

**Elektrochemische Enthalogenie-  
rung  
halogenierter Aromaten  
in Gegenwart verschiedener Elektrophile**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Dirk Golinske**

aus Hamburg

Hamburg 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Voß

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Wittko Francke

Tag der Disputation: 23. Januar 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1997 bis Juli 2001 im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Für die Überlassung des interessanten Themas, die zahlreichen Anregungen, sein stetes Interesse und die ständige Diskussionsbereitschaft bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. J. Voß.



*Meinen Eltern  
und  
lieben Frau  
Susanne*



# Inhaltsverzeichnis

|            |                                                                                                      |             |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>1</b>   | <b><u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u></b>                                                         | <b>1-1</b>  |
| <b>1.1</b> | <b>EINLEITUNG</b>                                                                                    | <b>1-1</b>  |
| <b>1.2</b> | <b>PROBLEMSTELLUNG</b>                                                                               | <b>1-5</b>  |
| <b>2</b>   | <b><u>ALLGEMEINE GRUNDLAGEN ZUR ELEKTROREDUKTION<br/>HALOGENIERTER AROMATISCHER VERBINDUNGEN</u></b> | <b>2-9</b>  |
| <b>2.1</b> | <b>HISTORISCHER ABRISß UND ERGEBNISSE FRÜHERER ARBEITEN</b>                                          | <b>2-9</b>  |
| <b>2.2</b> | <b>MECHANISTISCHE ÜBERLEGUNGEN</b>                                                                   | <b>2-11</b> |
| <b>2.3</b> | <b>DAS ELEKTROLYSESYSTEM</b>                                                                         | <b>2-14</b> |
| <b>2.4</b> | <b>DAS PRINZIP DER OPFERANODE</b>                                                                    | <b>2-16</b> |
| <b>2.5</b> | <b>DAS PRINZIP DER INDIREKTEN ELEKTROLYSE</b>                                                        | <b>2-18</b> |
| <b>3</b>   | <b><u>SYNTHESEN</u></b>                                                                              | <b>3-23</b> |
| <b>3.1</b> | <b>SYNTHESE DER AUSGANGS- UND REFERENZSUBSTANZEN</b>                                                 | <b>3-23</b> |
| 3.1.1      | SYNTHESE DER DIBENZOFURANE                                                                           | 3-23        |
| 3.1.2      | DARSTELLUNG DES 1-(1-NAPHTHYL)ETHANOLS                                                               | 3-25        |
| <b>3.2</b> | <b>SYNTHESE DES MEDIATORS</b>                                                                        | <b>3-26</b> |
| <b>4</b>   | <b><u>ELEKTROLYSEN</u></b>                                                                           | <b>4-27</b> |
| <b>4.1</b> | <b>ELEKTROLYSEN MIT CHLORIERTEN BENZOLEN</b>                                                         | <b>4-27</b> |
| 4.1.1      | ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON 1,2,4,5-TETRACHLORBENZOL                                                   | 4-27        |
| 4.1.2      | ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON HEXACHLORBENZOL                                                            | 4-29        |
| 4.1.3      | ELEKTROFORMYLIERUNG VON HEXACHLORBENZOL                                                              | 4-29        |
| <b>4.2</b> | <b>ELEKTROCARBOXYLIERUNG DER DIBENZOFURANE UND DIOXINE</b>                                           | <b>4-32</b> |
| 4.2.1      | ELEKTROCARBOXYLIERUNG DER MONOHALOGENIERTEN DIBENZOFURANE                                            | 4-33        |
| 4.2.2      | ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON 1,3-DICHLORDIBENZOFURAN                                                    | 4-42        |
| 4.2.3      | ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON 2-CHLORDIBENZO-1,4-DIOXIN                                                  | 4-44        |
| 4.2.4      | INDIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNG VERSCHIEDENER DIBENZOFURANE                                          | 4-45        |
| <b>4.3</b> | <b>ELEKTROCARBOXYLIERUNG DER NAPHTHALINE</b>                                                         | <b>4-51</b> |
| 4.3.1      | ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON 1-CHLORNAPHTHALIN                                                          | 4-52        |
| 4.3.2      | INDIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNG VERSCHIEDENER NAPHTHALINE                                            | 4-54        |
| <b>4.4</b> | <b>ELEKTROHYDROXYETHYLIERUNG DER 1-HALOGENNAPHTHALINE MIT<br/>ACETALDEHYD</b>                        | <b>4-55</b> |
| <b>5</b>   | <b><u>SEMIEMPIRISCHE UND DICHTEFUNKTIONALE<br/>REAKTIONSPFADBERECHNUNGEN</u></b>                     | <b>5-59</b> |
| <b>5.1</b> | <b>BERECHNUNGEN ZU DEN CHLORIERTEN DIBENZOFURANEN</b>                                                | <b>5-62</b> |
| <b>5.2</b> | <b>BERECHNUNGEN ZU DEN CHLORIERTEN BENZOLEN</b>                                                      | <b>5-70</b> |
| <b>6</b>   | <b><u>AUSBLICK</u></b>                                                                               | <b>6-75</b> |

|                                                                                             |               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>7 ZUSAMMENFASSUNG</b>                                                                    | <b>7-79</b>   |
| <b>8 SUMMARY</b>                                                                            | <b>8-83</b>   |
| <b>9 EXPERIMENTELLER TEIL</b>                                                               | <b>9-87</b>   |
| <b>9.1 VERWENDETE GERÄTE UND CHEMIKALIEN</b>                                                | <b>9-87</b>   |
| <b>9.2 SYNTHESEN</b>                                                                        | <b>9-89</b>   |
| 9.2.1 DARSTELLUNG DER HALOGENIERTEN DIBENZOFURANE                                           | 9-89          |
| 9.2.2 DARSTELLUNG VON 1-(1-NAPHTHYL)ETHANOL                                                 | 9-101         |
| 9.2.3 DARSTELLUNG DES MEDIATORS                                                             | 9-101         |
| 9.2.4 DARSTELLUNG VON DIAZOMETHAN                                                           | 9-102         |
| <b>9.3 PRODUKTANALYTIK</b>                                                                  | <b>9-103</b>  |
| 9.3.1 GC-ANALYTIK                                                                           | 9-103         |
| 9.3.2 DERIVATISIERUNG DER CARBONSÄUREN                                                      | 9-105         |
| <b>9.4 ELEKTROLYSEN</b>                                                                     | <b>9-105</b>  |
| 9.4.1 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT DER DIREKTEN ELEKTROCARBOXYLIERUNGEN                     | 9-105         |
| 9.4.2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT DER INDIREKTEN ELEKTROCARBOXYLIERUNGEN                   | 9-106         |
| 9.4.3 ELEKTROFORMYLIERUNG VON HEXACHLORBENZOL                                               | 9-108         |
| 9.4.4 DIREKTE ELECTROCARBOXYLIERUNGEN CHLORierter BENZOLE                                   | 9-109         |
| 9.4.5 DIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNGEN DER CHLORIERTEN DIBENZOFURANE UND DIOXINE             | 9-112         |
| 9.4.6 DIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON DIBENZOFURAN                                        | 9-123         |
| 9.4.7 DIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNGEN MIT 1-CHLORNAPHTHALIN                                 | 9-124         |
| 9.4.8 DIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON NAPHTHALIN                                          | 9-125         |
| 9.4.9 INDIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNGEN DER CHLORIERTEN DIBENZOFURANE                       | 9-126         |
| 9.4.10 INDIREKTE ELEKTROCARBOXYLIERUNG VON 1-CHLORNAPHTHALIN                                | 9-130         |
| 9.4.11 ELEKTROHYDROXYETHYLIERUNG DER 1-HALOGENNAPHTHALINE MIT ACETALDEHYD                   | 9-131         |
| <b>9.5 GEFAHRENABSCHÄTZUNG</b>                                                              | <b>9-133</b>  |
| <b>10 RÖNTGENSTRUKTURDATEN</b>                                                              | <b>10-137</b> |
| <b>10.1 DIBENZOFURAN-4-CARBONSÄUREMETHYLESTER</b>                                           | <b>10-137</b> |
| <b>10.2 DIBENZOFURAN-1,4-DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER</b>                                     | <b>10-138</b> |
| <b>10.3 1,2,3,4-TETRAHYDRO-3,4-METHANODIBENZOFURAN-TRANS-1,4-DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER</b> | <b>10-138</b> |
| <b>10.4 3-CHLORDIBENZOFURAN-1-CARBONSÄUREMETHYLESTER</b>                                    | <b>10-139</b> |
| <b>11 LITERATURVERZEICHNIS</b>                                                              | <b>11-141</b> |
| <b>12 ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>                                                             | <b>12-153</b> |
| <b>13 VERZEICHNIS DER VERBINDUNGSNAMEN</b>                                                  | <b>13-155</b> |

