C-2), 51.24 (sek., C-6), 51.51 (tert., C-7), 53.15 (quart, C-5) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 284$ (3)[M $^+$], 200 (2)[M $^+$ -C $_5$ H $_{10}$ N $^+$], 171 (2), 168 (3), 155 (9), 143 (40), 141 (16), 127 (14), 112 (18), 98 (6), 86 (20), 72 (100), 57 (28).

Elementaranalyse: Gefunden: C: 60.01 H: 12.50 N: 17.35
Berechnet: C: 59.96 H: 12.58 N: 17.48

7.2.1.7 Darstellung von (5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)-nickel(II)-chlorid (**3**)^[15]

2.73 g (8.52 mmol) 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (**9**) wurden in 100 ml Ethanol vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 2.05 g (8.62 mmol) Nickel(II)-chlorid-hexahydrat in 200 ml warmen Ethanol gegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch für 30 Minuten auf einem Wasserbad erhitzt. Durch Zugabe von Ether wurde das malvenfarbige Produkt aus der braunen Lösung gefällt. Der Feststoff wurde abgesaugt, aus Methanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.45 g (3.51 mmol, 41% d. Th.) (5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)nickel(II)-chlorid (**3**), violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: >330°C

IR (KBr): $\nu = 3077, 3053, 2968, 2932, 2879, 1655, 1637, 1461, 1425, 1375, 1288, 1275, 1184, 1160, 1096, 1072, 1054, 1036, 1000, 956, 944, 636 \text{ cm}^{-1}$.^[31]

Massenspektrum (EI): $m/z = 345 (1)[M^+ - 2 \text{ Cl}], 319 (0.5), 284 (3), 200 (2), 171 (2), 168 (3), 155 (10), 143 (40), 141 (16), 112 (20), 98 (8), 86 (20), 72 (100), 57 (30)$.

7.2.2 Darstellung von Referenz- und Ausgangsverbindungen

7.2.2.1 Darstellung von Decachlor-1,4-dihydronaphthalin (**11**)^[65]

6.4 g (50 mmol) Naphthalin (**10**) und 3.2 g (24 mmol) Dischwefeldichlorid wurden in 160 ml Sulfurylchlorid gelöst und langsam zu einer schwach siedenden Lösung von 1.6 g (12 mmol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 480 ml Sulfurylchlorid getropft. Nach fünf Stunden wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand wurde mit 360 ml Wasser versetzt. Dann wurde dem Reaktionsgemisch solange festes Natriumhydrogencarbonat zugefügt, bis die Gasentwicklung beendet war. Anschließend wurde der Ansatz mit konz. Salzsäure angesäuert, und das Produkt wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Kieselgel filtriert, und nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt zur Reinigung erst aus Benzol und dann aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 8.6 g (18.3 mmol, 36% d. Th., Lit. 79%^[65]) Decachlor-1,4-dihydronaphthalin (**11**).

Schmelzpunkt: 210-211°C (Lit.: 205-210°C)^[65]

IR (KBr): $\nu = 1644, 1357, 1245, 1143, 945, 744, 632, 588 \text{ cm}^{-1}$.

Massenspektrum (EI): $m/z = 443$ (2), 441 (6), 439 (8), 437 (6), 435 (2)[M^+-Cl], 431 (5), 429 (12), 427 (18), 425 (12), 423 (4), 410 (7), 408 (29), 406 (71), 404 (100), 402 (97), 400 (37)[M^+-Cl_2], 371 (4), 369 (6), 367 (6), 365 (3), 361 (6), 359 (16), 357 (31), 355 (32), 353 (14), 338 (5), 336 (22), 334 (57), 332 (69), 330 (32)[M^+-Cl_4], 299 (5), 297 (6), 295 (4), 289 (4), 287 (10), 285 (17), 283 (9), 264 (15), 262 (30), 260 (24), 202 (11), 192 (15), 190 (25), 167 (20), 166 (26), 165 (15), 143 (15), 120 (15).

7.2.2.2 Darstellung von Octachlornaphthalin (**12**)^[65]

4.43 g (9.3 mmol) Decachlor-1,4-dihydronaphthalin (**11**) wurden in 560 ml frisch über $FeSO_4$ destilliertem Diisopropylether gelöst und 82 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen und das Produkt aus Benzol umkristallisiert. Anschließend wurde das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und über Kieselgel filtriert (Petrolether 60/70).

Ausbeute: 1.61 g (4.0 mmol, 43% d. Th., Lit. 81%^[65]) Octachlornaphthalin (**12**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 220-221°C (Lit.: 198.5-200)^[65]

IR (KBr): $\nu = 1517, 1406, 1286, 1267, 1248, 1162, 663, 589 \text{ cm}^{-1}$.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 128.3$ (quart., C-1), 129.0 (quart., C-2), 135.2 (quart., C-4a) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 410$ (6), 409 (3), 408, (23), 407 (7), 406 (59), 405 (9), 404 (100), 402 (84), 400 (32)[M^+], 369 (6), 367 (7), 365 (3)[M^+-Cl], 338 (3), 336 (13), 335 (4), 334 (30), 333 (5), 332 (40), 330 (20)[M^+-Cl_2], 297 (4), 264 (8), 262 (16), 260 (13)[M^+-Cl_4], 227 (4), 225 (4), 203 (5), 202 (7), 201 (6), 192 (8), 190 (13)[M^+-Cl_6], 168 (8), 167 (14), 166 (19), 165 (9), 155 (5), 148 (5), 143 (5), 142 (6), 132 (5), 131 (9), 130 (8), 120 (14), 119 (5), 108 (5), 96 (7), 95 (10), 84 (7).

7.2.2.3 Darstellung von 1,1'-Binaphthyl (27)^[122]

5.0 g (24 mmol) 1-Bromnaphthalin (**26**) wurden zusammen mit 1.75 g (28 mmol) Kupferpulver und 125 mg Iod 4 Stunden in einer Ullmann-Reaktion auf einem Sandbad auf 280°C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 30 ml warmem Toluol aufgenommen, und das entstandene Kupfer(I)-bromid wurde abfiltriert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Toluol 100:1) gereinigt und zweimal aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 670 mg (2.7 mmol, 22% d. Th., Lit. 50%^[122]) 1,1'-Binaphthyl (**27**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 162°C (Lit.: 158.5)^[95]

IR (KBr): $\nu = 3057, 3043, 1701, 1639, 1589, 1504, 1385, 1257, 1014, 968, 868, 804, 781, 769, 740, 681, 644, 619, 573, 530, 509, 465, 444 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.27$ (2 H, dd, H-7, H-7', $^3J_{H7H6} = 6.85 \text{ Hz}$, $^3J_{H7H8} = 8.38 \text{ Hz}$), 7.39 (2 H, d, H-8, H-8', $^3J_{H8H7} = 8.07 \text{ Hz}$), 7.46 (2 H, dd, H-6, H-6', $^3J_{H6H5} = 8.03 \text{ Hz}$, $^3J_{H6H7} = 6.66 \text{ Hz}$), 7.48 (2 H, d, H-2, H-2', $^3J_{H2H3} = 7.03 \text{ Hz}$), 7.58 (2 H, dd, H-3, H-3', $^3J_{H3H2} = 6.99 \text{ Hz}$, $^3J_{H3H4} = 8.20 \text{ Hz}$), 7.93 (2 H, d, H-5, H-5', $^3J_{H5H6} = 8.27 \text{ Hz}$), 7.95 (2 H, d, H-4, H-4', $^3J_{H4H3} = 8.21 \text{ Hz}$) ppm.^[95]

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 125.36$ (tert., C-3, C-3'), 125.78 (tert., C-6, C-6'), 125.96 (tert., C-7, C-7'), 126.54 (tert., C-8, C-8'), 127.81 (tert., C-2, C-2'), 127.87 (tert., C-4,

C-4'), 128.13 (tert., C-5, C-5'), 132.83 (quart., C-8a, C-8a'), 133.51 (quart., C-4a, C-4a'), 138.44 (quart., C-1, C-1') ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 255$ (22), 254 (100)[M^+], 253 (95), 252 (88), 250 (25), 239 (12), 224 (4), 200 (2), 128 (6), 126 (16), 113(4).

7.2.2.4 Darstellung von 2,2'-Binaphthyl (29)

2.0 g (9.6 mmol) 2-Bromnaphthalin (**28**) wurden zusammen mit 0.7 g (11.2 mmol) Kupferpulver und einer Spatelspitze Iod 4 Stunden in einer Ullmann-Reaktion auf einem Sandbad auf 280°C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 30 ml warmen Toluol aufgenommen, und das entstandene Kupfer(I)-bromid wurde abfiltriert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Petrolether/Toluol 10:1) gereinigt und dreimal aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 240 g (0.94 mmol, 20% d. Th.) 2,2'-Binaphthyl (**29**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 184°C (Lit.: 187)^[63]

IR (KBr): $\nu = 3450, 3435, 3055, 3028, 1776, 1722, 1630, 1595, 1500, 1427, 1385, 1277, 1200, 1130, 1109, 1066, 1036, 881, 854, 814, 739, 627, 478 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.46\text{-}7.54$ (4 H, m), 7.85-7.97 (8 H, m), 8.16 (2 H, s, H-1, H-1') ppm.^[63]

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 126.16$ (tert.), 126.43 (tert.), 126.54 (tert.), 126.76 (tert.), 128.10 (tert.), 128.66 (tert.), 128.96 (tert.), 133.10 (quart.), 134.18 (quart.), 138.85 (quart.) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 255$ (24), 254 (100)[M^+], 253 (20), 252 (36), 250 (10), 226 (10), 224 (4), 200 (2), 127 (2), 126 (8), 125(4).

7.2.2.5 Darstellung von 1,2'-Binaphthyl (31)^[106]

Zu 110 mg (4.5 mmol) aktivierten Magnesiumspänen wurden zunächst 20% einer Lösung von 6 ml abs. Tetrahydrofuran, die 900 mg (4.3 mmol) 1-Bromnaphthalin (**26**) enthielt, gegeben. Als die Grignard-Reaktion angesprungen war, wurden die restlichen 80% der THF-Lösung zugetropft, so dass die Reaktion gelinde siedete. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurde zu dem heißen Reaktionsgemisch eine Suspension von 60 mg (0.1 mmol) Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-chlorid als Katalysator und 750 mg (3.6 mmol) 2-Bromnaphthalin (**28**) in 4 ml abs. THF zugefügt und weitere 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde der Ansatz zur Hydrolyse auf ein Wasser/Eis-Gemisch gegossen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Toluol 10:1) gereinigt und einmal aus Eisessig und zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 160 mg (0.63 mmol, 35% d. Th., Lit.: 35%) 1,2'-Binaphthyl (**31**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 68°C (Lit.: 77°C)^[63]

IR (KBr): $\nu = 3053, 3039, 1589, 1504, 1394, 1383, 1357, 1327, 1271, 1132, 1016, 966, 953, 860, 831, 802, 777, 746, 661, 563, 478, 442, 422 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.28$ (1 H, dd), 7.37-7.66 (7 H, m), 7.87-7.97 (6 H, m) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 125.42$ (tert.), 125.82 (tert.), 126.04 (tert.), 126.09 (tert.), 126.10 (tert.), 126.29 (tert.), 127.24 (tert.), 127.65 (tert.), 127.74 (tert.), 127.76 (tert.), 128.07 (tert.), 128.31 (tert.), 128.47 (tert.), 128.73 (tert.), 131.77 (quart.), 132.58 (quart.), 133.41 (quart.), 133.83 (quart.), 138.32 (quart.), 140.17 (quart.) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 255$ (20), 254 (100)[M⁺], 253 (90), 252 (70), 251 (8), 250 (20), 239 (6), 226 (4), 224 (3), 204 (2), 127 (2), 126 (16), 125 (4), 120 (4), 113 (4), 101 (2), 91 (2), 57 (5), 43 (4).

7.2.2.6 Darstellung von 3-Nitrodibenzofuran (**15**)^[14]

Zu einer Lösung von 100 g (0.595 mmol) Dibenzofuran (**13**) in 400 ml Eisessig wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 50 g rauchende Salpetersäure zugetropft. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Nach Erwärmen auf dem Wasserbad auf 60°C springt die Reaktion an, und das Produkt begann auszukristallisieren. Nach Zutropfen von weiteren 50 g Salpetersäure wird der Ansatz eine Stunde auf 95°C erhitzt. Nach Abkühlen wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und zweimal mit je 500 ml Ethanol ausgekocht. Zur Reinigung wurden die Kristalle aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 81 g (0.381 mmol, 64% d. Th.) 3-Nitrodibenzofuran (**15**), gelbe Nadeln.

Schmelzpunkt: 182°C

IR (KBr): $\nu = 3102, 1629, 1605, 1526, 1458, 1422, 1342, 1231, 1198, 1107, 1061, 1018, 930, 873, 846, 834, 821, 760, 735, 563, 501, 419 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.44$ (1 H, ddd, H-7, $^3J_{\text{H}7\text{H}6} = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}7\text{H}8} = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}7\text{H}9} = 1.1 \text{ Hz}$), 7.60 (1 H, ddd, H-8, $^3J_{\text{H}8\text{H}7} = 7.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}8\text{H}9} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}8\text{H}6} = 1.2 \text{ Hz}$), 7.66 (1 H, ddd, H-9, $^3J_{\text{H}8\text{H}9} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}9\text{H}7} = 1.1 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{H}9\text{H}6} = 0.6 \text{ Hz}$), 8.04 (1 H, ddd, H-6, $^3J_{\text{H}6\text{H}7} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}6\text{H}8} = 1.2 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{H}6\text{H}9} = 0.6 \text{ Hz}$), 8.06 (1 H, d, H-1, $^3J_{\text{H}1\text{H}2} = 8.5 \text{ Hz}$), 8.29 (1 H, dd, H-2, $^3J_{\text{H}2\text{H}1} = 8.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}2\text{H}4} = 2.0 \text{ Hz}$), 8.46 (1 H, d, H-4, $^4J_{\text{H}4\text{H}2} = 2.0 \text{ Hz}$) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 108.0$ (tert.), 112.3 (tert.), 118.5 (tert.), 120.6 (tert.), 121.8 (tert.), 122.5 (quart.), 123.8 (tert.), 129.6 (tert.), 158.3 (quart.) ppm.