## Verwendete Abkürzungen

|       |                                                     |
|-------|-----------------------------------------------------|
| Abb.  | Abbildung                                           |
| abs.  | absolut                                             |
| AcOH  | Essigsäure                                          |
| DC    | Dünnschichtchromatographie                          |
| DEPT  | Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer |
| DFT   | Dichtefunktionaltheorie                             |
| DMF   | N,N-Dimethylformamid                                |
| E     | Potential                                           |
| F     | Faradaykonstante (96485 As/mol)                     |
| FID   | Flammenionisationsdetektor                          |
| GC    | Gaschromatographie                                  |
| GC/MS | Gaschromatographie mit gekoppeltem Massenspektrum   |
| GLM   | Gesamtladungsmenge                                  |
| HMDE  | Hanging Mercury Drop Electrode                      |
| IR    | Infrarot                                            |
| IS    | Interner Standard                                   |
| MS    | Massenspektrum                                      |
| n     | Anzahl der übertragenen Elektronen                  |
| n. b. | nicht bestimmt                                      |
| n. n. | nicht nachweisbar                                   |
| NMR   | Nuclear Magnetic Resonance                          |
| PCDD  | Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine           |
| PCDF  | Polychlorierte Dibenzofurane                        |
| PCB   | Polychlorierte Biphenyle                            |
| PCN   | Polychlorierte Naphthaline                          |
| PCP   | Pentachlorphenol                                    |
| RT    | Raumtemperatur                                      |
| SCE   | Standard Calomel Elektrode                          |
| Tab.  | Tabelle                                             |
| TBAB  | Tetrabutylammoniumbromid                            |
| TBATB | Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat                  |
| TCDD  | 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin         |
| TEAB  | Tetraethylammoniumbromid                            |
| TMB   | 1,2,4,5-Tetramethylbenzol                           |
| vs.   | versus                                              |



# 1 Einleitung und Problemstellung

## 1.1 Einleitung

*Chlororganische  
Verbindungen  
als Xenobiotika*

Obwohl mittlerweile unbestritten ist, daß auch die Natur sich des Elementes Chlor bedient (bis 1995 waren mehr als 1500 chlorhaltige Naturstoffe bekannt) [46][80], ist es doch erst der Mensch gewesen, der in großem Umfang chlororganische Verbindungen synthetisierte und in die Umwelt trug. Die Herstellung und Verwendung chlororganischer Verbindungen begann im großen Umfang in den 30er Jahren des vorherigen Jahrhunderts. So ist es ausschließlich anthropogenen Gründen zuzuschreiben, daß chlorhaltige Xenobiotika wie beispielsweise PCB, PCN bzw. PCDD und PCDF praktisch ubiquitär weltweit nachweisbar sind.

|                                    |                                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PCN</b> <sup>[57][60][89]</sup> | Trafoöl, Kondensatorflüssigkeit, Motoröladditiv, Holzkonservierung, Kabelummantelung, Fungizide, Pestizide, Flammenschutzmittel                                                    |
| <b>PCB</b> <sup>[125]</sup>        | Flammenschutzmittel, Hydrauliköl, Trafoöl, Kondensatorflüssigkeit, Kühlmittel, Klebstoff, Schmieröl, Verwendung bei der Produktion von Farben, Plastik und Ummantelungsmaterialien |
| <b>PCP</b> <sup>[34]</sup>         | Holzschutz und –konservierung                                                                                                                                                      |
| <b>DDT</b> <sup>[53]</sup>         | Insektizid                                                                                                                                                                         |

**Tabelle 1**

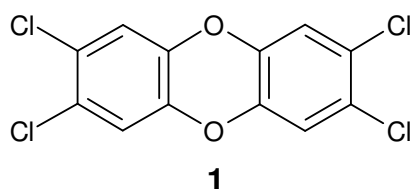
*Verwendung verschiedener halogener Substanzklassen*

Ohne Frage haben chlororganische Verbindungen unser tägliches Leben bereichert und sind heutzutage kaum noch wegzudenken. Eine Reihe wichtiger Eigenschaften machen sie

für die Industrie besonders interessant. So ist an erster Stelle ihre enorme Hitzebeständigkeit von Bedeutung. Daneben sind noch ihre elektrische Isolatorfähigkeit, ihre Beständigkeit gegen Säuren und Basen, ihre flammenhemmende Wirkung sowie ihre fungiziden, bakteriziden, herbiziden, mollusciziden, algiziden und insektiziden Eigenschaften zu nennen. Einige wichtige Substanzklassen sind beispielhaft in Tabelle 1 mitsamt ihrer Verwendung aufgeführt.

Lange Zeit war man sich allerdings nicht des Gefährdungspotentials dieser Substanzen für die Gesundheit und die Umwelt bewußt. Es wurde auch wissentlich und unwissentlich in Kauf genommen, daß hochtoxische Nebenprodukte bei der synthetischen Herstellung chlororganischer Verbindungen wie z. B. die PCDD bzw. PCDF entstanden und in die Umwelt getragen wurden. Ihre technische Herstellung und unkritische Anwendung führte letztendlich zu den heutigen Entsorgungsproblemen. In der Öffentlichkeit hat hierbei das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD) (**1**) als „Seveso-Gift“ eine besonders traurige Berühmtheit erlangt.

*PCDD und PCDF*



Die 1968 in Japan und 1979 in Taiwan durch kontaminiertes Reisöl verursachte Yusho-Krankheit, der massive Einsatz von „Agent Orange“ in Vietnam und die Freisetzung von TCDD in Seveso/Italien 1976 brachten die Gefährlichkeit dieser Verbindungsklassen in das Bewußtsein der breiten Öffentlichkeit<sup>[54][55]</sup>. Diese Kehrseite der Medaille stellt für nachfolgende Generationen eine große Herausforderung dar. Und so wurde, gestützt auf angepaßte gesetzliche Umweltrichtlinien, weltweit damit begonnen, dem

Umweltschutz mehr Beachtung zu schenken. Eine zukünftige Nutzung chlororganischer Verbindungen wird entscheidend davon abhängen, in wie weit es gelingt, diese Probleme zu lösen.

*Problematik der  
Vernichtung  
chlororganischer  
Xenobiotika*

Bei der Vernichtung chlororganischer Xenobiotika stößt man recht schnell bedingt durch ihre Eigenschaften auf große Probleme. Es sind bis heute eine Reihe sehr unterschiedlicher Verfahren entwickelt worden, um diese Verbindungen unschädlich zu machen. Diese verfolgen recht verschiedene Lösungsansätze und weisen alle sowohl Vor- als auch Nachteile auf. In verschiedenen Übersichtsartikel kann man sich einen Überblick über die verschiedenen Verfahren verschaffen<sup>[53][72][73][101][125]</sup>. Allein die Anzahl der dort aufgeführten Möglichkeiten macht deutlich, daß jeder Prozeß Besonderheiten aufweist, die ihn als universelle Methode ungeeignet erscheinen lassen. So besteht auch heute noch ein intensiver Forschungsbedarf, auch wenn die Problematik z.Zt. wieder etwas aus dem Bewußtsein der Öffentlichkeit verdrängt worden ist.

*Hochtemperatur-  
verbrennung*

Die mittlerweile verbreitetste Methode ist die kontrollierte Hochtemperaturverbrennung<sup>[108]</sup>. Sie stellt ein recht universelles Verfahren zur Entsorgung der Problemstoffe dar. Allerdings ist sie mit einem sehr hohen Energieaufwand verbunden. Daneben müssen die Abgase einer z.T. recht aufwendigen Reinigung unterzogen werden. Auch ist die Akzeptanz in der Öffentlichkeit nicht besonders hoch<sup>[30]</sup>.

*Hochdruck-  
hydrierung*

Daneben erlangten auch die Hochdruckhydrierung<sup>[56]</sup> und das Degussa-Verfahren<sup>[17][62]</sup> eine gewisse technische Bedeutung. Durch die reduktive Entfernung des Chlors gelangt man zum vergleichsweise ungiftigen Grundkörper der jeweiligen Substanzklasse.

Andere chemische und biologische Entsorgungsverfahren sind noch nicht zur technischen Reife gelangt. Allen gemeinsam ist das Prinzip, durch eine möglichst vollständige Enthalo-genierung zum Grundkörper zu gelangen. Anzuführen an dieser Stelle sind chemische Methoden, welche mit stark reduzierenden Reagenzien, z.B. Alkalimetallen<sup>[17][50][62]</sup> oder Natriumhydrid zumeist in Kombination mit Übergangsmetallkomplexen<sup>[58][67][74][75][76][77][79][99][100][123][124][126]</sup> eine völlige oder doch zumindest eine Teilenthalo-genierung bewirken.

*Chemische  
Entsorgungs-  
verfahren*

Weiter ergänzend anzuführen sind auch photochemische Verfahren<sup>[113]</sup>, bei denen die C-Cl-Bindung durch UV-Bestrahlung gespalten werden kann und sonochemische Verfahren<sup>[87][122]</sup>, bei denen durch Ultraschall in wässrigen Lösungen Hydroxid- bzw. Wasserstoff-Radikale erzeugt werden, welche dann mit den chlororganischen Verbindungen zu den entsprechenden Alkoholen bzw. Grundkörpern reagieren.

Bei den biologischen Methoden werden gezielt gezüchtete Bakterienstämme eingesetzt. Sie sind in der Lage, niederchlorierte Schadstoffe zu metabolisieren<sup>[7][39][90]</sup>, versagen allerdings bei den besonders problematischen hochchlorierten Aromaten, da diese einerseits toxisch für die Bakterien und andererseits einem oxidativen Abbau nicht zugänglich sind. Auch ist eine Übertragung von optimalen Nährmediumsbedingungen auf komplexe Bodenmatrices und Bioreaktoren nicht immer leicht zu bewerkstelligen.

*Biologische  
Entsorgungs-  
verfahren*

Die organische Elektrochemie hat bei der Enthalo-genierung von Schadstoffen eine ganze Reihe von Erfolgen vorzuweisen<sup>[16][25]</sup>. Grundsätzlich lassen sich zwei verschiedene Applikationen unterscheiden. Beide lassen sich als direkte Elektrolyse durchführen, bei der die Chlororganika direkt an der Elektrodenoberfläche reagieren oder als indirekte Elektrolyse, wobei ein Mediator die Elektronenübertragung der Redoxreaktion übernimmt. Neuer und von geringerer

*Verfahren der  
Organischen  
Elektrochemie*

Bedeutung sind die oxidativen Verfahren<sup>[59][68][93]</sup>. Länger bekannt ist die zweite Möglichkeit, die elektroreduktive Enthalogenie. Frühe Arbeiten auf diesem Gebiet haben allerdings vorwiegend mechanistische, kinetische bzw. präparative Untersuchungen in aprotischen Lösungsmitteln wie DMF oder Acetonitril zum Inhalt<sup>[38]</sup>.