Die drei fehlenden quartären C-Atome konnten wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht zugeordnet werden.

Massenspektrum (EI): $m/z = 215$ (1), 214 (7), 213 (50)[M⁺], 183 (10), 167 (20), 156 (4), 155 (31), 140 (13), 139 (100), 138 (7), 137 (7), 129 (6), 127 (16), 126 (6), 113 (18), 111 (4), 110 (4), 101 (4), 99 (4), 98 (5), 89 (13), 88 (5), 87 (16), 86 (12), 77 (5), 75 (10), 74 (12), 79 (10), 63 (23), 62 (10), 61 (5), 55 (3), 50 (6), 39 (12).

7.2.2.7 Darstellung von 2-Nitrodibenzofuran (**14**)

Der ethanolische Extrakt der bei der Aufarbeitung von 3-Nitrodibenzofuran anfiel, wurde zur Trockne eingengt. Bei dem resultierenden Feststoff (20 g) handelte es sich um ein Gemisch aus 2- und 3-Nitrodibenzofuran. Das 2-Nitrodibenzofuran wurde mit Ether aus dem Feststoffgemisch herausgewaschen. Anschließend wurde das Produkt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester 3:1).

Ausbeute: 5 g (24 mmol, 4% d. Th.) 2-Nitrodibenzofuran (**14**), gelbe Nadeln.

Schmelzpunkt: 135-137°C (Lit.: 143°C)^[159]

IR (KBr): $\nu = 3099, 2925, 2853, 1632, 1602, 1586, 1468, 1445, 1343, 1261, 1250, 1200, 1111, 1083, 1020, 894, 842, 822, 767, 748, 736, 718, 689, 625, 604, 559, 471, 421 \text{ cm}^{-1}$.

Massenspektrum (EI): $m/z = 215 (1), 214 (7), 213 (48)[M^+], 184 (5), 183 (42), 167 (14), 155 (19), 140 (11), 139 (100), 138 (9), 137 (9), 127 (13), 126 (5), 113 (13), 101 (4), 98 (4), 89 (13), 88 (5), 87 (12), 86 (10), 77 (4), 75 (9), 74 (10), 70 (5), 63 (18), 62 (9), 51 (5), 50 (5), 39 (5)$.

7.2.2.8 Darstellung von 3-Aminodibenzofuran (**17**)

Zu einer Lösung von 40 g (188 mmol) 3-Nitrodibenzofuran (**15**) in 1800 ml siedenden Ethanol wurden zwei Spatelspitzen Raney-Nickel gegeben. Unter Rückfluss wurden 35.2 g (563 mmol) 80%-iges Hydraziniumhydrat zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden gekocht. Nach Zufügen einer weiteren Portion Katalysator wurde weitere zwei Stunden gekocht. Nach Abkühlen wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung auf 1000 ml eingengt und nach Zugabe von Aktivkohle abermals aufgeköcht. Nach einer zweiten Filtration wurde der Ansatz auf 300 ml eingengt und auf 3 l Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in Ether aufgenommen. Die etherische Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wurde aus Petrolether/Ethanol (30:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 30.7 g (167 mmol, 89% d. Th.) 3-Aminodibenzofuran (**17**).

Schmelzpunkt: 96-97°C

IR (KBr): $\nu = 3441, 3362, 3289, 3059, 1638, 1605, 1507, 1458, 1423, 1306, 1188, 1152, 1129, 1016, 846, 814, 751, 722 \text{ cm}^{-1}$.

Massenspektrum (EI): $m/z = 184 (7), 183 (100)[M^+], 166 (11), 157 (6), 156 (36), 155 (39), 154 (45), 153 (10), 152 (6), 140 (6), 139 (8), 138 (6), 137 (5), 131 (12), 129 (15), 128 (41), 127 (46), 126 (38), 125 (5), 115 (9), 113 (7), 104 (5), 103 (9), 102 (37), 101 (31), 100 (10), 99 (10), 98 (13), 91 (50), 90 (4), 89 (13), 88 (8), 87 (16), 86 (12), 85 (4), 78 (19), 76 (77), 75 (36), 74 (35), 65 (8), 64 (29), 63 (40), 62 (20), 61 (7), 55 (5), 52 (25), 51 (35), 50 (25), 41 (6)$.

7.2.2.9 Darstellung von 2-Aminodibenzofuran (16)

Analog der Darstellung des 3-Aminodibenzofurans erfolgte die Darstellung des 2-Aminodibenzofurans. Ansatzgröße:

2-Nitrodibenzofuran (**14**): 6.5 g (35.5 mmol)

Ethanol: 300 ml

80%iges Hydraziniumhydrat: 6.5 g (104 mmol)

Ausbeute: 4.0 g (22 mmol, 62% d. Th.) 2-Aminodibenzofuran (**16**).

Schmelzpunkt: 115-117°C

IR (KBr): $\nu = 3428, 3349, 3280, 3261, 3251, 3241, 3208, 3046, 2954, 2923, 1629, 1614, 1600, 1486, 1450, 1351, 1322, 1282, 1232, 1191, 1180, 1153, 1126, 1106, 941, 865, 838, 806, 767, 754, 732, 623, 578, 563, 515, 424 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (250 MHz, CD₃OD): $\delta = 3.30 (2 \text{ H, bs, } -\text{NH}_2), 6.98 (1 \text{ H, dd, H-3, } ^3\text{J}_{\text{H}_3\text{H}_4} = 8.5 \text{ Hz, } ^4\text{J}_{\text{H}_3\text{H}_1} = 2.0 \text{ Hz}), 7.33 (1 \text{ H, dd, H-8, } ^3\text{J}_{\text{H}_8\text{H}_7} = ^3\text{J}_{\text{H}_8\text{H}_9} = 7.0 \text{ Hz, } ^4\text{J}_{\text{H}_8\text{H}_6} = < 1.0 \text{ Hz}), 7.38 (1 \text{ H, d, H-4, } ^3\text{J}_{\text{H}_4\text{H}_3} = 8.5 \text{ Hz}), 7.39 (1 \text{ H, d, H-1, } ^4\text{J}_{\text{H}_1\text{H}_3} = 2.0 \text{ Hz}), 7.45 (1 \text{ H, dd, H-7, } ^3\text{J}_{\text{H}_7\text{H}_6} = ^3\text{J}_{\text{H}_7\text{H}_8} = 7.0 \text{ Hz, } ^4\text{J}_{\text{H}_7\text{H}_9} = 1.5 \text{ Hz}), 7.53 (1 \text{ H, d, H-6, } ^3\text{J}_{\text{H}_6\text{H}_7} = 7.0 \text{ Hz}), 7.94 (1 \text{ H, bd, H-9, } ^3\text{J}_{\text{H}_9\text{H}_8} = 7.0 \text{ Hz}) \text{ ppm}$.

Massenspektrum (ED): $m/z = 185$ (2), 184 (19), 183 (100)[M^+], 182 (11), 156 (8), 155 (14), 154 (28), 131 (7), 128 (14), 127 (13), 126 (9), 102 (9), 101 (6), 91 (19), 89 (4), 87 (5), 78 (4), 77 (16), 76 (8), 75 (8), 74 (7), 64 (7), 63 (12), 62 (5), 52 (4), 51 (8), 50 (5), 39 (6).

7.2.2.10 Darstellung von 3-Chlordibenzofuran (**19**)^[1]

Zunächst wurde der Kupfer-Katalysator hergestellt, indem 1.6 g (7 mmol) Kupfersulfat-pentahydrat in 8.5 ml warmen Wasser gelöst und mit 0.56 g (9.6 mmol) Natriumchlorid versetzt wurden. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 0.4 g (3.1 mmol) Natriumsulfit in 3 ml Wasser gegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde dekantiert, mit Wasser gewaschen und in 4.3 ml konz. Salzsäure aufgenommen. Zur Diazotierung wurden 0.88 g (4.8 mmol) 3-Aminodibenzofuran (**17**) in 4 ml halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Kühlung tropfenweise 1.9 ml einer 2.5-molaren Natriumnitritlösung zugefügt, wobei die Temperatur 5°C nicht überschreiten durfte. Mit Iod-Stärke-Papier wurde auf freie salpetrige Säure geprüft und solange weitere Nitritlösung zugegeben, bis 5 Minuten nach der letzten Zugabe der Test positiv ausfiel. Überschüssige salpetrige Säure wurde mit Harnstoff zerstört. Die diazoniumsalzhaltige Lösung wurde auf 0°C gekühlt, unter Rühren zügig zu der Kupfersalzlösung gegeben und anschließend auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mehrere Male mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen.

Das Produkt wurde durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (Petrolether/Essigsäureethylester 3:1).

Ausbeute: 260 mg (1.3 mmol, 27% d. Th.) 3-Chlordibenzofuran (**19**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 92-94°C

IR (KBr): $\nu = 3097, 3087, 3072, 1601, 1589, 1448, 1419, 1342, 1190, 1064, 897, 817, 748, 719 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32$ (1 H, dd, H-2, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_1} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_2\text{H}_4} = 1.9 \text{ Hz}$), 7.35 (1 H, ddd, H-8, $^3J_{\text{H}_8\text{H}_7} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_8\text{H}_9} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6} = 1.1 \text{ Hz}$), 7.46 (1 H, ddd, H-7,

$^3J_{H7H8} = 8.3$ Hz, $^3J_{H7H6} = 7.3$ Hz, $^4J_{H7H9} = 1.4$ Hz), 7.56 (1 H, ddd, H-6, $^3J_{H6H7} = 8.3$ Hz, $^4J_{H6H8} = 1.1$ Hz, $^5J_{H6H9} = 0.7$ Hz), 7.57 (1 H, dd, H-4, $^4J_{H4H2} = 1.9$ Hz, $^5J_{H4H1} = 0.3$ Hz), 7.84 (1 H, dd, H-1, $^3J_{H1H2} = 8.2$ Hz, $^5J_{H1H4} = 0.3$ Hz), 7.91 (1 H, ddd, H-9, $^3J_{H9H8} = 7.7$ Hz, $^4J_{H9H7} = 1.4$ Hz, $^5J_{H9H6} = 0.7$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 111.8$ (tert.), 112.3 (tert.), 120.6 (tert.), 121.2 (tert.), 123.0 (quart.), 123.1 (tert.), 123.3 (tert.), 123.5 (quart.), 127.4 (tert.), 132.7 (quart.), 156.3 (quart.), 156.5 (quart.) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 205$ (4), 204 (30), 203 (12), 202 (88)[M^+], 173 (7), 167 (4), 166 (1), 148 (1), 147 (2), 140 (13), 139 (100), 138 (17), 137 (13), 113 (22), 112 (5), 111 (21), 110 (10), 109 (5), 102 (6), 101 (18), 100 (4), 99 (12), 98 (14), 97 (6), 89 (16), 88 (10), 87 (35), 86 (26), 85 (11), 75 (20), 74 (32), 73 (12), 69 (35), 65 (4), 64 (4), 63 (40), 62 (25), 61 (11), 56 (7), 55 (5), 53 (4), 51 (15), 50 (21).

7.2.2.11 Darstellung von 2-Chlordibenzofuran (**18**)^[1]

Analog der Darstellung des 3-Chlordibenzofurans erfolgte die Darstellung des 2-Chlordibenzofurans. Ansatzgröße:

2-Aminodibenzofuran (**16**): 1.25 g (6.8 mmol)

NaNO_2 : 474 mg (6.8 mmol)

CuCl : 930 mg (9.1 mmol)

Ausbeute: 330 mg (1.6 mmol, 24% d. Th.) 2-Chlordibenzofuran (**18**), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 102°C (Lit.: 102-103°C)^[156]

IR (KBr): $\nu = 3068, 2924, 1622, 1462, 1441, 1267, 1244, 1201, 1105, 1064, 814, 752, 694$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35$ (1 H, ddd, H-8, $^3J_{H8H9} = 7.7$ Hz, $^3J_{H8H7} = 7.3$ Hz, $^4J_{H8H6} = 1.1$ Hz), 7.40 (1 H, dd, H-3, $^3J_{H3H4} = 8.7$ Hz, $^4J_{H3H1} = 2.2$ Hz), 7.47 (1 H, dd, H-4, $^3J_{H4H3} = 8.7$ Hz, $^5J_{H4H1} = 0.6$ Hz), 7.48 (1 H, ddd, H-7, $^3J_{H7H6} = 8.3$ Hz, $^3J_{H7H8} = 7.3$ Hz, $^4J_{H7H9} = 1.4$ Hz), 7.56 (1 H, ddd, H-6, $^3J_{H6H7} = 8.3$ Hz, $^4J_{H6H8} = 1.1$ Hz, $^5J_{H6H9} = 0.7$ Hz),

7.90 (1 H, dd, H-1, $^4J_{\text{H1H3}} = 2.2$ Hz, $^5J_{\text{H1H4}} = 0.6$ Hz), 7.91 (1 H, ddd, H-9, $^3J_{\text{H9H8}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H9H7}} = 1.4$ Hz, $^5J_{\text{H9H6}} = 0.7$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 111.9$ (tert.), 112.6 (tert.), 120.5 (tert.), 120.8 (tert.), 123.0 (tert.), 123.4 (quart.), 125.7 (quart.), 127.2 (tert.), 127.9 (tert.), 128.2 (quart.), 154.5 (quart.), 156.8 (quart.) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 205$ (2), 204 (23), 203 (10), 202 (70)[M^+], 173 (5), 167 (3), 147 (2), 140 (11), 139 (100), 138 (17), 137 (14), 113 (24), 112 (6), 111 (29), 110 (15), 109 (5), 102 (5), 101 (15), 100 (5), 99 (16), 98 (19), 97 (8), 89 (19), 88 (12), 87 (45), 86 (36), 85 (14), 76 (4), 75 (25), 74 (45), 73 (16), 69 (33), 64 (5), 63 (50), 62 (33), 61 (14), 56 (7), 55 (6), 53 (5), 51 (22), 50 (30), 49 (4), 40 (17), 39 (31), 38 (23).