*Elektroreduktive  
Enthalogenie  
in der Arbeits-  
gruppe von Prof.  
Dr. J. Voß*

Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Voß erforscht bereits seit fast 15 Jahren die Möglichkeiten der elektroreduktiven Enthalogenie von Organohalogenverbindungen. Es konnten sowohl aromatische Verbindungen wie chlorierte Benzole<sup>[85][86][109]</sup>, Biphenyle<sup>[1][71][86]</sup>, Naphthaline<sup>[114]</sup>, Dibenzo-*p*-dioxine<sup>[1][110]</sup>, Dibenzofurane<sup>[1][82][83][110][111]</sup>, Anisole<sup>[64]</sup>, Toluole und Phenole<sup>[65]</sup> einerseits, als auch aliphatische Verbindungen, wie die Insektizide Aldrin, Mirex<sup>[43][44]</sup> und Endosulfan<sup>[43][45]</sup> andererseits erfolgreich und größtenteils bis zum Grundkörper, enthalogениert werden. Das jüngste Projekt in dieser Reihe stellt die elektrochemische Carboxylierung aromatischer Halogenverbindungen dar<sup>[47][48]</sup>.

## **1.2 Problemstellung**

Alle bisherigen Arbeiten im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß auf dem Gebiet der organischen Elektrochemie beschäftigten sich mit der elektrochemischen Enthalogenie halogenorganischer Xenobiotika mit dem Ziel, diese zu entgiften und schließlich einer Entsorgung zuführen zu können. Die Elektrolysen erfolgten im Labormaßstab bei vorwiegend potentiostatischer Arbeitsweise in Methanol. Da im Hinblick auf das „Scale up“ die potentiostatische Arbeitsweise sich als unpraktisch erwiesen hat, wurden im Laufe der Zeit mehr und mehr auch galvanostatische Elektrolysen erprobt.

Als ein entscheidendes Problem bei der elektrochemischen Enthalogenisierung chloraromatischer Verbindungen in protischen Lösungsmitteln erwies sich zunehmend die partielle bzw. sogar vollständige Kernhydrierung bei chlorierten Naphthalin-, Biphenyl- und Dibenzofuran-Systemen. Diese hydrierten Spezies stellen in einzelnen Fällen sogar das Hauptprodukt der Reaktion.

*Problem der  
Kernhydrierung*

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die elektrochemische Carboxylierung als eine weitere elektroreduktive Enthalogenisierungsmethode halogenaromatischer Verbindungen erprobt werden. Ein Grundgedanke dieser Methodik war die Überlegung, durch die Einführung von Carboxyl-Gruppen eine signifikante Erhöhung der Bioverfügbarkeit der Enthalogenisierungsprodukte zu erreichen und damit letztendlich die biologischen Abbauraten zu erhöhen. Die Bildung kernhydrierter Produkte sollte dabei nach Möglichkeit vollständig vermieden werden, da diese Produkte auf die Bakterienstämme einer nachfolgenden Biomineralisation eine toxische Wirkung ausüben.

*Elektro-  
chemische  
Carboxylierung*

Zur Erhöhung der Selektivität sollte die Elektrocboxylierung unter Einsatz von Mediatoren auch als indirekte Elektrolyse getestet werden. Da bei der indirekten Elektrolyse die Reaktion bei deutlich geringeren Zellspannungen durchgeführt werden kann, sollte die Bildung kernhydrierter Produkte bei den konjugierten bzw. anellierten Aromaten vollständig unterdrückt werden können.

*Einsatz von  
Mediatoren*

Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit war der Einsatz weiterer erfolgversprechender Elektrophile bei der Elektroreduktion, um gegebenenfalls zu synthetisch interessanteren Produkten zu gelangen. Bei den bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrochemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß war die ausschließliche Zielsetzung die Entsorgung halogenhaltiger Xenobiotika. Die Organische

*Einsatz weiterer  
Elektrophile*

Elektrochemie hat in den letzten Jahren allerdings eine Reihe interessanter Synthesemethoden als Alternative zur konventionellen organischen Synthesechemie entwickelt. Dies ließ es durchaus als sinnvoll erscheinen, ausgewählte halogenierte Aromaten durch geeignete Elektrophile in interessante Synthesebausteine zu verwandeln und damit eine Art Stoffkreislauf zu schaffen.



## 2 Allgemeine Grundlagen zur Elektroreduktion halogenierter aromatischer Verbindungen

Das Gebiet der organischen Elektrochemie ist ein sehr umfangreiches Gebiet. Es erstreckt sich von der elektrochemischen Analytik<sup>[20]</sup> zur Untersuchung beispielsweise von Reaktionsabläufen und reaktiver Zwischenstufen bis hin zur elektrochemischen Synthese. Die Zielsetzungen und Arbeitstechniken der einzelnen veröffentlichten Arbeiten sind demzufolge ebenfalls sehr unterschiedlich. So ergeben sich wahlweise durch eine kathodische oder anodische Arbeitsweise eine Fülle synthetisch interessanter Reaktionen<sup>[66][106]</sup>. Beispielsweise sind neben Substitutionsreaktionen mit Elektrophilen und Nukleophilen auch C-C-Verknüpfungen oder sogar Cyclisierungsreaktionen mit Erfolg durchgeführt worden.

### 2.1 Historischer Abriss und Ergebnisse früherer Arbeiten

*Erste Erfolge  
elektroreduktiver  
Enthalogenie-  
rungen*

Erste Erfolge elektroreduktiver Enthalogenierungen liegen schon recht lange zurück. So gelang es M. Busch und W. Weber<sup>[27]</sup> bereits 1937 Brombenzol in Methanol erfolgreich an einer Bleikathode zu Benzol zu enthalogenieren.

1949 haben H. Brintzinger und E. Schneider<sup>[24]</sup> die Untersuchungen auf verschiedene monohalogenierte Benzole erweitert. Bei ihren Versuchen haben sie Iod-, Brom- und Chlorbenzol in Methanol an einer Bleikathode elektrolysiert. Sie stellten fest, daß sich Iod- bzw. Brombenzol bis zum Benzol enthalogenieren ließen, dagegen das Chlorbenzol nicht reagierte.

Umfassende systematische Untersuchungen aller chlorierten Benzole und der einkernig chlorierten Biphenyle unter elektroanalytischen und präparativen Aspekten wurden erstmals von S. O. Farwell, F. A. Beland und R. D. Geer 1975 vorgenommen<sup>[36][37]</sup>. Bei diesen Elektrolysen wurde in DMSO als aprotischem Lösungsmittel mit einem Quecksilber-Pool als Kathode gearbeitet. In beiden Fällen gelang eine vollständige Enthalogenie. Die Biphenyle wurden dabei teilweise hydriert. Das Hauptergebnis dieser Arbeiten bestand allerdings in der Aufklärung der bevorzugten Abbauege dieser mehrfach chlorierten Verbindungen. Diese Ergebnisse konnte Petersen<sup>[85][86]</sup> unter protischen Reaktionsbedingungen verifizieren.

Präparative Bedeutung bekam die organische Elektrochemie durch die Verwendung von Opferanoden. Durch diese Technik war es erstmals möglich, elektroorganische Synthesen in einer ungeteilten Elektrolysezelle ohne die Verwendung einer Membran durchzuführen. So ist es verschiedenen Arbeitsgruppen gelungen, eine ganze Reihe interessanter nukleophiler Substitutionsreaktionen in präparativem Maßstab an organischen Halogenverbindungen durchzuführen. Übersichten hierzu finden sich bei Arbeiten von Périchon et. al.<sup>[29][81]</sup>.

*Präparative  
Bedeutung der  
organischen  
Elektrochemie*

Die von Périchon et. al. vorwiegend an aliphatischen bzw. benzyliischen Organohalogenverbindungen untersuchte Elektrocarboxylierung konnte dann auch auf ausgewählte aromatische Benzole und Biphenyle<sup>[47]</sup> bzw. Dibenzofurane und Naphthaline<sup>[48]</sup> mit guten Resultaten übertragen werden. Inzwischen eröffnet die Verwendung geeigneter Mediatoren nicht nur bei der elektrochemischen Carboxylierung eine Vielzahl von interessanten Synthesereaktionen<sup>[84][102]</sup>. Vor allem C-C-Kupplungsreaktionen<sup>[32][33][35]</sup> stehen bei den Untersuchungen im Vordergrund.

## 2.2 Mechanistische Überlegungen

Bei der Betrachtung der mechanistischen Verhältnisse einer elektrochemischen Reduktion muß diese grundsätzlich in einen heterogenen und einen homogenen Reaktionsanteil getrennt werden. Diese lassen sich dann wiederum in mehrere Teilschritte zerlegen<sup>[12][42]</sup>.

Zunächst diffundiert das Substratmolekül zur Elektrodenoberfläche und wird dort adsorbtiv gebunden. Die Elektronenübertragung erfolgt dann auf die in der inneren Helmholtzschicht solvatisierten Substratmoleküle. Das gebildete Radikalanion kann sofort an der Elektrode oder, sofern es stabil ist, nach Desorption in Elektrodennähe weiterreagieren. Der letzte Teilschritt ist die Diffusion von der Elektrode weg in die Lösung.