7.2.2.12 Darstellung von 1-(4-Methylphenoxy)-2-nitrobenzol (**22**)^[17]

6.75 g (62.2 mmol) *p*-Kresol (**21**) wurden zusammen mit 4.0 g (71.3 mmol) Kaliumhydroxid-Plätzchen bei 130-140°C in einem 250 ml-Kolben geschmolzen. Nach Abkühlen auf 110°C wurden 25 mg Kupferpulver und 3.94 g (30.7 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol (**20**) zugefügt und zum Sieden erhitzt, bis eine exotherme Reaktion einsetzte. Nach Abkühlen auf 110°C wurden weitere 3.94 g (30.7 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol unter Rühren zugegeben und wieder bis zum Eintreten der exothermen Reaktion erhitzt. Anschließend wurde noch weitere 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz auf eiskalte Natriumhydroxid-Lösung gegossen und viermal mit Diethylether im Scheidetrichter extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wurde das Rohprodukt zur Reinigung im Ölpumpenvakuum (125-140°C, 0.4 Torr) destilliert.

Ausbeute: 6.71 g (29 mmol, 47% d. Th, Lit. 45%^[156]) 1-(4-Methylphenoxy)-2-nitrobenzol (**22**), brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: 46-47°C (Lit.: 47-49°C)^[156]

IR (KBr): $\nu = 3527, 3434, 1637, 1602, 1560, 1523, 1504, 1479, 1449, 1350, 1312, 1272, 1245, 1196, 1163, 1103, 1087, 1018, 883, 848, 799, 779, 744, 662, 527, 490, 421 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.2.13 Darstellung von 2-(4-Methylphenoxy)benzolamin-hydrochlorid (**23**)^[156]

6.71 g (29.3 mmol) 1-(4-Methylphenoxy)-2-nitrobenzol (**22**) wurden in 200 ml Ethanol gelöst, zum Sieden erhitzt und mit einer Spatelspitze Raney-Nickel versetzt. Unter Rückfluss wurden 19.4 g (311 mmol) 80%-iges Hydraziniumhydrat zugetropft und zwei Stunden gekocht. Nach Zufügen einer weiteren Portion Katalysator wurde das Reaktionsgemisch weitere zwei Stunden gekocht. Der Ansatz wurde mit Aktivkohle versetzt und weitere 30 Minuten erhitzt, damit der Katalysator ausflockt. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit 8.5 ml konz. Salzsäure versetzt und zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde nicht weiter aufgereinigt, sondern so für die nächste Reaktion eingesetzt.

Rohausbeute: 7.10 g (29.3 mmol, quant.) 2-(4-Methylphenoxy)benzolamin-hydrochlorid (**23**).

7.2.2.14 Darstellung von 2-(4-Methylphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**)^[156]

6.9 g (29.3 mmol) 2-(4-Methylphenoxy)benzolamin-hydrochlorid (**23**) wurden in 320 ml Wasser und 11 ml konz. Salzsäure gelöst und auf 0°C gekühlt. Danach wurde tropfenweise eine Lösung von 3.17 g (46 mmol) Natriumnitrit in 40 ml Wasser zugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde eine entstandene Trübung über einen Faltenfilter abfiltriert und zu dem Filtrat bei -2°C eine Lösung von 6.53 g (59 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 50 ml Wasser zugetropft. Das Produkt fiel dabei als hellgelber Niederschlag aus. Der Ansatz wurde unter Kühlung 15 Minuten und dann bei Raumtemperatur weitere 15 Minuten gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute: 6.34 g (21.4 mmol, 73% d. Th., Lit. 87%^[156]) 2-(4-Methylphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**), hellgelber Feststoff.

IR (KBr): $\nu = 3064, 3042, 3012, 2999, 2261, 1719, 1655, 1638, 1627, 1574, 1506, 1480, 1449, 1288, 1262, 1192, 1163, 1073, 1038, 881, 846, 756, 533, 521 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.2.15 Darstellung von 2-Methyldibenzofuran (25)^[156]

6.34 g (21.3 mmol) 2-(4-Methylphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) wurden in 250 ml Wasser, welches mit 1.3 ml konz. Schwefelsäure angesäuert war, suspendiert. Diese Suspension wurde mit einem Tropftrichter portionsweise während 40 Minuten in eine siedende Lösung von 5.9 g (21.3 mmol) Eisen(II)-sulfat-heptahydrat in 630 ml Wasser gegeben und anschließend 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Mittels einer Wasserdampfdestillation wurde das Produkt von den anorganischen Salzen abgetrennt. Das Kondensat wurde viermal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit 5%iger Natronlauge gewaschen, um Phenole herauszulösen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 1.7 g (9.3 mmol, 44% d. Th., Lit. 70%^[156]) 2-Methyldibenzofuran (**25**), gelbe Kristalle.

Schmelzpunkt: 38-39°C (Lit.: 40-42°C)^[156]

IR (KBr): $\nu = 3440, 3429, 3039, 2924, 2862, 1612, 1593, 1506, 1483, 1446, 1383, 1338, 1313, 1296, 1281, 1242, 1192, 1165, 1144, 1122, 1103, 1028, 1007, 935, 885, 841, 808, 771, 758, 725, 623, 590, 567, 513, 426 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.51$ (3 H, s, -CH₃), 7.26 (1 H, dd, H-3, ³J_{H3H4} = 7.9 Hz, ⁴J_{H3H1} = 1.7 Hz), 7.32 (1 H, ddd, H-8, ³J_{H8H9} = 7.6 Hz, ³J_{H8H7} = 7.6 Hz, ⁴J_{H8H6} = 1.0 Hz), 7.43 (1 H, ddd, H-7, ³J_{H7H6} = 7.9 Hz, ³J_{H7H8} = 7.9 Hz, ⁴J_{H7H9} = 1.5 Hz), 7.44 (1 H, d, H-4, ³J_{H4H3} = 8.6 Hz), 7.54 (1 H, d, H-6, ³J_{H6H7} = 8.1 Hz), 7.74 (1 H, s, H-1), 7.91 (1 H, d, H-9, ³J_{H9H8} = 7.1 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.8$ (prim., -CH₃), 111.6 (tert., C-4), 112.1 (tert., C-6), 121.0 (tert., C-1), 121.1 (tert., C-9), 122.9 (tert., C-8), 124.6 (quart., C-2), 127.3 (tert., C-7), 128.6 (tert., C-3), 130.7, 132.6 (quart., C-9a/C-9b), 155.0, 156.7 (quart., C-4a/C-5a) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 182$ (16)[M⁺], 181 (18), 152 (6), 131 (2), 108 (6), 97 (80), 86 (8), 84 (100), 80 (6), 69 (58), 67 (6), 57 (44), 55 (50).

7.3 Elektrolysen

7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Elektrolysen

Die Batchzelle wurde entsprechend der *Abb. 3* in Kap. 2.4 zusammengesetzt. Der Rahmen wurde mit Hilfe einer gespannten Feder zusammengehalten, so dass die Ionenaustauschermembran einen festen Halt zwischen den beiden Halbzellen erhielt. Sofern nicht anders erwähnt, wurde Leitungswasser durch den Kühlmantel geleitet, um zu verhindern, dass sich die Elektrolyse über Raumtemperatur erwärmt. Als Referenzelektrode diente wahlweise ein Silberdraht (Ag/AgBr) oder eine Standard Calomel Elektrode (SCE). Die Zelle wurde mit Lösungsmittel, welches das Leitsalz in gelöster Form enthielt, beschickt. Der Mediator wurde in wenig Lösungsmittel gelöst und ebenfalls in die Zelle gegeben. Das Substrat wurde gelöst, bzw. bei schwerlöslichen Produkten wurde es aufgeschlämmt/suspendiert und quantitativ in die Zelle übergeführt. Vor Beginn der Elektrolyse wurde 15 Minuten lang Stickstoff durch Anolyt und Katolyt geleitet, um Spuren von Sauerstoff auszutreiben. Dieser Stickstoffstrom wurde auch während der gesamten Elektrolysedauer aufrecht erhalten.

Die Elektrolyse wurde bei einem konstanten Potenzial von $-1.4\text{ V vs. Ag/AgBr}$ gefahren, so dass die angelegte Spannung unterhalb des Zersetzungspotenzials von Methanol lag (ca. $-1.5\text{ V vs. Ag/AgBr}$).

Im Falle von $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ als Mediator war kurz nach Anlegen des Stroms durch eine Dunkelrot bis Schwarzfärbung des Katolyten zu erkennen, dass sich Nickel(0) gebildet hatte, also dass der Mediator aktiv war.

Während der Elektrolyse wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Mit Hilfe der Gaschromatographie konnte der Verlauf der Elektrolyse verfolgt werden. Die Elektrolyse wurde solange fortgesetzt, bis sich sämtliches als Edukt eingesetztes Substrat umgesetzt hatte oder bis kein nennenswerter Umsatz mehr stattfand.

Nach beendeter Elektrolyse wurde der Katolyt quantitativ in einen Glaskolben übergeführt, mit dem gleichen Volumen an Wasser versetzt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der Katolyt wurde dreimal mit *n*-Hexan extrahiert, und die vereinigten

organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Zusammensetzung der Hexanphasen wurde durch gaschromatographische Methoden ermittelt. Eine quantitative Bestimmung erfolgte entweder durch Zusetzen eines internen Standards (Mesitylen) zu der Hexanlösung und gaschromatographische Bestimmung im Falle, dass leichtflüchtigen Substrate (chlorierte Benzole) vorlagen, oder durch Gravimetrie bei den mehrkernigen Aromaten.

Die theoretische Gesamtladungsmenge (Theor. GLM), also die Ladungsmenge, die notwendig ist, um eine vollständige Enthologenierung herbeizuführen, errechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$\text{Theor. GLM} = z \cdot n \cdot F$$

z = Anzahl der übertragenen Elektronen
 N = Stoffmenge [mol]
 F = Faraday-Konstante [96485 As·mol⁻¹]

Die Stromausbeuten sind immer auf eine angenommene Wiederfindung von 100% berechnet.

7.3.2 Elektrolysen chlorierter Benzole

Anmerkung: Die Wiederfindungsraten bei den chlorierten Benzolen sind meistens gering. Dies liegt zu einem Großteil daran, dass während der gesamten Elektrolysedauer (in der Regel zwischen vier und acht Stunden) Stickstoff durch Katolyt und Anolyt geleitet wurde. Das relativ leichtflüchtige Chlorbenzol sowie die Dichlorbenzole wurden während dieser Zeit zum Teil als Azeotrop mit Methanol aus der Zelle herausgetragen, da die Elektrolysen in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Eine Reduktion bis zum Benzol erfolgt nicht.

Weitere Defizite entstanden durch Probennahmen während der Elektrolyse und durch Verluste bei der Aufarbeitung. In einigen Fällen fing die Zelle nach mehreren Stunden Elektrolysedauer an, bei der durchweichten Membran undicht zu werden, so dass auch auf diesem Wege Minderungen eingetreten sind.

Bei den schwerer flüchtigen Naphthalinen und Dibenzofuranen dagegen sind die Wiederfindungsraten deutlich besser, wie die Versuche zeigen.

Die Berechnung der Stromausbeuten bei der Elektrolyse chlorierter Benzole sind immer bezogen auf die Reduktion bis zum Monochlorbenzol, da eine weitere Enthaloxygenierung zum Benzol nicht stattfindet. Die Zahl z der übertragenen Elektronen beträgt z.B. vier für die Reduktion eines Trichlorbenzols.

7.3.2.1 Elektrolyse von 1,2-Dichlorbenzol mit $Ni(bipy)Cl_2$ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1800 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	193 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	11%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	18.7 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	50-115 mA	Wiederfindung:	66%
Edukt:	1,2-Dichlorbenzol	Eduktmenge:	147 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol >99%	Produktmenge:	74 mg (0.66 mmol)

7.3.2.2 Elektrolyse von 1,2-Dichlorbenzol mit $Ni(cyclam)Cl_2$ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	1584 As
Mediatormenge:	33 mg (0.1 mmol)	Theor. GLM:	965 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	42%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	4.7 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	36-90 mA	Wiederfindung:	79%
Edukt:	1,2-Dichlorbenzol	Eduktmenge:	735 mg (5.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 70%	Produktmenge:	312 mg (2.77 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 30%		173 mg (1.18 mmol)

7.3.2.3 Elektrolyse von 1,3-Dichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	2880 As
Mediatormenge:	50 mg (0.18 mmol)	Theor. GLM:	386 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	9%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	23.3 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	39-110 mA	Wiederfindung:	78%
Edukt:	1,3-Dichlorbenzol	Eduktmenge:	295 mg (2.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 64%	Produktmenge:	110 mg (0.98 mmol)
	1,3- Dichlorbenzol 36%		82 mg (0.56 mmol)

7.3.2.4 Elektrolyse von 1,4-Dichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1800 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	193 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	11%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	21.4 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	130-135 mA	Wiederfindung:	21%
Edukt:	1,4-Dichlorbenzol	Eduktmenge:	147 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol >99%	Produktmenge:	24 mg (0.21 mmol)

7.3.2.5 Elektrolyse von 1,4-Dichlorbenzol mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M KOH

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	900 As
Mediatormenge:	102 mg (0.3 mmol)	Theor. GLM:	268 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	30%
Potenzial:	-1.7 V vs. SCE	Verbrauch:	6.7 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher

Stromstärke:	38-70 mA	Wiederfindung:	43%
Edukt:	1,2-Dichlorbenzol	Eduktmenge:	204 mg (1.39 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol >99%	Produktmenge:	66 mg (0.59 mmol)