### Elektrochemische Doppelschicht

In Abbildung 1 sind die Verhältnisse in der elektrochemischen Doppelschicht veranschaulicht. Im Diagramm ist das Potential  $\phi$  in Abhängigkeit vom Abstand  $x$  zur Elektrodenoberfläche aufgetragen. Man erkennt, daß die Potentialänderung im Bereich der Helmholtzschicht am größten ist. Die Dimensionen sind dabei stark abhängig vom Lösungsmittel-Leitsalz-System.

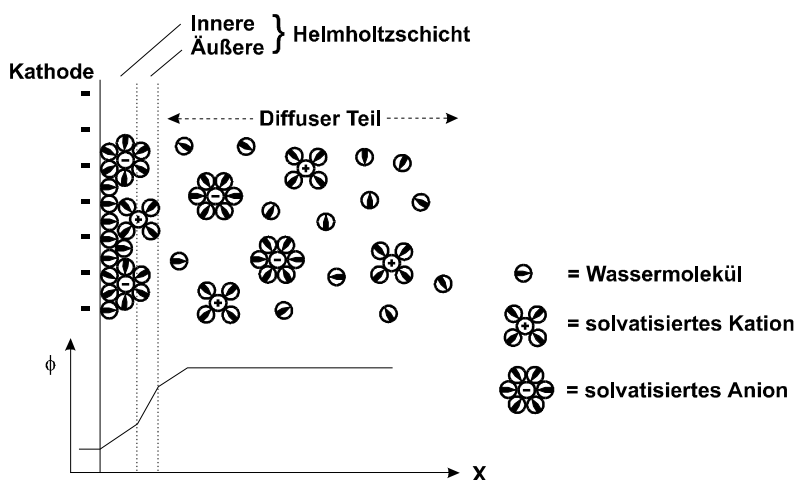


Abbildung 1

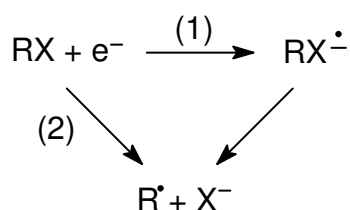
Modell zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht <sup>[12][42]</sup>

Bei der Elektronenübertragung von der Kathode auf das Substrat handelt es sich um einen quantenmechanischen Tunnelvorgang<sup>[12]</sup>. Das tunnelfähige Elektron wird aus dem Fermi-Niveau des Metalls in das LUMO der organischen Verbindung übertragen, was nur möglich ist, wenn das Fermi-Niveau und die LUMO-Energie auf gleicher Höhe liegen. Die Höhe des Fermi-Niveaus wird durch Anlegen einer äußeren Spannung an die Kathode erreicht. Durch Variation von Lösungsmittel und Leitsalz wird zudem die Lage der Molekülorbitale im Substratmolekül stark beeinflusst.

*Elektronenübertragung als quantenmechanischer Tunnelvorgang*

Während frühere Untersuchungen annahmen, daß die Übertragung des Elektrons direkt auf das Chloratom oder die C-Cl-Bindung stattfindet<sup>[15]</sup>, geht man heute davon aus, daß das Elektron auf das LUMO übertragen wird, das bei den aromatischen Verbindungen normalerweise  $\pi$ -Charakter besitzt. Bei der Spaltung der C-Cl-Bindung geht dieses  $\pi$ -SOMO in ein  $\sigma$ -SOMO über, das antibindend in Bezug auf die C-Cl-Bindung ist<sup>[4][5]</sup>.

Folgende zwei konkurrierende Reaktionswege werden für die elektroreduktive Enthlogenierung in der Literatur diskutiert:



Beim Mechanismus (1) bildet sich zunächst ein Radikal-Anion, welches sodann in ein Radikal und das Halogenid-Anion dissoziiert. Der zweite Reaktionsweg führt direkt zu einem Radikal und zu dem Halogenid-Anion. Welcher dieser beiden Wege beschritten wird, hängt allein von der Stabilität des Radikal-Anions ab. Für halogenierte Aliphaten wird vom konzertierten Mechanismus (2) ausgegangen, während

*Bildung des Radikalanions*

experimentelle Daten bei halogenierten Aromaten auf den schrittweisen Mechanismus (1) hinweisen<sup>[20]</sup>.

Reaktionswege  
der  
Elektroreduktion

Letztendlich unabhängig vom Reaktionsweg nimmt das gebildete Radikal ein weiteres Elektron an der Kathode auf und reagiert sodann mit einem Elektrophil zum enthalogenierten Reaktionsprodukt. Auch weitere für Radikale typische Reaktionen wie z.B. Dimerisierungen müssen in Betracht gezogen werden. Eine Übersicht über die möglichen Reaktionsverläufe sind in Abbildung 2 zu sehen.

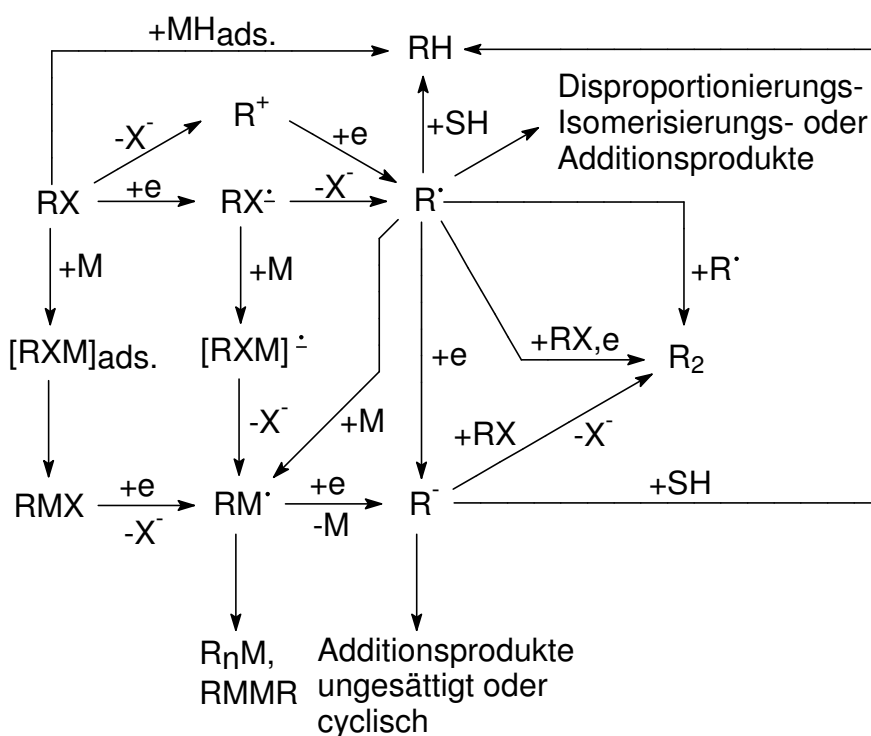


Abbildung 2

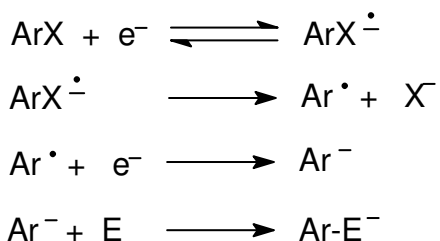
Übersicht möglicher Reaktionsverläufe bei der Elektroreduktion organischer Halogenverbindungen

ECEC- und  
DISP-  
Mechanismus

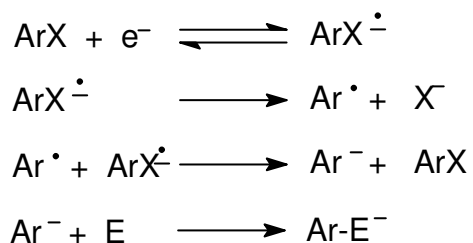
Bei halogenierten Aromaten werden unter theoretischen Aspekten wiederum zwei miteinander konkurrierende Mechanismen unterschieden<sup>[20]</sup>. Nach der Radikalbildung erfolgt entweder ein zweiter Elektronentransfer an der Kathode (ECEC-Mechanismus) oder eine Disproportionierung in der Lösung zwischen Radikal und Radikal-Anion (DISP-Mechanismus). Das in beiden Fällen entstehende Carbanion

bildet dann entweder durch Reaktion mit dem Elektrophil das Reaktionsprodukt oder durch Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel oder Leitsalz das enthalogenierte Nebenprodukt.

ECEC-Mechanismus:



DISP-Mechanismus:



In aprotischen Lösungsmitteln wie DMF läuft die Elektroreduktion vorwiegend nach dem DISP-Mechanismus ab, während in protischen Medien der ECEC-Mechanismus bevorzugt ist.

## 2.3 Das Elektrolysesystem

Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Elektrolysezelle handelt es sich um das bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit<sup>[47]</sup> verwendete Modell. Eine Darstellung der Zelle ist in Abbildung 3 gezeigt.

Die Zelle besteht aus einem Unterteil mit Kühlmantel und Anschlußmöglichkeiten an einen Kryostaten und einen Oberteil mit 5 Quickfit-Öffnungen. Beide Teile sind über 40/42 Normschliff miteinander verbunden. Das Innenvolumen der Zelle beträgt ca. 80 ml.