7.3.2.6 Elektrolyse eines Gemisches von 1,2-, 1,3-, und 1,4-Dichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	5760 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	386 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	6%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	31.1 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	200-240 mA	Wiederfindung:	67%
Edukte:	1,2-Dichlorbenzol	Eduktmenge:	98 mg (0.67 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol		98 mg (0.67 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol		98 mg (0.67 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 96%	Produktmenge:	147 mg (1.31 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 3%		6 mg (0.04 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol 1%		1 mg (0.01 mmol)

7.3.2.7 Elektrolyse eines Gemisches von 1,2-, 1,3-, und 1,4-Dichlorbenzol mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB als Katolyt und 0.1 Natronlauge als Anolyt

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	1224 As
Mediatormenge:	51 mg (0.15 mmol)	Theor. GLM:	579 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	35%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	5.8 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	24-70 mA	Wiederfindung:	65%

Edukte:	1,2-Dichlorbenzol	Eduktmenge:	150 mg (1.0 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol		150 mg (1.0 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol		150 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 73%	Produktmenge:	167 mg (1.48 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 23%		65 mg (0.44 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol 4%		10 mg (0.07 mmol)

7.3.2.8 Elektrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1880 As
Mediatormenge:	99 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	294 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	12%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	32.8 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	60-115 mA	Wiederfindung:	68%
Edukte:	1,2,3-Trichlorbenzol	Eduktmenge:	138 mg (0.76 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 56%	Produktmenge:	33 mg (0.29 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 44%		34 mg (0.23 mmol)

7.3.2.9 Elektrolyse von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1800 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	316 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	18%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	22.8 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	40-160 mA	Wiederfindung:	55%
Edukte:	1,2,4-Trichlorbenzol	Eduktmenge:	149 mg (0.82 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol >98%	Produktmenge:	51 mg (0.45 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 1%		1 mg (0.01 mmol)

7.3.2.10 Elektrolyse von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(4,4'-dmb)Cl ₂ + dmb	Ladungsmenge:	1800 As
Mediatormenge:	105 mg (0.33 mmol)	Theor. GLM:	386 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	16%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	24.4 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	16-170 mA	Wiederfindung:	58%
Edukte:	1,2,4-Trichlorbenzol	Eduktmenge:	182 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 53%	Produktmenge:	35 mg (0.31 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 31%		26 mg (0.18 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 16%		13 mg (0.09 mmol)

7.3.2.11 Elektrolyse von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	1440 As
Mediatormenge:	100 mg (0.30 mmol)	Theor. GLM:	293 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	20%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	19.6 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	40-140 mA	Wiederfindung:	46%
Edukte:	1,2,4-Trichlorbenzol	Eduktmenge:	137 mg (0.76 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 99%	Produktmenge:	39 mg (0.35 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol <1%		<1 mg (<0.01 mmol)

7.3.2.12 Elektrolyse von 1,2,4-Trichlorbenzol mit Ni(tet a)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(tet a)Cl ₂	Ladungsmenge:	288 As
Mediatormenge:	83 mg (0.20 mmol)	Theor. GLM:	293 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	57%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	6.8 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml

Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	12-75 mA	Wiederfindung:	87%
Edukte:	1,2,4-Trichlorbenzol	Eduktmenge:	182 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 16%	Produktmenge:	16 mg (0.14 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 71%		90 mg (0.61 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol 14%		18 mg (0.12 mmol)

7.3.2.13 Elektrolyse eines Gemisches von 1,2,3-, 1,2,4-, und 1,3,5-Trichlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1440 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	637 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	27%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	14.6 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	33-80 mA	Wiederfindung:	80%
Edukte:	1,2,3-Trichlorbenzol	Eduktmenge:	100 mg (0.55 mmol)
	1,2,4-Trichlorbenzol		100 mg (0.55 mmol)
	1,3,5-Trichlorbenzol		100 mg (0.55 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 24%	Produktmenge:	36 mg (0.32 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 30%		57 mg (0.39 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 25%		47 mg (0.32 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol 22%		43 mg (0.29 mmol)

7.3.2.14 Elektrolyse eines Gemisches von 1,2,3-, 1,2,4-, und 1,3,5-Trichlorbenzol mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	1080 As
Mediatormenge:	50 mg (0.15 mmol)	Theor. GLM:	637 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	30%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	13.3 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher

Stromstärke:	14-64 mA	Wiederfindung:	85%
Edukte:	1,2,3-Trichlorbenzol	Eduktmenge:	101 mg (0.55 mmol)
	1,2,4-Trichlorbenzol		101 mg (0.55 mmol)
	1,3,5-Trichlorbenzol		101 mg (0.55 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 20%	Produktmenge:	32 mg (0.28 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol 53%		109 mg (0.74 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 24%		50 mg (0.34 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 3%		5 mg (0.03 mmol)

7.3.2.15 Elektrolyse von 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1800 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	579 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	32%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	19.0 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	28-76 mA	Wiederfindung:	54%
Edukte:	1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	Eduktmenge:	216 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 97%	Produktmenge:	59 mg (0.52 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 3%		1 mg (0.01 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 1%		<1 mg (0.005 mmol)

7.3.2.16 Elektrolyse von 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	2034 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	579 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	28%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	21.6 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	36-85 mA	Wiederfindung:	59%
Edukte:	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	Eduktmenge:	216 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 92%	Produktmenge:	62 mg (0.55 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 8%		6 mg (0.04 mmol)

7.3.2.17 Elektrolyse von 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol mit Ni(tet a)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(tet a)Cl ₂	Ladungsmenge:	468 As
Mediatormenge:	80 mg (0.2 mmol)	Theor. GLM:	579 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	84%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	7.1 F
Anolyt:	CH ₃ OH/10% H ₂ O/ 0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	CH ₃ OH/10% H ₂ O/ 0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	8-40 mA	Wiederfindung:	77%
Edukte:	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	Eduktmenge:	216 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 6%	Produktmenge:	6 mg (0.05 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 54%		62 mg (0.42 mmol)
	1,3-Dichlorbenzol 40%		46 mg (0.31 mmol)

7.3.2.18 Elektrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	3024 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	579 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	17%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	34.4 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	40-140 mA	Wiederfindung:	59%
Edukte:	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	Eduktmenge:	216 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 73%	Produktmenge:	48 mg (0.43 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 25%		22 mg (0.15 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 2%		1 mg (0.01 mmol)

7.3.2.19 Elektrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit Ni(tet a)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(tet a)Cl ₂	Ladungsmenge:	810 As
Mediatormenge:	77 mg (0.2 mmol)	Theor. GLM:	394 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	36%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	16.7 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	15-60 mA	Wiederfindung:	59%
Edukte:	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	Eduktmenge:	147 mg (0.68 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 23%	Produktmenge:	10 mg (0.09 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 67%		40 mg (0.27 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 11%		7 mg (0.05 mmol)

7.3.2.20 Elektrolyse eines Gemisches von 1,2,3,4-, 1,2,3,5-, und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	2700 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	608 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	19%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	30.8 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	56-120 mA	Wiederfindung:	65%
Edukte:	1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	Eduktmenge:	76 mg (0.35 mmol)
	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		76 mg (0.35 mmol)
	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol		76 mg (0.35 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 59%	Produktmenge:	46 mg (0.41 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 30%		29 mg (0.20 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 11%		10 mg (0.07 mmol)

7.3.2.21 Elektrolyse von Hexachlorbenzol mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1440 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	483 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	31%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	32.8 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	20-80 mA	Wiederfindung:	44%
Edukte:	Hexachlorbenzol	Eduktmenge:	142 mg (0.5 mmol)
Produkte:	Chlorbenzol 59%	Produktmenge:	15 mg (0.13 mmol)
	1,2-Dichlorbenzol 28%		9 mg (0.06 mmol)
	1,4-Dichlorbenzol 13%		4 mg (0.03 mmol)

7.3.3 Elektrolysen chlorierter Naphthaline

7.3.3.1 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1980 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	193 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	10%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	20.5 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	70-400 mA	Wiederfindung:	92%
Edukt:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	163 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Naphthalin >99%	Produktmenge:	118 mg (0.92 mmol)

7.3.3.2 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M KOH als Katolyt und 0.1 M Natronlauge als Anolyt

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	2988 As
Mediatormenge:	50 mg (0.18 mmol)	Theor. GLM:	593 As

Temperatur:	2.5°C	Stromausbeute:	20%
Potenzial:	-1.75 V vs. SCE	Verbrauch:	10.1 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M KOH	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	120-400 mA	Wiederfindung:	84%
Edukt:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	500 mg (3.1 mmol)
Produkte:	Naphthalin >99%	Produktmenge:	331 mg (2.58 mmol)

7.3.3.3 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M KBr als Katolyt und 0.1 M Natronlauge als Anolyt

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	7200 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	598 As
Temperatur:	2.5°C	Stromausbeute:	7%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	29.7 F
Anolyt:	H ₂ O/0.1 M NaOH	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M KBr	Membran:	Kationenaustauscher
Stromstärke:	30-600 mA	Wiederfindung:	75%
Edukt:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	500 mg (3.1 mmol)
Produkte:	Naphthalin 81%	Produktmenge:	242 mg (1.89 mmol)
	1-Chlornaphthalin 19%		72 mg (0.44 mmol)

7.3.3.4 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin mit mehrmals verwendetem Ni(bipy)Cl₂

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Mediatormenge:	105 mg (0.37 mmol)
Ladungsm. 1:	3960	Theor. GLM 1:	1139
Ladungsm. 2:	4500	Theor. GLM 2:	868
Ladungsm. 3:	10206	Theor. GLM 3:	1930
ΣLadungsmenge	18666 As	Σ Theor. GLM :	3937 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	1. 29% 2. 18% 3. 17%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	5.0 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	80-400 mA	Wiederfindung:	82%

Edukt:	1-Chlornaphthalin	Menge 1:	956 mg (5.9 mmol)
	1-Chlornaphthalin	Menge 2:	739 mg (4.5 mmol)
	1-Chlornaphthalin	Menge 3:	1626 mg (10.0 mmol)
	1-Chlornaphthalin	Σ Menge:	3321 mg (20.4 mmol)
Produkte:	Naphthalin 95%	Produktmenge:	1987 mg (15.5 mmol)
	1-Chlornaphthalin 5%		162 mg (1.0 mmol)
Verhältnis Substrat-Mediator:			55:1

7.3.3.5 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin mit Ni(tet a)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(tet a)Cl ₂	Ladungsmenge:	13536 As
Mediatormenge:	30 mg (0.07 mmol)	Theor. GLM:	237 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	2%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	220 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	20-400 mA	Wiederfindung:	85%
Edukt:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	200 mg (1.23 mmol)
Produkte:	Naphthalin 52%	Produktmenge:	70 mg (0.55 mmol)
	1-Chlornaphthalin 48%		81 mg (0.50 mmol)

7.3.3.6 Elektrolyse von 2-Chlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	630 As
Mediatormenge:	60 mg (0.2 mmol)	Theor. GLM:	118 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	19%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	10.7 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	80-300 mA	Wiederfindung:	90%
Edukt:	2-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	100 mg (0.61 mmol)
Produkte:	Naphthalin >99%	Produktmenge:	70 mg (0.55 mmol)

7.3.3.7 Elektrolyse von 2-Chlornaphthalin mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	2700 As
Mediatormenge:	60 mg (0.18 mmol)	Theor. GLM:	118 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	4%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	45.8 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	60-300 mA	Wiederfindung:	84%
Edukt:	2-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	100 mg (0.61 mmol)
Produkte:	Naphthalin >99%	Produktmenge:	66 mg (0.51 mmol)

7.3.3.8 Elektrolyse eines Gemisches von 1-Chlor- und 2-Chlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	540 As
Mediatormenge:	30 mg (0.11 mmol)	Theor. GLM:	235 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	44%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	4.6 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Kationenaustauscher
Stromstärke:	30-120 mA	Wiederfindung:	88%
Edukte:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	100 mg (0.61 mmol)
	2-Chlornaphthalin		100 mg (0.61 mmol)
Produkte:	Naphthalin >99%	Produktmenge:	137 mg (1.07 mmol)

7.3.3.9 Elektrolyse eines Gemisches von 1-Chlor- und 2-Chlornaphthalin mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	1440 As
Mediatormenge:	30 mg (0.09 mmol)	Theor. GLM:	235 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	16%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	12.8 F

Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Kationenaustauscher
Stromstärke:	20-120 mA	Wiederfindung:	91%
Edukte:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	100 mg (0.61 mmol)
	2-Chlornaphthalin		100 mg (0.61 mmol)
Produkte:	Naphthalin 96%	Produktmenge:	138 mg (1.07 mmol)
	2-Chlornaphthalin 3%		4 mg (0.03 mmol)
	1-Chlornaphthalin <1%		1 mg (0.01 mmol)

7.3.3.10 Elektrolyse von Octachlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	11700 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	401 As
Temperatur:	40°C	Stromausbeute:	3%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	467 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Kationenaustauscher
Stromstärke:	50-900 mA	Wiederfindung:	91%
Edukte:	Octachlornaphthalin	Eduktmenge:	106 mg (0.26 mmol)
Produkte:	Naphthalin 86%	Produktmenge:	27 mg (0.21 mmol)
	2,2'-Binaphthyl 10%		3 mg (0.02 mmol)
	1,2'-Binaphthyl 3%		1 mg (0.01 mmol)
	1,1'-Binaphthyl <1%		<1 mg (<0.01 mmol)

7.3.4 Elektrolysen chlorierter Dibenzofurane

7.3.4.1 Elektrolyse von 3-Chlordibenzofuran mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1800 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	193 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	11%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	19 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher

Stromstärke:	20-250 mA	Wiederfindung:	99%
Edukt:	3-Chlordibenzofuran	Eduktmenge:	203 mg (1.0 mmol)
Produkte:	Dibenzofuran 98%	Produktmenge:	162 mg (0.96 mmol)
	3-Chlordibenzofuran 2%		4 mg (0.02 mmol)

Dibenzofuran

Schmelzpunkt: 79°C

IR (KBr): $\nu = 3047, 2925, 2854, 1597, 1472, 1445, 1322, 1241, 1198, 1153, 1100, 928, 848, 841, 747, 722, 423 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35$ (2 H, ddd, H-2, H-8, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_1} = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_2\text{H}_4} = 1.0 \text{ Hz}$), 7.46 (2 H, ddd, H-3, H-7, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_2} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_3\text{H}_1} = 1.3 \text{ Hz}$), 7.58 (2 H, ddd, H-4, H-6, $^3J_{\text{H}_4\text{H}_3} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_4\text{H}_2} = 1.0 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{H}_4\text{H}_1} = 0.6 \text{ Hz}$), 7.96 (2 H, ddd, H-1, H-9, $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1.3 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{H}_1\text{H}_4} = 0.6 \text{ Hz}$) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 111.2$ (tert., C-4, C-6), 120.2 (tert., C-1, C-9), 122.3 (tert., C-2, C-8), 123.8 (quart., C-9a, C-9b), 126.7 (tert., C-3, C-7), 155.7 (quart., C-4a, C-5a) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 170$ (1), 169 (12), 168 (100)[M⁺], 141 (1), 140 (8), 139 (34), 138 (2), 137 (1), 114 (6), 113 (6), 89 (6), 87 (4), 84 (10), 75 (2), 69 (4), 63 (6).

7.3.4.2 Elektrolyse von 3-Chlordibenzofuran mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	1728 As
Mediatormenge:	33 mg (0.1 mmol)	Theor. GLM:	289 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	17%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	11.9 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	36-150 mA	Wiederfindung:	90%
Edukt:	3-Chlordibenzofuran	Eduktmenge:	303 mg (1.5 mmol)
Produkte:	Dibenzofuran >99%	Produktmenge:	227 mg (1.35 mmol)

7.3.4.3 Elektrolyse von 2-Chlordibenzofuran mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	5400 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	193 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	4%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	56 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	55-380 mA	Wiederfindung:	80%
Edukt:	2-Chlordibenzofuran	Eduktmenge:	200 mg (0.99 mmol)
Produkte:	Dibenzofuran >99%	Produktmenge:	133 mg (0.79 mmol)

7.3.4.4 Elektrolyse von 2-Chlordibenzofuran mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	1710 As
Mediatormenge:	33 mg (0.1 mmol)	Theor. GLM:	97 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	-
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	-
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	26-120 mA	Wiederfindung:	Nicht bestimmt
Edukt:	2-Chlordibenzofuran	Eduktmenge:	102 mg (0.5 mmol)
Produkte:	Keine Reaktion, Edukt	Produktmenge:	-

7.3.4.5 Elektrolyse von 1,3-Dichlordibenzofuran mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	10260 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	243 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	2%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	169 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher

Stromstärke:	70-850 mA	Wiederfindung:	94%
Edukt:	1,3-Dichlordibenzofuran	Eduktmenge:	149 mg (0.63 mmol)
Produkte:	Dibenzofuran 98%	Produktmenge:	97 mg (0.58 mmol)
	1-Chlordibenzofuran 2%		2 mg (0.01 mmol)

7.3.4.6 Elektrolyse von 1,3-Dichlordibenzofuran mit Ni(cyclam)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(cyclam)Cl ₂	Ladungsmenge:	10080 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	247 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	2%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	192 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	80-540 mA	Wiederfindung:	81%
Edukt:	1,3-Dichlordibenzofuran	Eduktmenge:	152 mg (0.64 mmol)
Produkte:	Dibenzofuran 70%	Produktmenge:	60 mg (0.36 mmol)
	1-Chlordibenzofuran 24%		24 mg (0.12 mmol)
	3-Chlordibenzofuran 6%		6 mg (0.03 mmol)

7.3.4.7 Elektrolyse von 2,4,8-Trichlordibenzofuran mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	4716 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	237 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	5%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	119 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	40-200 mA	Wiederfindung:	90%
Edukt:	2,4,8-Trichlordibenzofur.	Eduktmenge:	110 mg (0.41 mmol)
Produkte:	Dibenzofuran 89%	Produktmenge:	55 mg (0.33 mmol)
	2-Methyldibenzofuran 5%		5 mg (0.03 mmol)
	2-Chlordibenzofuran 2%		2 mg (0.01 mmol)

7.3.5 Elektrolyse von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin

7.3.5.1 Elektrolyse von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin mit Ni(bipy)Cl₂ in Methanol/0.1 M TEAB

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	3240 As
Mediatormenge:	100 mg (0.35 mmol)	Theor. GLM:	199 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	6%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	32.5 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Zelle:	Batchzelle, V = 2×100 ml
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	18-140 mA	Wiederfindung:	94%
Edukt:	2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	Eduktmenge:	225 mg (1.03 mmol)
Produkte:	Dibenzo- <i>p</i> -dioxin 98%	Produktmenge:	175 mg (0.95 mmol)
	2-Chlor-DBD 2%		4 mg (0.02 mmol)

Dibenzo-*p*-dioxin

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.82-6.90 (m) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 116.8 (tert.), 124.2 (tert.), 142.6 (quart.) ppm.

7.3.6 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin in einer Durchflusszelle

7.3.6.1 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin mit Ni(bipy)Cl₂ in einer Durchflusszelle nach den ex-cell-Verfahren

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	48249 As
Mediatormenge:	200 mg (0.7 mmol)	Theor. GLM:	637 As
Temperatur:	-8°C	Stromausbeute:	0.7%
Potenzial:	-1.35 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	329 F
Anolyt:	Methanol/0.1 M NaOH	Zelle:	Durchflusszelle
Katolyt:	Methanol/0.1 M TEAB	Membran:	Kationenaustauscher
Stromstärke:	40-1000 mA	Wiederfindung:	83%
Edukt:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	540 mg (3.3 mmol)
Produkte:	Naphthalin 46%	Produktmenge:	161 mg (1.26 mmol)
	1-Chlornaphthalin 53%		236 mg (1.45 mmol)
Pumpleistung:	96 ml/min		

7.3.7 Elektrolysen zur Deuterierung aromatischer Verbindungen

Die Isotopenreinheit der deuterierten Verbindungen wurde mittels der Integrale der ^1H -NMR-Spektren bestimmt.

7.3.7.1 Elektrolyse von 1-Chlornaphthalin mit $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ in Methanol- $d_1/0.2\text{ M TEAB}$

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1080 As
Mediatormenge:	50 mg (0.18 mmol)	Theor. GLM:	120 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	11%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	18.0 F
Anolyt:	Methanol- $d_1/0.2\text{ M TEAB}$	Zelle:	Batchzelle, V = 2×15 ml
Katolyt:	Methanol- $d_1/0.2\text{ M TEAB}$	Membran:	Anionenaustauscher
Stromstärke:	25-120 mA	Wiederfindung:	64%
Edukt:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	101 mg (0.62 mmol)
Produkte:	1-Deuteronaphthalin 94%	Produktmenge:	47 mg (0.37 mmol)
	Naphthalin 6%		3 mg (0.2 mmol)

Isotopenreinheit 1-Deuteronaphthalin [%]: 94 (D₁), 6 (D₀).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.48$ (3 H), 7.85 (4 H) ppm.^[93]

Massenspektrum (EI): $m/z = 130$ (10), 129 (100)[M⁺], 128 (28), 127 (8), 126 (4), 103 (8), 102 (6), 101 (2), 87 (1), 86 (2), 79 (2), 78 (7), 77 (6), 76 (6), 75 (5), 74 (2), 64 (10), 63 (4).

7.3.7.2 Elektrolyse von 3-Chlordibenzofuran mit $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ in Methanol- $d_1/0.2\text{ M TEAB}$

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1548 As
Mediatormenge:	70 mg (0.25 mmol)	Theor. GLM:	79 As
Temperatur:	20-25°C	Stromausbeute:	5%
Potenzial:	-1.4 V vs. Ag/AgBr	Verbrauch:	39.2 F
Anolyt:	Methanol- $d_1/0.2\text{ M TEAB}$	Zelle:	Batchzelle, V = 2×15 ml
Katolyt:	Methanol- $d_1/0.2\text{ M TEAB}$	Membran:	Anionenaustauscher

Stromstärke:	20-300 mA	Wiederfindung:	84%
Edukt:	3-Chlordibenzofuran	Eduktmenge:	83 mg (0.41 mmol)
Produkte:	3-Deuterodibenzof. 85%	Produktmenge:	49 mg (0.25 mmol)
	Dibenzofuran 15%		9 mg (0.05 mmol)

Isotopenreinheit 3-Deuterodibenzofuran [%]: 85 (D₁), 15 (D₀).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (2 H), 7.43 (1 H), 7.56 (2 H), 7.93 (2 H) ppm.

Massenspektrum (EI): m/z = 171 (1), 170 (14), 169 (100)[M⁺], 168 (100), 141 (4), 140 (28), 139 (6), 138 (1), 137 (1), 118 (4), 115 (3), 114 (4), 113 (2), 90 (3), 89 (3), 87 (3), 85 (10), 83 (1), 75 (2), 72 (1), 70 (6), 69 (1).

7.3.8 Elektrocarboxylierung von 1-Chlornaphthalin

Die Elektrolysen zur Carboxylierung wurden in einer speziellen Batchzelle durchgeführt. Während der gesamten Elektrolyse wurde Kohlenstoffdioxid bei 5°C durch die Lösung geleitet. Die Elektrolyse wurde galvanostatisch durchgeführt, wobei die Stromstärke so gewählt wurde, dass die Zellspannung nicht über 2.0 V anstieg.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis/konz. Salzsäure gegossen, um die entstandenen Carbonate auszutreiben und die Carboxylate in die freien Säuren zu überführen. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml Diethylether, wurden die vereinigten Etherphasen dreimal mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um Reste von DMF zu entfernen. Die Neutralprodukte und die Säuren wurden durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge voneinander getrennt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Die Natronlauge wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Anschließend wurden die Ausbeuten gravimetrisch bestimmt. Der Reaktionsverlauf wurde zusätzlich durch GC-Messungen verfolgt. Dazu wurden die genommen Proben mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde abgetrennt, und die Proben wurden mit Diazomethan-Lösung, welche frisch aus *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff hergestellt wurde, derivatisiert. Der Anteil an Carbonsäuren wurde so über ihre Methylester ermittelt.

Mediator:	Ni(bipy)Cl ₂ + bipy	Ladungsmenge:	1260 As
Mediatormenge:	200 mg (0.7 mmol)	Theor. GLM:	386 As
Temperatur:	5°C	Stromausbeute:	26%
Zellspannung:	2.0 V	Verbrauch:	7.7 F
Lösungsmittel:	80 ml DMF	Zelle:	Batchzelle zur Carboxyl.
Leitsalz:	1093 mg (4 mmol) TPATB	Opferanode:	Magnesiumstab
Stromstärke:	galvanostatisch 50 mA	Wiederfindung:	90%
Edukt:	1-Chlornaphthalin	Eduktmenge:	324 mg (2.0 mmol)
Produkte:	Naphthalin-1-carb. 55%	Produktmenge:	184 mg (1.1 mmol)
	27 1%		6 mg (0.02 mmol)
	1-Chlornaphthalin 13%		42 mg (0.26 mmol)
	Naphthalin 21%		54 mg (0.42 mmol)

Naphthalin-1-carbonsäure

Schmelzpunkt: 164-165°C

IR (KBr): $\nu = 3448, 3084, 3047, 3014, 2997, 2879, 2625, 2519, 1676, 1624, 1593, 1576, 1514, 1462, 1446, 1416, 1352, 1302, 1252, 1205, 1147, 891, 858, 808, 773, 752, 652, 590, 498, 472 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 7.57$ (1 H, ddd, H-6, ³J_{H6H5} = 7.7 Hz, ³J_{H6H7} = 7.7 Hz, ⁴J_{H6H8} = 1.1 Hz), 7.59 (1 H, dd, H-3, ³J_{H3H2} = 7.9 Hz, ³J_{H3H4} = 7.9 Hz), 7.63 (1 H, ddd, H-7, ³J_{H7H8} = 8.5 Hz, ³J_{H7H6} = 7.0 Hz, ⁴J_{H7H5} = 1.5 Hz), 7.99 (1 H, dd, H-5, ³J_{H5H6} = 8.2 Hz, ⁴J_{H5H4} = 0.6 Hz), 8.14 (1 H, d, H-4, ³J_{H4H3} = 8.2 Hz), 8.29 (1 H, dd, H-2, ³J_{H2H3} = 7.3 Hz, ⁴J_{H2H4} = 1.2 Hz), 9.02 (1 H, d, H-8, ³J_{H8H7} = 8.7 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d₆): $\delta = 126.0$ (tert., C-3), 127.1 (tert., C-8), 127.5 (tert., C-6), 128.4 (quart.), 128.8 (tert., C-7), 129.9 (tert., C-5), 131.7 (tert., C-2), 132.8 (quart.), 134.6 (tert., C-4), 135.4 (quart.), 169.2 (C=O) ppm.

Massenspektrum (EI): $m/z = 174$ (2), 173 (10), 172 (100)[M^+], 171 (6), 157 (1), 156 (5), 155 (50), 154 (7), 144 (4), 129 (1), 128 (8), 127 (65)[$M^+ - COOH$], 126 (18), 125 (2), 116 (5), 115 (12), 114 (3), 113 (2), 102 (3), 101(6), 100 (3), 99 (2), 98 (2), 89 (3), 90 (1), 88 (3), 87 (3), 77 (12), 76 (4), 75 (8).