*Aufbau der  
Elektrolysezelle*

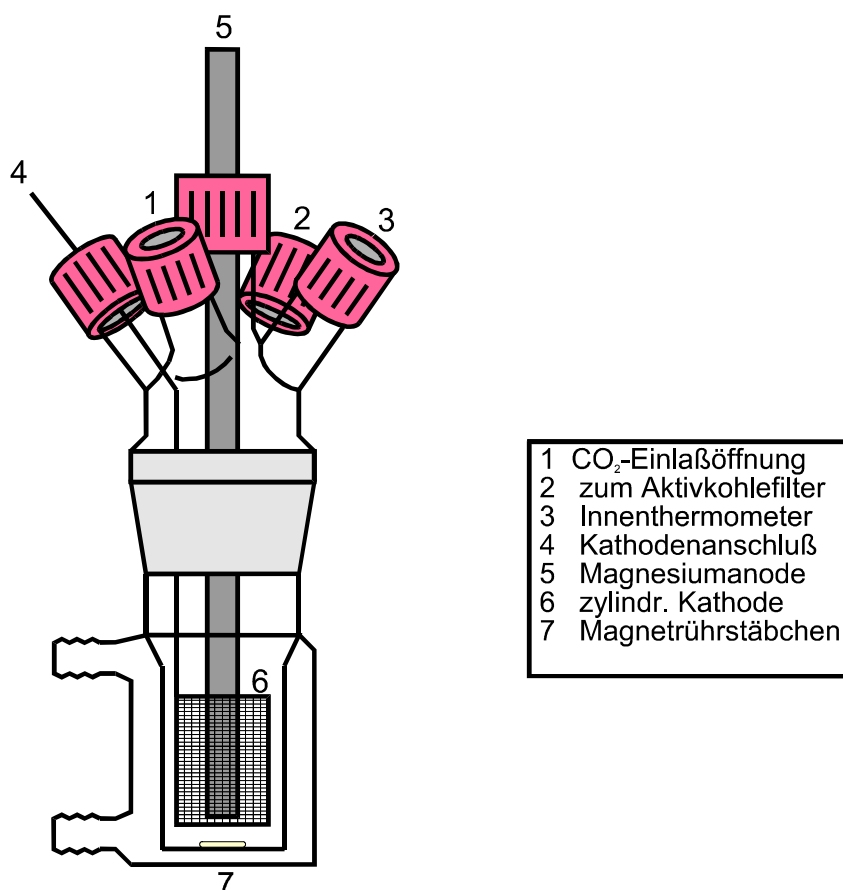


Abbildung 3

Schema der verwendeten Elektrolysezelle

Als Anode wurde ein zylindrischer Magnesiumstab von 1 cm Durchmesser verwendet. Als Kathode kam ein rostfreies Stahldrahtnetz bzw. ein Zink-Blech oder auch ein Graphit-Rohr in Anwendung. Die Kühlung der Elektrolysezelle erfolgte mittels Kryostaten. Alle mit dieser Elektrolysezelle durchgeführten Reaktionen wurden galvanostatisch durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde auch keine Referenzelektrode benötigt. Als Lösungsmittel-Leitsalz-System wurde DMF/ TBAB bzw für die indirekten Elektrolysen DMF/ TBATFB verwendet.

## 2.4 Das Prinzip der Opferanode

Reduktive Elektrolysen werden gewöhnlich in geteilten Elektrolysezellen durchgeführt, um eine anodische Oxidation der an der Kathode gebildeten Spezies zu verhindern. Dies erfordert den Einsatz von Membranen zwischen dem Anoden- und Kathodenraum, die zudem in organischen Lösungsmitteln beständig sein müssen.

*Membranen bei  
geteilten  
Elektrolysezellen*

Kommen aprotische Lösungsmittel, wie z.B. DMF, zum Einsatz, so werden größere Mengen an Leitsalz benötigt, üblicherweise sind es die quartären Alkylammoniumhalogenide. Die Leitsalzkonzentration erreicht dabei leicht die des Substrates. Die Elektrolysen müssen dann unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführt werden, was in der Regel einen höheren apparativen Aufwand bedeutet und für eine technische Prozeßführung auch nicht in Frage kommen kann.

Die meisten dieser Nachteile - an erster Stelle die Teilung der Elektrolysezelle - können durch die Verwendung von Opferanoden umgangen werden. Als Metalle kommen für diesen Zweck Magnesium, Aluminium sowie Zink in Frage.

Das Kriterium für die Auswahl des richtigen Metalls ist sein Reduktionspotential gegenüber dem Substrat. Das Metallion, welches bei der Oxidation an der Anode erzeugt wird, darf erst bei negativerem Potential als das Substrat wieder reduziert werden. Diese Bedingung stellt die Verwendung von Magnesium bzw. Aluminium an erste Stelle, da unter den normalerweise eingestellten Bedingungen ihre Metallionen nicht wieder reduziert werden können. Reduktionen von Halogenverbindungen mit einem Potential von bis zu -2.8V/SCE sind möglich. Zinkanoden können nur bei leicht zu reduzierenden Halogenverbindungen bis -1.3V/SCE verwendet werden.

*Magnesium bzw.  
Aluminium als  
Anodenmaterial*

In der vorliegenden Arbeit wurden als Opferanode ausschließlich zylindrische Magnesiumstäbe mit einer Dicke von 1 cm verwendet.

*Mechanistische  
Aufgabe der  
Magnesiumionen*

Die mechanistische Aufgabe der unter Elektrolysebedingungen gebildeten Magnesiumionen kann folgendermaßen beschrieben werden:

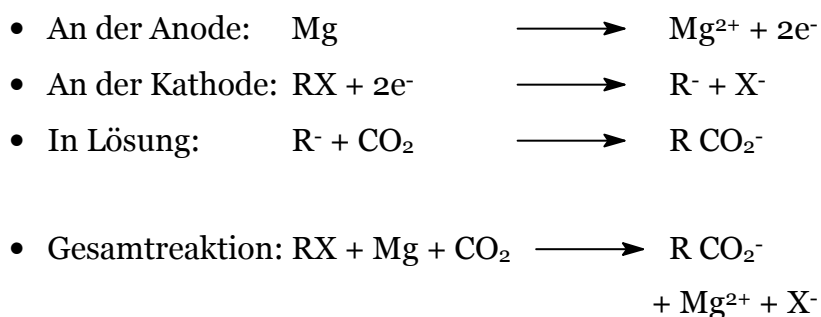
Eine definierte Anodenreaktion verhindert die Rückoxidation der an der Kathode gebildeten Spezies.

Die im Verlauf der Elektrolyse gebildeten Magnesiumionen tragen wesentlich zur elektrischen Leitfähigkeit bei, weshalb die Leitsalzkonzentrationen sehr klein gehalten werden können (bis max. 0.1 mol/l).

Die gebildeten Carboxylate werden durch die Magnesiumionen komplex gebunden und dadurch eine Veresterung durch nukleophile Substitution mit der Halogenausgangsverbindung verhindert.

Das Reaktionsschema der elektrochemischen Carboxylierung kann wie folgt wiedergegeben werden:

*Reaktionsschema  
der Elektro-  
carboxylierung*



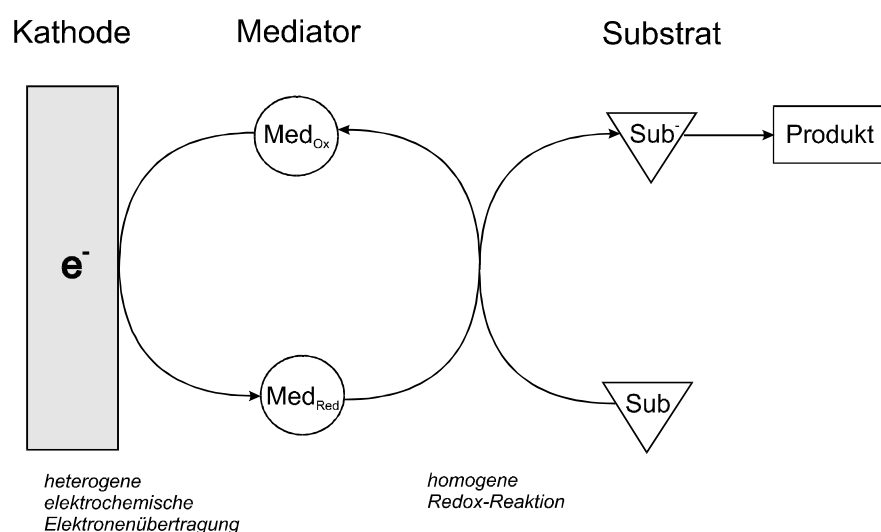
Die Gesamtreaktion darf allerdings nicht als eine Art Elektro-Grignard-Reaktion verstanden werden, da ohne Stromfluß keine Reaktion stattfindet. Die einzelnen Reaktionsschritte finden räumlich (an getrennten Elektroden) getrennt statt. Zudem wird intermediär keine Organometallverbindung des Typs Ar-Mg-X gebildet.

## 2.5 Das Prinzip der indirekten Elektrolyse

Im Unterschied zur „klassischen“ direkten Elektrolyse erfolgt die Elektronenübertragung von der Kathode auf das Substrat nicht in einer direkten heterogenen Reaktion, sondern wird durch einen sogenannten Mediator (lat.: Vermittler) arrangiert<sup>[31][94][95][96][97][104][107][118]</sup>.

In Abbildung 4 ist das Prinzip einer indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Elektroreduktion gezeigt.

*Indirekte  
Elektrolyse*



Prinzip der indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Elektroreduktion

Abbildung 4

Der in seiner oxidierten Form vorliegende Mediator nimmt zunächst an der Kathode ein oder mehrere Elektronen auf und geht damit in seine reduzierte Form über. Die aufgenommenen Elektronen können nun in einer homogenen Reaktion in Lösung auf ein Substrat übertragen werden. Dabei regeneriert sich der Mediator, indem er selbst wieder zu seiner oxidierten Form zurück reagiert.

Gegenüber einer direkten Elektrolyse weist die indirekte Elektrolyse eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften auf:

*Vorteile der  
indirekten  
Elektrolyse*

- Es treten keine Überspannungen an der Elektrode auf.
- Eine Passivierung der Elektrode wird vermieden.
- Das benötigte Reduktionspotential ist geringer.
- Dadurch Erhöhung der Reaktionsselektivität.