Dihydronaphthalin-dicarbonsäuredimethylester

Massenspektrum (EI): $m/z = 246$ (2)[M^+], 215 (1)[$M^+ - OCH_3$], 214 (10), 188 (1), 187 (12)[$M^+ - COOCH_3$], 186 (4), 185 (2), 172 (6), 159 (2), 158 (1), 157 (1), 156 (8), 155 (90), 154 (2), 144 (4), 143 (10), 142 (2), 141 (4), 130 (2), 129 (12), 128 (100), 127 (88), 126 (20), 125 (4), 116 (4), 115 (18), 114 (2), 113 (2), 103 (4), 102 (24), 101 (10), 100 (4), 99 (2), 98 (2).

8 Gefahrenabschätzung

Im Laufe der präparativen Arbeiten sowie für die Elektrolysen wurden Reagenzien und Lösungsmittel verwendet, von denen eine potenzielle Gesundheitsgefährdung für den menschlichen Körper ausgeht. Für diese Stoffe sind nachfolgend (Tabelle 9) die Gefahrsymbole, die MAK-Werte sowie die R- und S-Sätze aufgelistet.

Tabelle 9: R- und S-Sätze, Gefahrensymbole und MAK-Werte verwendeter Chemikalien.^[87]

Stoffbezeichnung	Gefahrensymbol ^a	R/S-Sätze	MAK-Werte [mg/m ³]
Bipyridyl	T	R: 23/25 S: 36/37/39-45	-
Chlorbenzol	Xn, N	R: 10-20-51/53 S: 24/25-61	47
1-Chlornaphthalin	Xn	R: 22 S: 23.2-24/25	-
Chloroform	Xn	R: 22-38-40-48/20/22 S: 36/37	50
Dichlormethan	Xn	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37	350
Diethylether	F+	R: 12-19 S: 9-16-29-33	1200
Dimethylformamid	T	R: 61-E20/21 S: 53-45	30
<i>n</i> -Hexan	F, Xn	R: 11-48/20 S: 9-16-24/25-29-51	180
Kaliumhydroxid	C	R: 35 S: 26-37/39-45	-
Magnesium	F	R: 11-15 S: 7/8-43.6	-
Mesitylen	Xi	R: 10-37 S: -	-
Methanol	T, F	R: 11-23/25 S: 2-7-16-24	260
Naphthalin	N	R: 50/53 S: 61	-
Natriumborhydrid	F, T	R: 15-25-34 S: 14.2-26-36/37/38-43.6-45	-
Nickel(II)-chlorid, wasserfrei	T	R: 25-43 S: 24-37-45	-
Salzsäure 37%	C	R: 34-37 S: 26-36/37/39-45	7.6
1,4,8,11-Tetraaza- cyclotetradecan	Xi	R: 36/37/38 S: -	-

^aF: Leichtentzündlich, F+: Hochentzündlich, T: Giftig, T+: Sehr giftig, C: Ätzend,

Xn: Gesundheitsschädlich, Xi: Reizend, N: Umweltgefährdend.

Die oben aufgelisteten Daten stammen von Sicherheitsdatenblättern. Im Laufe der Elektrolysen wurden auch Verbindungen verwendet, für die keine toxikologischen Daten existieren. Die chlorierten Dibenzofurane und Naphthaline sowie das 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin weisen strukturelle Ähnlichkeiten zum berüchtigten TCDD auf. Daher ist bei dem Umgang mit diesen Verbindungen besondere Vorsicht geboten, und sie sind präventiv als sehr toxisch einzuschätzen. Von entscheidender Bedeutung für die Toxizität ist neben der Anzahl der Chlorsubstituenten auch das Substitutionsmuster. Die Toxizität kann dabei pro zusätzlichem Chloratom, um bis zu dem Faktor 1000 zunehmen. Die kanzerogene Wirkung von TCDD im Tierversuch ist nachgewiesen. Ferner kann TCDD wie auch andere chlorhaltige Verbindungen die gefährliche Chlorakne auslösen.

Durch ihren Chlorgehalt besitzen diese Verbindungen einen lipophilen Charakter, wodurch die Gefahr besteht, dass derartige Verbindungen auch über die Haut in den menschlichen Körper aufgenommen werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] M. Altrogge. Elektrochemische Enthaloxygenierung chlorierter Biphenyle, Dibenzofurane und Dibenzo-*p*-dioxine. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**.
- [2] C. Amatore, F. Gaubert, A. Jutand und J. H. Utley. Mechanistic and synthetic aspects of a novel route to poly-*p*-xylene (PPX) via nickel complex catalysed electropolymerisation of 1,4-bis(chloromethyl)benzene. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2447-2452.
- [3] C. Amatore und A. Jutand. Rates and Mechanism of Biphenyl Synthesis Catalyzed by Electrogenerated Coordinatively Unsaturated Nickel Complexes. *Organometallics* **1988**, 7, 2203-2214.
- [4] C. Amatore und A. Jutand. Rates and Mechanisms of Electron Transfer/Nickel-Catalyzed Homocoupling and Carboxylation Reactions. An Electrochemical Approach. *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 755-764.
- [5] C. Amatore, M. A. Oturan, J. Pinson, J. M. Savéant und A. Thiebault. Electron-Transfer-Induced Reactions. A Novel Approach Based on Electrochemical Redox Catalysis. Application to Aromatic Nucleophilic Substitutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6318-6321.
- [6] C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat und J. M. Savéant. Heterogeneous and Homogeneous Electron Transfers to Aromatic Halides. An Electrochemical Redox Catalysis Study in the Halobenzene and Halopyridine Series. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3431-3441.
- [7] K. Ballschmiter und R. Bacher. Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. *Dioxine*, Verlag Chemie, Weinheim, New York **1996**.
- [8] J. Y. Becker, J. B. Kerr, D. Pletcher und R. Rosas. The Electrochemistry of Square Planar Macrocyclic Nickel Complexes and the Reaction of Ni(I) with Alkyl Bromides: Nickel Tetraamine Complexes. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 117, 87-99.
- [9] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert und J.-P. Sauvage. Nickel(II)-Cyclam: an Extremely Selective Electrocatalyst for Reduction of CO₂ in Water. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1315-1316.
- [10] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert und J.-P. Sauvage. Electrocatalytic Reduction of CO₂ by Ni Cyclam²⁺ in Water: Study of the Factors Affecting the Efficiency and the Selectivity of the Process. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7461-7467.

-
- [11] P. M. Bersier, L. Carlsson und J. Bersier. Electrochemistry for a Better Environment. *Top. Curr. Chem.* **1994**, *170*, 113-229.
- [12] E. Bilger. Enthalogenierung mit metallischem Natrium bei hohen Temperaturen (Degussa-Verfahren). *DECHEMA Jahrestagung*, Frankfurt/Main **1990**.
- [13] R. Boetzel, S. Failla, P. Finocchiaro und G. Hägele. Approach to the Conformational Behaviour of Tetraazamacrocycles in the Solution State. NMR and Molecular Modelling Studies. *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 128-133.
- [14] W. Borsche und W. Bothe. Über einige neue Derivate des Diphenylenoxyds. *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 1940-1944.
- [15] B. Bosnich, M. L. Tobe und G. A. Webb. Complexes of Nickel(II) with a Cyclic Tetradentate Secondary Amine. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1109-1112.
- [16] K. Boujlel, P. Martigny und J. Simonet. Cathodic Redox Catalysis of Aromatic Epoxides. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *144*, 437-442.
- [17] R. Q. Brewster und T. Groening. *p*-Nitrodiphenyl Ether. *Org. Synth.* **1943**, 445-447.
- [18] H. Brintzinger und E. Schneider. Die kathodische Enthalogenierung von Halogenbenzolen. *Z. Elektrochem.* **1949**, *53*, 113-115.
- [19] N. J. Bunce, S. G. Merica und J. Lipkowski. Prospects for the use of electrochemical methods for the destruction of aromatic organochlorine wastes. *Chemosphere* **1997**, *35*, 2719-2726.
- [20] J. F. Bunnett. The Base-Catalyzed Halogen Dance, and Other Reactions of Aryl Halides. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 139-147.
- [21] M. Busch und W. Weber. Elektrolytische Hydrierung von Brombenzol. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 744-746.
- [22] J. Chaussard, J. C. Folest, J. Y. Nédélec, J. Périchon, S. Sibille und M. Troupel. Use of Sacrificial Anodes in Electrochemical Functionalization of Organic Halides. *Synthesis* **1990**, 369-381.
- [23] P. Cikryt. Gefährdung des Menschen durch Dioxin und verwandte Verbindungen. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 641-656.
- [24] P. Cikryt. Dioxine: Wirkungsmechanismen und Risiken. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 1405-1406.
- [25] R. Clarke, A. Kuhn und E. Okoh. Indirect electrochemical processes. *Chem. Br.* **1975**, *11*, 59-64.
-

- [26] A. Conan, S. Sibille und J. Périchon. Metal Exchange between an Electrogenerated Organonickel Species and Zinc Halide: Application to an Electrochemical, Nickel-Catalyzed Reformatsky Reaction. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2018-2024.
- [27] S. Condon-Gueugnot, E. Leonel, J. Y. Nédélec und J. Périchon. Electrochemical Arylation of Activated Olefins Using a Nickel Salt as Catalyst. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7684-7686.
- [28] T. F. Connors und J. F. Rusling. Removal of Chloride from 4-Chlorobiphenyl and 4,4'-Dichlorobiphenyl by Electrocatalytic Reduction. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1120-1121.
- [29] D. C. Coomber, D. J. Tucker und A. M. Bond. Electrochemical reduction of the synthetic pyrethroid insecticides tralomethrin and traloccythrin at glassy carbon and mercury electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 5-11.
- [30] D. G. Crosby. Environmental Chemistry of Pentachlorophenol. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *51*, 1051-1080.
- [31] N. F. Curtis. Some Cyclic Tetra-amines and their Metal-ion Complexes. Part I. Two Isomeric Hexamethyltetra-azacyclotetradecanes and their Copper(II) and Nickel(II) Complexes. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2644-2650.
- [32] C. E. Dahm und D. G. Peters. Catalytic Reduction of Iodoethane and 2-Iodopropane at Carbon Electrodes Coated with Anodically Polymerized Films of Nickel(II) Salen. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3117-3123.
- [33] S. Dérien, J.-C. Clinet, E. Duñach und J. Périchon. Activation of Carbon Dioxide: Nickel-Catalyzed Electrochemical Carboxylation of Dienes. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2578-2588.
- [34] S. Dérien, E. Duñach und J. Périchon. From Stoichiometry to Catalysis: Electroreductive Coupling of Alkynes and Carbon Dioxide with Nickel-Bipyridine Complexes. Magnesium Ions as the Key for Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8447-8454.
- [35] E. Duñach und J. Périchon. Electrochemical carboxylation of terminal alkynes catalyzed by nickel complexes: unusual regioselectivity. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 239-246.
- [36] M. Durandetti, M. Devaud und J. Périchon. Investigation of the reductive coupling of aryl halides and/or ethylchloroacetate electrocatalyzed by the precursor $\text{NiX}_2(\text{bpy})$ with $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- or MeSO_3^- and $\text{bpy} = 2,2'$ dipyridyl. *New J. Chem.* **1996**, *20*, 659-667.
- [37] M. Durandetti, J.-Y. Nédélec und J. Périchon. Nickel-Catalyzed Direct Electrochemical Cross-Coupling between Aryl Halides and Activated Alkyl Halides. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1748-1755.

- [38] S. Durandetti, S. Sibille und J. Périchon. Electrochemical Allylation of Carbonyl Compounds Using Nickel Catalyst and Zinc(II) Species. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2198-2204.
- [39] S. O. Farwell, F. A. Beland und R. D. Geer. Reduction Pathways of Organohalogen Compounds, Part I. Chlorinated Benzenes. *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *61*, 303-313.
- [40] S. O. Farwell, F. A. Beland und R. D. Geer. Reduction Pathways of Organohalogen Compounds, Part II. Polychlorinated Biphenyls. *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *61*, 315-324.
- [41] B. Fisher und R. Eisenberg. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Using Macrocycles of Nickel and Cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7363-7365.
- [42] D. Floner, L. Laglaine und C. Moinet. Indirect electrolysis involving an ex-cell two-phase process. Reduction of nitrobenzenes with a titanium complex as mediator. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 525-529.
- [43] P. Fortnagel. Biologische Umwandlung, Entgiftung und Abbau dioxinartiger Verbindungen. *Abschlussbericht zum Verbundprojekt gefördert durch das BMBF, Förderkennzeichen: 0318896C + 0319378B*. Universität Hamburg, **1999**.
- [44] A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, 2. Aufl., Wiley & Sons, New York **1989**.
- [45] J. Gassmann. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur elektrochemischen Enthalogenerung aromatischer und aliphatischer Chlorverbindungen. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**.
- [46] J. Gassmann, J. Voss und G. Adiwidjaja. Elektroreduction of Organic Compounds, 27. Electrochemical Dehalogenation of Endosulfane. *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 417-420.
- [47] J. Gassmann, J. Voss und G. Adiwidjaja. Elektroreduction of Organic Compounds, 25. Electrochemical Dehalogenation of Chlorinated Insecticides. *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 953-958.
- [48] H. J. Geyer, G. G. Rimkus, I. Scheunert, A. Kaune, A. Kettrup, M. Zeeman, D. C. G. Muir, L. G. Hansen und D. Mackay. Bioaccumulation and Occurrence of Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs), Persistent Organic Pollutants (POPs), and Other Organic Compounds in Fish and Other Organisms Including Humans. In *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 2 Part J. Bioaccumulation, New Aspects and Developments* (Hrsg. B. Beek), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2000**, Kap. 1.
- [49] D. Golinske. Elektrochemische Carboxylierung von chlorierten Benzolen und Biphenylen. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**.
- [50] D. Golinske, *Dissertation*, Universität Hamburg, voraussichtlich **2001**.

- [51] D. Golinske, J. Voss und G. Adiwidjaja. Electrocarboxylation of Chlorinated Aromatic Compounds. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, *65*, 862-880.
- [52] C. Gosden, K. P. Healy und D. Pletcher. Reaction of Electrogenerated Square-planar Nickel(I) Complexes with Alkyl Halides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 972-976.
- [53] C. Gosden, J. B. Kerr, D. Pletcher und R. Rosas. The Electrochemistry of Square Planar Macrocyclic Nickel Complexes and the Reaction of Ni(I) with Alkyl Bromides: Tetradentate Schiff Base Complexes. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *117*, 101-107.
- [54] C. Gosden und D. Pletcher. The Catalysis of the Electrochemical Reduction of Alkyl Bromides by Nickel Complexes: The Formation of Carbon-Carbon Bonds. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 401-409.
- [55] G. W. Gribble. The Natural Production of Chlorinated Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 310-319.
- [56] T. Guena, L. Wang, M. Gattrell und B. MacDougall. Mediated Approach for the Electrochemical Reduction of Chlorobenzenes in Nonaqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 248-255.
- [57] N. J. Hales, H. Heangy, J. H. Hollinshead, S. M. F. Lai und P. Singh. The Dechlorination of some Highly Chlorinated Naphthalene Derivatives. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7777-7790.
- [58] R. W. Hay, G. A. Lawrance und N. F. Curtis. A Convenient Synthesis of the Tetra-aza-macrocyclic Ligands *trans*-[14]-Diene, Tet *a*, and Tet *b*. *J. Chem. Soc.* **1975**, 591-593.
- [59] K. P. Healy und D. Pletcher. The Chemistry of Electrogenerated Transition Metals Species – The Insertion of Olefins into a Nickel-Carbon Bond. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 109-120.
- [60] J. Heinze. Cyclovoltammetrie die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [61] D. Henschler. Toxizität chlororganischer Verbindungen: Einfluß der Einführung von Chlor in organische Moleküle. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1997-2012.
- [62] M. L. Hitchman, R. A. Spackman, N. C. Ross und C. Agra. Disposal Methods for Chlorinated Aromatic Waste. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 423-430.
- [63] E. Ibuki, S. Ozasa, Y. Fujioka und H. Mizutani. Preparation and Conformational Properties of Several 1,8-Diarylnaphthalenes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 845-851.
- [64] E. Jakobsson und L. Asplund. Polychlorinated Naphthalenes (PCNs). In *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3 Part K. New Types of Persistent Halogenated Compounds* (Hrsg. J Paasivirta), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2000**, Kap. 5.

- [65] E. Jakobsson, L. Eriksson und Å. Bergman. Synthesis and Crystallography of 1,2,3,4,6,7-Hexachloronaphthalene and 1,2,3,5,6,7-Hexachloronaphthalene. *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 527-532.
- [66] T. Jan, D. Floner und C. Moinet. Indirect Electrolysis of *o*-substituted nitrobenzenes for N-heterocycles synthesis. Vorgetragen beim 20th Sandbjerg Meeting 1997 on Organic Electrochemistry, Sandbjerg, Dänemark, **1997**.
- [67] D. O. Jang. Hypophosphorous Acid Mediated Dehalogenation in Water. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5367-5368.
- [68] W. Jedral, S. G. Merica und N. J. Bunce. Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 108-110.
- [69] T. Junk und W. J. Catallo. Hydrogen isotop exchange reactions involving C-H (D, T). *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 401-406.
- [70] K. Kannan, T. Imagawa, A. L. Blankenship und J. P. Giesy. Isomer-Specific Analysis and Toxic Evaluation of Polychlorinated Naphthalenes in Soil, Sediment, and Biota Collected near the Site of a Former Chlor-Alkali Plant. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2507-2514.
- [71] H. Knorre, M. Langer und G. Pohl. A Process for Regenerating Spent Lubricating Oils. Degussa AG, Patent DE 2813200C2, **1979**.
- [72] O. Kranz. Untersuchungen zur elektrochemischen Enthaloogenierung von chlorierten Phenolethern und Phenolen. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1996**.
- [73] O. Kranz. Elektroreduktion chlorierter Aromaten und Dipropylether in protischen Lösungsmitteln. *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [74] S. M. Kulikov, V. P. Plekhanov, A. I. Tsyganok, C. Schlimm und E. Heitz. Electrochemical Reductive Dechlorination of Chlororganic Compounds on Carbon Cloth and Metal-modified Carbon Cloth Cathodes. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 527-531.
- [75] D. Kyriakon, *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1994**.
- [76] L. Lassoová, H. K. Lee und T. S. A. Hor. Catalytic Dehalogenation of Highly Chlorinated Benzenes and Aroclors Using PdCl₂(dppf) and NaBH₄: Efficiency, Selectivity, and Base Support. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3538-3543.
- [77] G. Laule und R. Hawk. Oxidation of 4,4'-Dichlorobiphenyl at a Ruthenium Dioxide Anode. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *213*, 329-332.

- [78] P. B. Lawin, A. C. Hutson und E. Kariv-Miller. Reduction of Organic Compounds at Lead Cathodes and Mediation by Dimethylpyrrolidinium Ion. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 526-529.
- [79] M. Lemmrich. Enthlogenierung von chlorierten Aromaten durch Elektroreduktion in Methanol. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1989**.
- [80] D. Lenoir. Umweltchemie. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46*, 323-328.
- [81] D. Lenoir und J. O. Metzger. Umweltchemie 1998. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 291-294.
- [82] H. Li, S. Liao und Y. Xu. Catalytic Hydrogenolysis of Aromatic Halides with Sodium Hydride of Nanometric Size. *Chem. Lett.* **1996**, 1059-1060.
- [83] H. Li, S. Liao, Y. Xu und D. Yu. Highly Active Polymer-Supported Palladium-Cobalt Catalysts for the Hydrodechlorination of Organic Chlorides. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 829-836.
- [84] Y. Liu und J. Schwartz. Titanium Catalyzed Reduction of Aromatic Halides by Sodium Borohydride. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4471-4482.
- [85] M. H. Mach und J. F. Bunnett. Participation of Oligochlorobenzenes in the Base-Catalyzed Halogen Dance. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4660-4666.
- [86] C. A. Marques, M. Selva und P. Tundo. Facile Hydrodehalogenation with Hydrogen and Pd/C Catalyst under Multiphase Conditions. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5256-5260.
- [87] Merck. Chemikalien, Reagenzien. Darmstadt, **1999**.
- [88] S. G. Merica, C. E. Banceu, W. Jędral, J. Lipkowski und N. J. Bunce. Electroreduction of Hexachlorobenzene in Micellar Aqueous Solution of Triton-SP 175. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1509-1514.
- [89] S. G. Merica, N. J. Bunce, W. Jędral und J. Lipkowski. Electroreduction of hexachlorobenzene in protic solvent at Hg cathodes. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 645-651.
- [90] G. Meyer, M. Troupel, J. F. Fauvarque und J. Périchon. Synthèse de biaryles dissymétriques par électroréduction d'halogénures aromatiques catalysée par de complexes du nickel associé à la 2,2'-bipyridine. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 137-142.
- [91] F. M'Halla, J. Pinson und J. M. Savéant. The Solvent as H-Atom Donor in Organic Electrochemical Reactions. Reduction of Aromatic Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4120-4127.

- [92] S. A. Mil'tsov, V. S. Karavan, V. A. Nikiforov, V. G. Tribulovich und V. V. Varentsov. Selective Reduction of Polychlorinated Naphthalenes with Zinc. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *37*, 698-702.
- [93] Y. Miura, H. Oka, E. Yamano und M. Morita. Convenient Deuteration of Bromo Aromatic Compounds by Reductive Debromination with Sodium Amalgam in CH₃OD. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1188-1190.
- [94] M. S. Mubarak und D. G. Peters. Electrochemical reduction of di-, tri-, and tetrahalobenzenes at carbon cathodes in dimethylformamide. Evidence for a halogen dance during the electrolysis of 1,2,4,5-tetrabromobenzene. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *435*, 47-53.
- [95] M. Nakamura, K. Sawasaki, Y. Okamoto und S. Takamuku. Photolyses of Derivatives of Naphthyl and Anthryl Phosphates and Methylphosphonates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3189-3197.
- [96] K. Naumann. Influence of Chlorine Substituents on Biological Activity of Chemicals. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 417-435.
- [97] D. Nünnecke. Enthalogenierungsreaktionen am 4,4,8,8-Tetrachlordispiro[2.1.2.1]octan. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1996**.
- [98] D. Nünnecke und J. Voss. Electroreduction of Organic Compounds, 32. Electrodehalogenation of Chloroarenes in Methanol Mediated by Nickel Complexes. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 824-829.
- [99] D. Nünnecke, J. Voss und G. Adiwidjaja. Electroreduction of Organic Compounds, 30. Cathodic Formation of 4,4,8-Trichlorodispiro[2.1.2.1]octane from 4,4,8,8-Tetrachlorodispiro[2.1.2.1]octane. *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 259-262.
- [100] S. Olivero, J. C. Clinet und E. Duñach. Electrochemical Intramolecular Reductive Cyclisation Catalysed by Electrogenerated Ni(cyclam)²⁺. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4429-4432.
- [101] S. Olivero und E. Duñach. Selectivity in the Tandem Cyclization Carboxylation Reaction of Unsaturated Haloaryl Ethers Catalyzed by Electrogenerated Nickel Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1885-1891.
- [102] S. Olivero und E. Duñach. Nickel-catalysed Electrochemical Reductive Deprotection of Allyl Ethers. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *24*, 2497-2498.
- [103] S. Olivero und E. Duñach. Ligand Controlled Carbon-Carbon Bond Formation versus Carbon-Oxygen Bond Cleavage in the Nickel-Catalyzed Electrochemical Reduction of Allyl o-Halophenyl Ethers. *Synlett* **1994**, 531-533.

- [104] S. Olivero und E. Duñach. Nickel-Catalysed Cleavage of Propargyl Compounds. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6193-6196.
- [105] S. Olivero, J.-P. Rolland und E. Duñach. Electrochemical Studies of Ni(cyclam)²⁺-Catalyzed Annulation Reactions. *Organometallics* **1998**, 17, 3747-3753.
- [106] K. Osternack. Darstellung sterisch anspruchsvoller Biphenylderivate via Nickel(II)-Katalyse und EPR-spektroskopische Untersuchung der Radikalanionen von 3-(Oligophenyl)but-2-ensäureethylestern. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.
- [107] S. Ozaki, I. Horiguchi, H. Matsushita und H. Ohmori. Cyclization of Vinyl and Aryl Radicals Generated by a Nickel(II) Complex Catalysed Electroreduction. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 725-728.
- [108] S. Ozaki, E. Matsui und H. Ohmori. Stereoselective Radical Addition to α -Methylenebutyrolactones by Indirect Electroreduction Catalyzed by a Nickel(II) Complex. *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, 45, 198-201.
- [109] S. Ozaki, H. Matsushita, M. Emoto und H. Ohmori. Indirect Electroreductive Cyclization of *N*-Allyl and *N*-Propargylamides Using a Nickel(II) Complex as an Electron-Transfer Catalyst: Selective Formation of Halogenated and Non-halogenated Pyrrolidinones. *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, 43, 32-36.
- [110] S. Ozaki, H. Matsushita und H. Ohmori. Indirect Electroreductive Radical Cyclization of Halogeno Ethers Using Nickel(II) Complexes as Electron-transfer Catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1120-1122.
- [111] S. Ozaki, H. Matsushita und H. Ohmori. Indirect Electroreductive Cyclisation of *N*-Allylic and *N*-Propargylbromo Amides and *o*-Bromoacryloylanilides using Nickel(II) Complexes as Electron-transfer Catalysts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2339-2344.
- [112] S. Ozaki, H. Matsushita und H. Ohmori. Indirect Electroreductive Coupling of Alkyl Radicals to Activated Olefins using a Nickel(II) Complex as an Electron-transfer Catalyst. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 649-651.
- [113] S. Ozaki, S. Mitoh und H. Ohmori. Indirect Electroreductive Sequential Radical Reaction Catalyzed by a Ni(II) Complex. One-Step Preparation of Functionalized (Methylene)cyclopentanes. *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, 43, 1435-1440.
- [114] S. Ozaki, S. Mitoh und H. Ohmori. Radical Cycloaddition by Nickel(II) Complex-Catalyzed Electroreduction. A Method for Preparation of Pyrrolopyridine and Pyrrolopyrrole Derivatives. *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, 44, 2020-2024.
- [115] S. Ozaki, T. Nakanishi, M. Sugiyama, C. Miyamoto und H. Ohmori. Electroreductive Synthesis of Bicyclic Ketones Mediated by Cobalt or Nickel Complexes. *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, 39, 31-35.

- [116] S. Ozaki, Y. Urano und H. Ohmori. A nickel(II) complex catalyzed electroreductive cyclization of allyloxy radicals *via* 1,5-hydrogen shift. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2153-2158.
- [117] D. G. Peters. Halogenated Organic Compounds. In *Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide* (Hrsg. H. Lund und M. M. Baizer), 3. Aufl., Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, **1991**, Kap. 7.
- [118] D. Petersen. Elektroreduktive Enthalogenerung von chlorierten Benzolen in protischen Lösungsmitteln. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1988**.
- [119] D. Petersen, M. Lemmrich, M. Altrogge und J. Voss. Elektroreduktion organischer Verbindungen, XV. Elektrochemische Enthalogenerung von chlorierten Benzolen und Biphenylen in Methanol. *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1105-1107.
- [120] Y. Rollin, M. Troupel, D. G. Tuck und J. Périchon. The Coupling of Organic Groups by the Electrochemical Reduction of Organic Halides: Catalysis by 2,2'-Bipyridinenickel Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 131-137.
- [121] M. Schneider, L. Stieglitz, R. Will und G. Zwick. Formation of Polychlorinated Naphthalenes on Fly Ash. *Chemosphere* **1998**, *37*, 2055-2070.
- [122] C. S. Schoepfle. The Nitration of 1,1'-Binaphthyl. *J. Amer. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1566-1571.
- [123] G. Schreiner, T. Wiedmann, H. Schimmel und K. Ballschmiter. Influence of the Substitution Pattern on the Microbial Degradation of Mono- to Tetrachlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Chemosphere* **1997**, *34*, 1315-1331.
- [124] D. Schrenk und P. Fürst. WHO setzt Werte für die tolerierbare tägliche Aufnahme an Dioxin neu fest. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 313-316.
- [125] J. W. Sease und R. C. Reed. Catalytic Electrochemical Reduction of the Carbon-Chlorine Bond. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 393-396.
- [126] T. Shono. Electroorganic Chemistry in Organic Synthesis. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 811-850.
- [127] S. Sibille, J. C. Folest, J. Coulombeix, M. Troupel, J. F. Fauvarque und J. Périchon. Electrochemistry of Nickel Complexes. Part 3. Electrochemical Reduction of Organic Halides in Tetrahydrofuran or Ethanol Catalysed by Tributylphosphine Complexes of Zerovalent Nickel. *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 268-269.
- [128] S. Sibille, M. Troupel, J. F. Fauvarque und J. Périchon. Electrochemistry of Nickel Complexes. Part 3. Electroreduction of Triphenylphosphine- or 1,2-Bisdiphenylphosphinoethane-nickel(II) Complexes in Ethanol. Reaction of Zerovalent Complexes with Halogenobenzenes. *J. Chem. Res.* **1980**, (S) 147, (M) 2201-2218.