Aufgrund dieser Vorteile stellt die indirekte Elektrolyse eine sehr interessante Alternative zur direkten Elektrolyse dar. Allerdings muß für jede Reaktion zunächst der optimale Mediator gefunden werden.

*Mögliche  
Mediatoren*

Als Mediatoren kommen solche Verbindungen in Frage, welche in der Lage sind, reversibel Elektronen aufzunehmen und wieder abzugeben. Dies können z.B. anorganische Salze<sup>[117][121]</sup>, Übergangsmetall-Komplexe oder auch organische Verbindungen sein<sup>[6][22][49][69][91]</sup>.

In Abhängigkeit von der Problemstellung müssen an die Mediatoren bestimmte Anforderungen gestellt werden. Dies grenzt die Anzahl der in Betracht kommenden Verbindungen rasch ein.

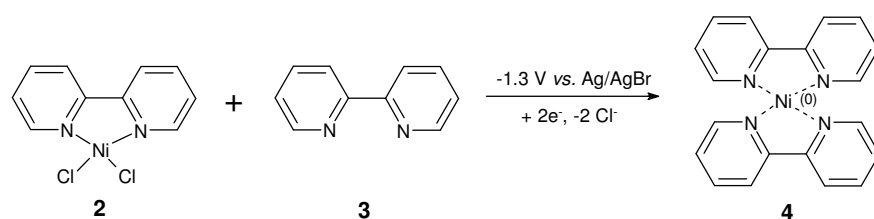
*Anforderungen  
an den  
gewählten  
Mediator*

So müssen sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Form des Mediators chemisch stabil sein. Sie dürfen nicht anderweitig abreagieren, da sonst die katalytische Aktivität stark verringert wird. Die Elektronenübertragung von der Elektrode auf den Mediator sowie die Regeneration des Mediators nach der Reaktion mit dem Substrat müssen schnell und reversibel erfolgen. Die sich anschließende Reaktion mit dem Substrat sollte ebenfalls schnell sein, da die sonst verlängerten Reaktionszeiten häufig Nebenreaktionen begünstigen. Beide Formen des Mediators müssen im Elektrolyten hinreichend löslich sein.

Die in Kapitel 2.3 beschriebenen Parameter für das in dieser Arbeit verwendete Elektrolysesystem lassen anorganische Salze aufgrund ihres schlechten Löslichkeitsverhaltens von

vornherein ausscheiden. Die Wahl fiel auf einen Nickel-Komplex mit einem Bipyridyl-Liganden, dem (2,2'-Bipyridyl)nickel(II)-chlorid (**2**), nachfolgend bezeichnet als Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>.

Beim Einsatz dieses Komplexes muß vor dem Elektrolysebeginn zusätzlich freier Bipyridyl-Ligand (**3**) im äquimolarem Verhältnis zugesetzt werden. In der katalytisch aktiven Spezies (**4**) liegt das zentrale Nickelatom in der Oxidationsstufe 0 vor und ist mit vier Stickstoffatomen koordiniert:

Aktivierung des Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>-Mediators

Gleichung 1

Ob ein Mediator geeignet ist, läßt sich recht einfach mit Hilfe der Cyclovoltammetrie feststellen. Die Cyclovoltammetrie ist eine Methode, bei der eine Dreiecksspannung so gewählt wird, daß sich das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  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 Potentialverlauf ergeben.

*Methode der  
Cyclovolt-  
ammetrie*

In Abbildung 5 (a) ist das Cyclovoltamogramm eines solchen reversiblen Potentialverlaufes dargestellt. (b) zeigt den Potentialverlauf nach Zugabe des Substrates. Der irreversible Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß zwischen dem Mediator und dem Substrat eine Reaktion stattfindet.

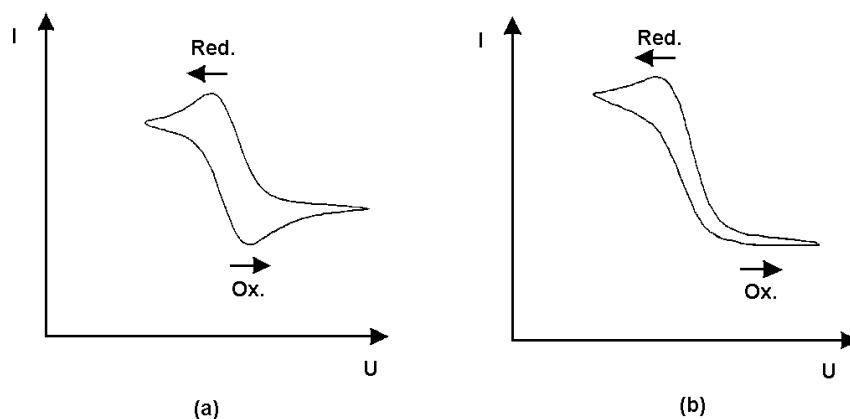


Abbildung 5

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

Untersuchungen zum Katalysemechanismus des  $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  wurden von Amatore et al.<sup>[3]</sup> durchgeführt. Der für die indirekte Elektrocboxylierung vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 6 zu sehen.

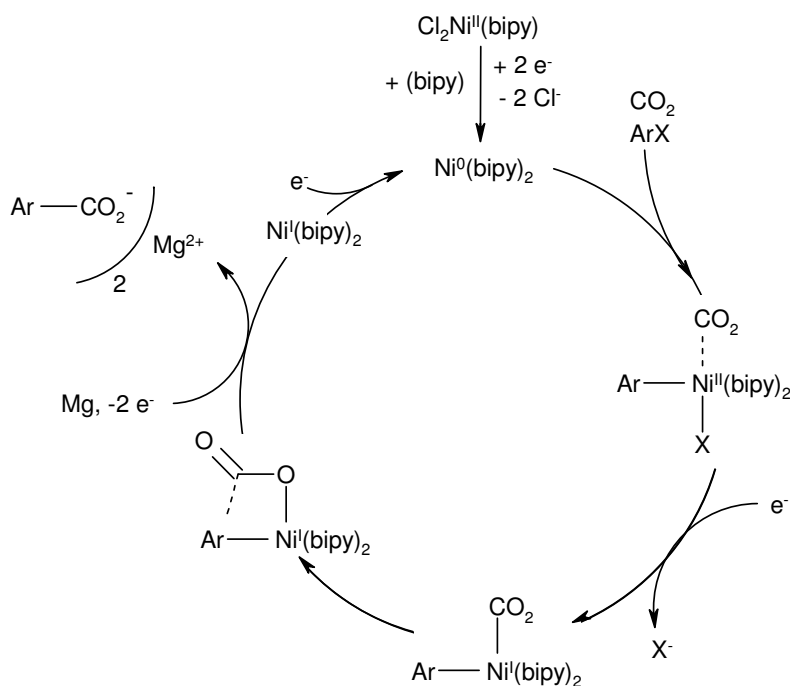


Abbildung 6

Mechanismus der durch  $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  katalysierten Elektrocboxylierung

Zunächst wird die eigentlich aktive Form des Mediators gebildet. In ihr liegt das Nickel in der Oxidationsstufe 0 vor. Dieser Bis(bipyridyl)nickel(0)-Komplex reagiert nach oxidativer Addition eines Arylhalogenids zu einem Nickel(II)-Komplex, gefolgt von der Anlagerung von Kohlendioxid an eine freie Koordinationsstelle. Nach Aufnahme eines Elektrons wird das Halogenidanion abgespalten und das mit einem Sauerstoff am Nickel gebundene Kohlendioxid beginnt mit dem aromatischem Ringsystem zu koordinieren.

*Mechanismus  
der indirekten  
Elektrocarb-  
oxylierung*

Bei dieser Reaktion kommt der Magnesiumopferanode eine entscheidende Bedeutung zu, da die Freisetzung des Arylcarboxylates durch die Bildung eines Magnesiumsalzes erst ermöglicht wird. Der Mediator regeneriert sich durch Aufnahme eines Elektrons und der katalytische Kreislauf ist damit geschlossen.

## 3 Synthesen

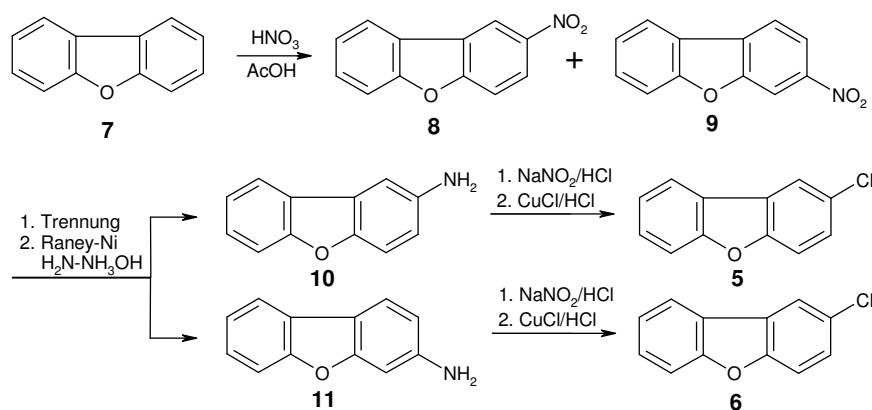
Bis auf wenige Ausnahmen sind die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen sowie die Reaktionsprodukte der Elektrolysen nicht käuflich erwerbbar. Es wurde demzufolge notwendig, eine Reihe von Synthesen durchzuführen.