- [129] J. Simonet. Electrogenerated Reagents. In *Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide*. (Hrsg. H. Lund und M. M. Baizer), 3. Aufl., Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, **1991**, Kap. 29.
- [130] J. Simonet und G. LeGuillanton. Les électrolyses indirectes et les transferts monoélectronique en solution. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 180-194.
- [131] E. Steckhan. Indirekte elektro-organische Synthesen ein modernes Kapitel der organischen Elektrochemie. *Angew. Chem.* **1986**, 98, 681-699.
- [132] E. Steckhan. Organic Syntheses with Electrochemically Regenerable Redox Systems. *Top. Curr. Chem.* **1987**, 142, 1-70.
- [133] M. Stiles. Nickel Complexes as Soluble Catalysts for Reductive Dehalogenation of Aromatic Halides. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5381-5385.
- [134] S.-M. H. Tabaei, C. U. Pittman Jr. und K. T. Mead. Dehalogenation of Organic Compounds. 3. Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls, 4-Chlorobiphenyl, and Chloro-*p*-xylene with Alkoxyborohydrides. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6669-6671.
- [135] P. Tascetta und E. Duñach. Novel Electrochemical Reactivity of Ni(cyclam)Br₂: Catalytic Carbon Dioxide Incorporation into Epoxides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 43-44.
- [136] S. Torii. The New Role of Electroreductive Mediators in Electroorganic Synthesis. *Synthesis* **1986**, 873-886.
- [137] M. Troupel, Y. Rollin, C. Chevrot, F. Pfluger und J. F. Fauvarque. Electrochemistry of Nickel Complexes. Part 1. Influence of Chloride Acceptor-Donor Strength of Solutions in Tetrahydrofuran or 1,2-Dimethoxyethane on Electrochemical Properties of Dichlorobis(triphenylphosphinenickel(II)) Complexes. *J. Chem. Res.* **1979**, (S) 50-51, (M) 601-624.
- [138] M. Troupel, Y. Rollin, J. Périchon und J. F. Fauvarque. Electrosynthesis of Aryl-carboxylates from Aryl-Halides and Carbon Dioxide Catalysed by Organo Nickel Complexes. *J. Nouv. Chim.* **1981**, 5, 621-625.
- [139] M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. F. Fauvarque und J. Périchon. Electrochemistry of Nickel Complexes. Part 2. Reduction of Triphenylphosphinenickel(II) Complexes in Tetrahydrofuran; Reactions of Zerovalent Nickel with Halogenobenzenes. *J. Chem. Res.* **1980**, (S) 24-25, (M) 173-191.
- [140] M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. F. Fauvarque und J. Périchon. Electrochemistry of Nickel Complexes. Part 4. Electrosynthesis of Biaryls Catalysed by a Nickel-Phosphine Complex. *J. Chem. Res.* (S) **1980**, 26-27.

- [141] M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. Périchon und J. F. Fauvarque. Catalyse par des complexes σ -aryl-nickel de l'électroreduction en biaryls des halogénures aromatiques. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 435-446.
- [142] A. Tsyganok, K. Otsuka, I. Yamanaka, V. Plekhanov und S. Kulikov. Selective Electrochemical Dehalogenation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in MeCN at Room Temperature. *Chem. Lett.* **1996**, 261-262.
- [143] A. I. Tsyganok, I. Yamanaka und K. Otsuka. Electrocatalytic Dehalogenation of Chloroaromatics on Palladium-loaded Carbon Felt Cathode in Aqueous Medium. *Chem. Lett.* **1998**, 303-304.
- [144] M. Uchino, K. Asagi, A. Yamamoto und S. Ikeda. Preparation and Properties of Aryl(dipyridyl)nickel Halide Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 84, 93-103.
- [145] J. Utley. Applications of Electrochemistry to Organic Synthesis. *Chemistry & Industry* **1994**, 215-219.
- [146] J. Utley. Trends in organic electrosynthesis. *J. Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 157-167.
- [147] VDI. Dioxin — Eine technische analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung. *VDI-Berichte* **1987**, 636.
- [148] J. Voss, M. Altrogge, D. Golinske, O. Kranz, D. Nünnecke, D. Petersen und E. Waller. Degradation of Chlorinated Arenes by Electroreduction. In: *Treatment of Contaminated Soils* (Hrsg. R. Stegmann), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2000**, im Druck.
- [149] J. Voss, M. Altrogge, H. Wilkes und W. Francke. Electroreduction of Organic Compounds, XVIII. Electrochemical Dehalogenation of chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins in Methanol. *Z. Naturforsch.* **1990**, 46b, 400-402.
- [150] J. Voss, D. Golinske, O. Kranz und D. Nünnecke. Direkte und indirekte Elektroreduktion chlorierter Dibenzofurane und Dibenzodioxine. In: *GDCh-Monographien, Bd. 14, Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese. Von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung* (Hrsg. J. Russow, G. Sandstedt und R. Staab), Frankfurt am Main, **1998**, 223-229.
- [151] J. Voß, D. Petersen, M. Lemmrich und M. Altrogge. Chlorabspaltung aus Aromaten Wertprodukte aus Problemstoffen. *Chemische Industrie* **1990**, 9, 17.
- [152] J. Voss, E. Waller und P. Kränke. Elektroreduktion of Organic Compounds, 31. Electroreduction of 2- and 3-Chlorodibenzofuran in Deuterated Methanol. *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 430-436.

- [153] Y. Wada, H. Yin, T. Kitamura und S. Yanagida. Photoreductive dechlorination of chlorinated benzene derivatives catalyzed by ZnS nanocrystallites. *Chem. Commun.* **1998**, 2683-2684.
- [154] M. Wahren, P. Kränke, M. Möder, S. Rummel und E. Winkler. Hydrogen Isotope Effects in Electrochemical Reductions of Organic Chloro Compounds. *Isotopes Environ. Health Stud.* **1999**, 35, 2683-2684.
- [155] E. Waller. Elektrochemische Enthlogenierung polychlorierter Naphthaline sowie Elektroreduktion monochlorierter Dibenzofurane. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1997**.
- [156] F. W. Wassmundt und R. P. Pedemonte. An Improved Synthesis of Dibenzofurans by a Free-Radical Cyclization. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4991-4994.
- [157] E. Weise, H. Friege, K. O. Henseling und C. M. van Embden. Wie die Chemie „grün“ wurde. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47, 914-917.
- [158] J. Wellmann und E. Steckhan. Reductive Coupling of Benzylic and Allylic Halides with Catalytic Amounts of Chromium(II) Reagent Using an Electrochemical Regeneration Procedure. *Synthesis* **1978**, 901-902.
- [159] H. Wendt. Electrocatalysis in Organic Electrochemistry. *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 1513-1525.
- [160] H. A. Wilkes. Untersuchungen zur Aufklärung von Stoffwechselwegen beim mikrobiellen Abbau von Diarylethern. *Dissertation*, Universität Hamburg, **1993**.
- [161] H. Wilkes, R.-M. Wittich, K. N. Timmis, P. Fortnagel und W. Francke. Degradation of Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-*p*-Dioxins by *Sphingomonas* sp. Strain RW1. *Appl. Environ. Microbiol.* **1996**, 62, 367-371.
- [162] R. Wolf und E. Steckhan. Indirect Electrochemical Reduction of *gem*-Dibromocyclopropanes by Electrogenerated Chromium(II), Comparison with Chemically Generated Chromium(II) and Direct Cathodic Reduction. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 130, 367-372.
- [163] C. Yang und C. U. Pittman, Jr. Dechlorination of Pentachlorophenol and 1,2,4-Trichlorobenzene Using NaBH₄ and NaBH₄/LiCl at 125-315°C in Glyme Solvents. *Synth. Commun.* **1998**, 28, 517-525.
- [164] N. M. Yoon, J. Choi und H. J. Lee. Facile Reduction of Aryl Halides with Borohydride Exchange Resin-Nickel Acetate. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, 14, 543-545.
- [165] L. N. Zanaveskin und V. A. Aver'yanov. Polychlorobiphenyls: problem of the pollution of the environment and technological neutralisation methods. *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 713-724.

- [166] Y. Zhang, S. Liao, Y. Xu, D. Yu und Q. Shen. Reductive Dehalogenation of Aryl Halides by the Nanometric Sodium Hydride Using Lanthanide Chloride as Catalyst. *Synth. Commun.* **1997**, 27, 4327-4334.

Publikationen

D. Nünnecke und J. Voss. Electroreduction of Organic Compounds, 32. Electrodehalogenation of Chloroarenes in Methanol Mediated by Nickel Complexes. *Acta Chem. Scand.* **1999**, 53, 824-829.

D. Nünnecke, J. Voss und G. Adiwidjaja. Electroreduction of Organic Compounds, 30. Cathodic Formation of 4,4,8-Trichlorodispiro[2.1.2.1]octane from 4,4,8,8-Tetrachlorodispiro[2.1.2.1]octane. *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 259-262.

J. Voss, M. Altrogge, D. Golinske, O. Kranz, D. Nünnecke, D. Petersen und E. Waller. Degradation of Chlorinated Arenes by Electroreduction. In: *Treatment of Contaminated Soils* (Hrsg. R. Stegmann), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2000**, im Druck.

J. Voss, D. Golinske, O. Kranz und D. Nünnecke. Direkte und indirekte Elektroreduktion chlorierter Dibenzofurane und Dibenzodioxine. In: *GDCh-Monographien, Bd. 14, Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese. Von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung* (Hrsg. J. Russow, G. Sandstede und R. Staab), Frankfurt am Main, **1998**, 223-229.

Danksagung

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. J. Voß möchte ich danken für das gute Arbeitsklima im fünften Stock und die ständige Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Thomas Behrens, der auch so freundlich war, dieses Manuskript durchzusehen. Erfolgreich haben wir über viele Jahre die kulinarischen Alternativen zur Mensa ausfindig gemacht.

Olaf Kranz danke ich für seine Diskussionsbereitschaft und Dirk Golinske danke ich für seine Kooperation bei den indirekten Carboxylierungsreaktionen.

Dirk Otzen danke ich für interessante Diskussionen abseits der Chemie.

Jörn Wirsching danke ich für das gemeinsame Bewältigen des Studiums.

Bei Herrn M. Didschun und Herrn M. Krasmann möchte ich mich ganz herzlich für das Anfertigen von präparativen Arbeiten bedanken.

Bei Herrn E. Waller möchte ich mich für das Überlassen einiger Präparate bedanken.

Bei Herrn Dr. V. Sinnwell, Frau I. Schult, Frau E. Juhas und Frau S. Weidner bedanke ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn M. Preusse und Frau A. Meiners danke ich für die Messung der Massenspektren.

Frau B. Alpers danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Bei meinen Eltern und Großeltern möchte ich mich für ihre Unterstützung bedanken.

Franka gilt mein Dank für ihre Unterstützung jeglicher Art.

Lebenslauf

P E R S Ö N L I C H E A N G A B E N

GEBURTSDATUM: 13. SEPTEMBER 1968
GEBURTSORT: HAMBURG
ELTERN: KLAUS NÜNNECKE
FREYA NÜNNECKE, GEB. THIEL
FAMILIENSTAND: LEDIG

S C H U L B I L D U N G

1975-1979 GRUNDSCHULE TURMWEG, HAMBURG
1979-1988 GYMNASIUM EPPENDORF, HAMBURG
3. JUNI 1988 ERWERB DER ALLGEMEINEN HOCHSCHULREIFE

W E H R D I E N S T

07.1988-09.1989 GRUNDWEHRDIENST IN ALBERSDORF

H O C H S C H U L A U S B I L D U N G

1. OKTOBER 1989 BEGINN DES CHEMIESTUDIUMS AN DER UNIVERSITÄT HAMBURG
16. APRIL 1992 DIPLOMVORPRÜFUNG FÜR STUDIERENDE DER CHEMIE
12.1995-06.1996 DIPLOMARBEIT
07.1996 BEGINN DER PROMOTION IN CHEMIE, UNIVERSITÄT HAMBURG
10.1999-09.2000 STIPENDIUM DER FREIEN UND HANSESTADT HAMBURG

B E R U F L I C H E S

04.1996-07.1996 STUDENTISCHE HILFSKRAFT AN DER UNIVERSITÄT HAMBURG
IM NEBENFACHPRAKTIKUM ORGANISCHE CHEMIE
08.1996-01.1998 WISSENSCHAFTLICHER MITARBEITER DER UNIVERSITÄT HAMBURG IM
RAHMEN DES FORSCHUNGSVORHABENS „BMBF FK7 0318896C“
02.1998-06.1999 WISSENSCHAFTLICHER MITARBEITER DER UNIVERSITÄT HAMBURG
IM RAHMEN DES FORSCHUNGSVORHABENS „SFB 188 TP D5“