### ***3.1 Synthese der Ausgangs- und Referenzsubstanzen***

#### **3.1.1 Synthese der Dibenzofurane**

*Zwei mögliche  
Synthesewege*

Zur Synthese der halogenierten Dibenzofurane gibt es grundsätzlich zwei Synthesewege. Zum einen lassen sich sowohl das 2- **(5)** als auch das 3-Chlordibenzofuran **(6)** in einer kurzen Synthesesequenz nach Borsche<sup>[21]</sup> aus dem Grundkörper Dibenzofuran **(7)** darstellen. Dabei wird zunächst das Dibenzofuran **(7)** in Eisessig mit rauchender Salpetersäure nitriert, wobei ein Gemisch aus 2- **(8)** sowie 3-Nitrodibenzofuran **(9)** 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 **(10)** und **(11)** reduziert und anschließend mittels einer Sandmeyer-Reaktion zu den entsprechenden Chlordibenzofuranen **(5)** und **(6)** umgesetzt:

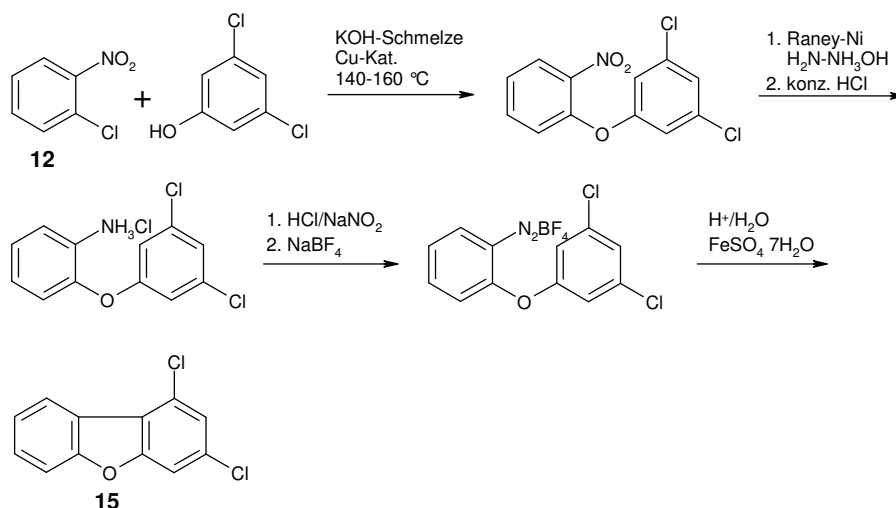
Darstellung von 2- (**5**) bzw. 3-Chlordibenzofuran (**6**)

Gleichung 2

Alle anderen Dibenzofurane lassen sich analog einer Synthesesequenz von Wassmundt<sup>[115]</sup> darstellen. Zunächst wird in einer Kalischmelze nach einer Vorschrift von Brewster<sup>[23]</sup> aus einem Phenol und 1-Chlor-2-nitrobenzol (**12**) der Diphenylether synthetisiert. Durch Reduktion mit Hydraziniumhydrat und nach Zugabe von konz. Salzsäure erhält man das jeweilige Aniliniumhydrochlorid. Dieses wird mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung diazotiert und das entstandene Diazonium-Ion als Tetrafluoroborat ausgefällt. Unter katalytischer Einwirkung von Eisen(II)-sulfat-heptahydrat wird in einer Radikalringschlußreaktion der Dibenzofuranring geschlossen und das gewünschte Produkt gebildet.

Wassmundt-  
Synthese

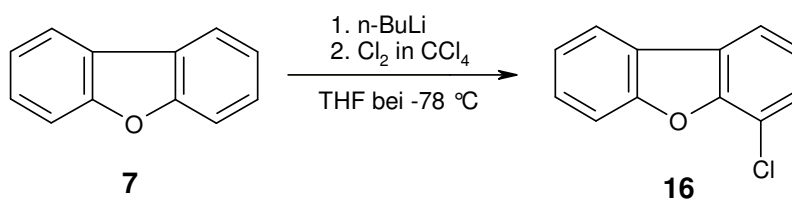
Durch Variation des Substitutionsmusters beim Phenol einerseits und beim 1-Chlor-2-nitrobenzol (**12**) andererseits sind zumindest theoretisch alle möglichen Kongenere der Dibenzofuran-Reihe zugänglich. Da aber o-Chlorphenole bei der Ullmann-Etherkondensation nicht reagieren und auch die Gefahr einer Dioxinbildung bei drastischen Reaktionsbedingungen immer gegeben ist, scheiden alle jene Kongenere aus, welche in der 4- bzw. 6-Position substituiert sind.

**Gleichung 3**Darstellung von 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**) nach Wassmundt

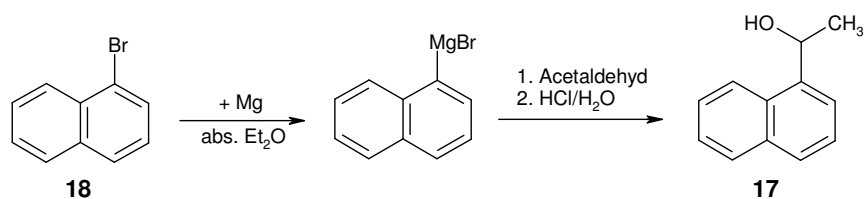
Die Wassmundt-Synthese wurde zur Darstellung des 2-Chlor- (**5**) bzw. 2-Bromdibenzofuran (**13**) sowie des 1-Chlor- (**14**) und des 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**) eingesetzt.

4-Chlor-  
dibenzofuran  
nicht nach  
Wassmundt

Aus dem oben genannten Grund kann eine Synthese des 4-Chlordibenzofurans (**16**) nach der Wassmundt-Synthese nicht gelingen. Dieses Kongener ist jedoch auf einem dritten Weg in einem Schritt aus dem Grundkörper Dibenzofuran (**7**) darstellbar. Die 4-Position kann mit n-Buthyllithium bei -78 °C selektiv metalliert und nachfolgend chloriert werden.

**Gleichung 4**Darstellung von 4-Chlordibenzofuran (**16**)**3.1.2 Darstellung des 1-(1-Naphthyl)ethanols**

Das bei der Elektrohydroxyethylierung als Hauptprodukt gebildete 1-(1-Naphthyl)ethanol (**17**) ist recht leicht über eine Grignard-Reaktion aus 1-Bromnaphthalin (**18**) und Acetaldehyd in sehr guten Ausbeuten zu synthetisieren.



Darstellung von 1-(1-Naphthyl)ethanol (17)

Gleichung 5

### 3.2 Synthese des Mediators

Die Darstellung von Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> (**2**) ist in der Literatur recht häufig erwähnt und unter anderem bei Ikeda *et al.*<sup>[105]</sup> beschrieben. In einer Eintopfreaktion wird der Ligand in heißem Ethanol gelöst und zu einer heißen ethanolischen Lösung von Nickel(II)-chlorid gegeben. Der Mediator kristallisiert beim Abkühlen der Lösung aus.

## 4 Elektrolysen

### 4.1 Elektrolysen mit chlorierten Benzolen

Elektrochemische Carboxylierungen von chlorierten Benzolen bis zum Trichlorbenzol sind bei Périchon *et. al.*<sup>[29]</sup> beschrieben. Sie konnten zeigen, daß halogenierte Benzole sich in guten bis exzellenten Ausbeuten in die Monocarbonsäuren überführen lassen. Aus umweltrelevanter Sicht ist allerdings die Enthalogenie der höherchlorierten Benzole interessanter.

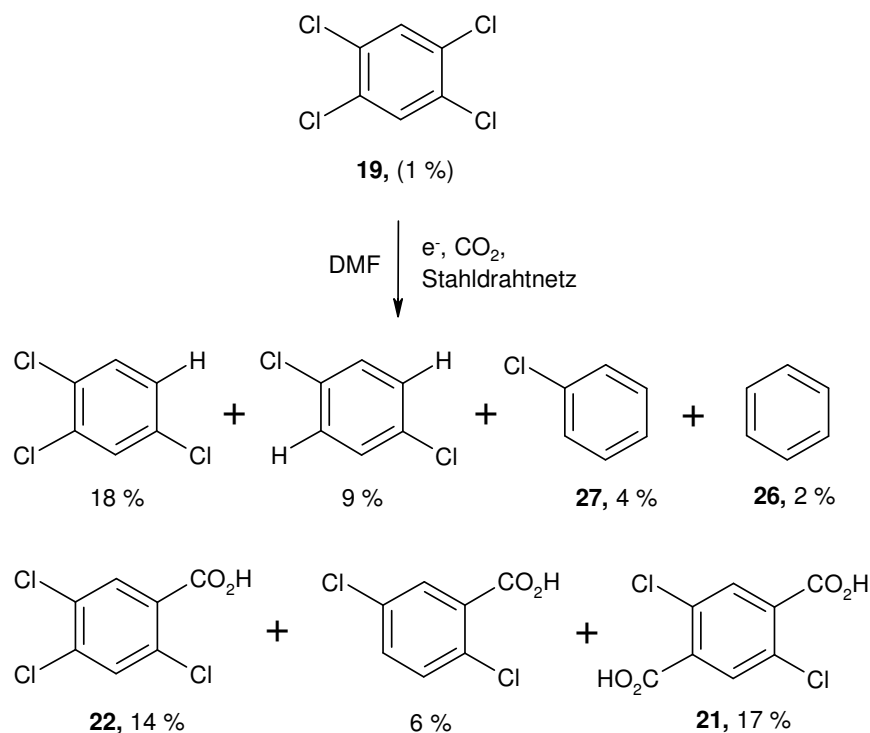
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktionen mit dem 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (**19**) und dem Hexachlorbenzol (**20**) durchgeführt. Als ein interessanter Aspekt stand dabei die Fragestellung nach der Anzahl der Carboxylgruppen im Vordergrund, die man in das Molekül würde einführen können. Bei den niederchlorierten Benzolen bis zum Trichlorbenzol gelang bisher nur die Einführung einer Carboxylgruppe. Darüber hinaus war natürlich eine möglichst vollständige Enthalogenie ein weiterer wichtiger Aspekt.

#### 4.1.1 Elektrocarboxylierung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol

*Geringe  
Selektivität der  
Reaktion*

Das Ergebnis der Reaktion ist in Gleichung 6 zu sehen. Die Selektivität der Reaktion ist gering. Zusätzlich zu einem Gemisch verschiedener Neutralprodukte inklusive Benzol (33 % Ausbeute) wurden 3 Carbonsäuren (37 % Ausbeute) gebildet. Die gleichen Neutralprodukte erhält man, sofern die Elektrolyse in Methanol ohne Kohlendioxid durchgeführt wird. Als unerwartet ist das Auftreten der 2,5-Dichlorterephthalsäure (**21**) als Hauptprodukt der Reaktion zu bewerten. Offensichtlich

wurde das zunächst gebildete Hauptprodukt – die 2,4,5-Trichlorbenzoesäure (**22**) – selektiv in der 4-Position carboxyliert. Diese reagierte dann allerdings nicht mehr weiter. Chlorierte Isophthalsäure wurde nicht nachgewiesen.



Direkte Elektrocboxylierung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (**19**)

Gleichung 6

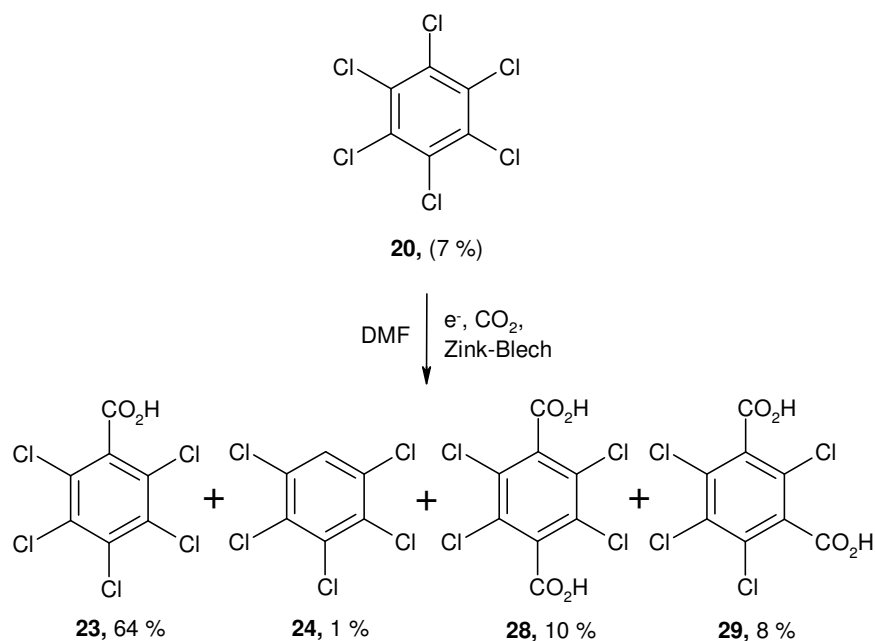
Da die Reaktion in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt wurde (getrocknetes DMF), ist die Bildung von Neutralprodukten in diesem Umfang sehr ungewöhnlich und verlangt nach einer Erklärung. Spuren von Wasser bzw. das Leitsalz TBAB, welches eine Hofmann-Eliminierung eingehen könnte, als Protonenquelle verantwortlich zu machen, kann nicht als hinreichende Erklärung genommen werden, da beide Protonenquellen nicht in stöchiometrischem Maßstab vorhanden waren. Deshalb kann als weitere Protonenquelle nur das Lösungsmittel DMF selber in Frage kommen. Höchstwahrscheinlich dienen als Protonenquelle die schwach C-H-aciden Methylgruppen. Mechanistisch genauer klären ließe

sich diese Fragestellung allerdings nur mit gezielten Untersuchungen an partiell deuteriertem DMF, was im Rahmen dieser Arbeit nicht in Frage kam.

#### 4.1.2 Elektrocarboxylierung von Hexachlorbenzol

*Pentachlor-  
benzoesäure ist  
Hauptprodukt  
der Reaktion*

Die Elektrocarboxylierung von Hexachlorbenzol (**20**) ist in Gleichung 7 gezeigt. Die Enthaloxygenierung endet bereits weitgehend nach der Substitution eines Chloratoms durch eine Carboxylgruppe. Lediglich kleine Mengen tetrachlorierter Carbonsäuren wurden gefunden – ein Ergebnis, welches ziemlich gut mit demjenigen der Elektrocarboxylierung des 1,2,4,5-Tetrachlorbenzols (**19**) übereinstimmt. Pentachlorbenzoesäure (**23**) ist das Hauptprodukt dieser Reaktion. Pentachlorbenzol (**24**) als Produkt der Hydroenthaloxygenierung wurde nur in Spuren nachgewiesen.



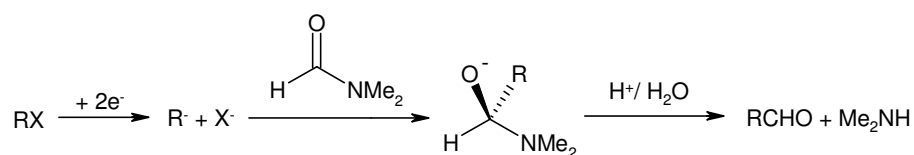
**Gleichung 7**

Direkte Elektrocarboxylierung von Hexachlorbenzol (**20**) an einer Zink-Kathode.

#### 4.1.3 Elektroformylierung von Hexachlorbenzol

Chlorbenzol (**27**) lässt sich in DMF an einem Stahldrahtnetz als Kathode elektroreduktiv vollständig zum Benzol (**26**)

enthalogenieren. Dies konnte in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit gezeigt werden<sup>[47]</sup>. Ein orientierender Versuch mit Hexachlorbenzol (**20**) ohne Kohlendioxid als Elektrophil sollte Aufschluß über die bevorzugten Abbaupfade der Enthalogenierung bringen und damit Vorraussagen zu den Produktgemischen auch bei den Carbonsäuren möglich machen. Es zeigte sich jedoch überraschenderweise, daß das Lösungsmittel DMF nicht nur in der Lage ist, Protonierungsreaktionen bei der elektroreduktiven Enthalogenierung einzugehen, sondern auch seine funktionelle Gruppe in einer Formylierung übertragen kann. Dies führt hier zur Bildung von Benzaldehyden (Gleichung 9). Der Reaktionsablauf läßt sich wie in der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung darstellen:



*Allg. Reaktionsablauf der Elektroformylierung mit DMF als Elektrophil*

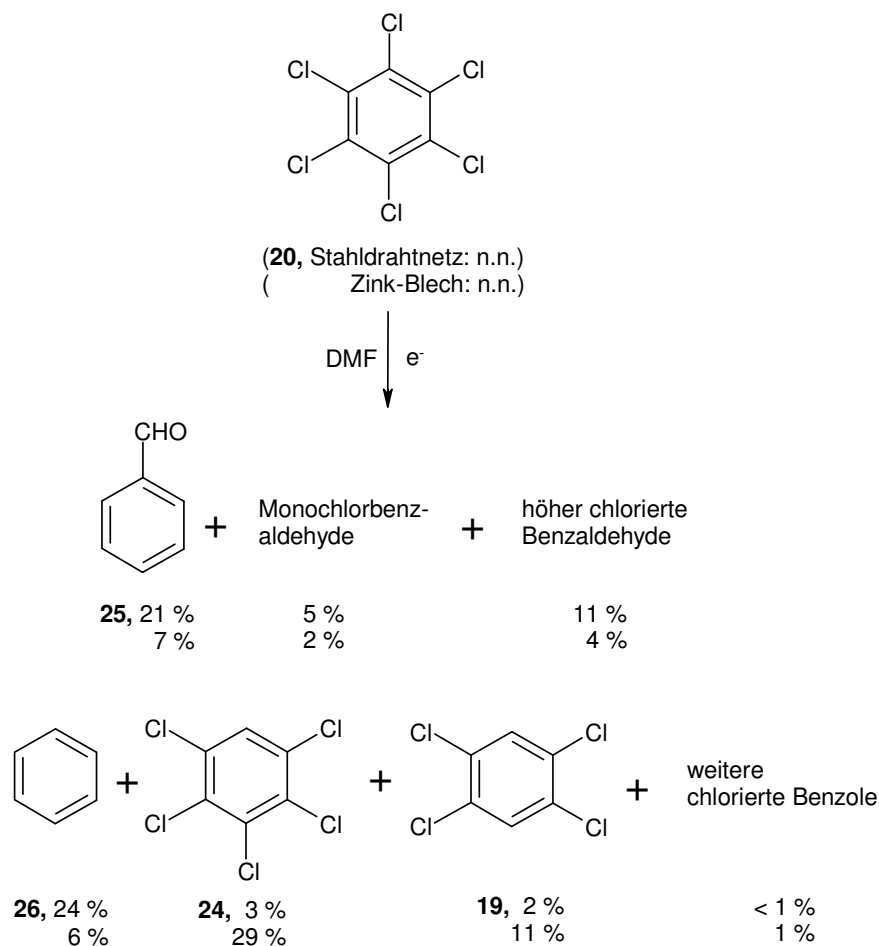
**Gleichung 8**

Eine ausreichend lange Elektrolysedauer an einer Stahldrahtnetz-Kathode führt zu Benzaldehyd (**25**) und Benzol (**26**) als vollständig enthalogenierte Hauptprodukte der Reaktion. Daneben bildeten sich verschieden chlorierte Benzaldehyde und Benzole in kleineren Mengen.

*Benzaldehyd  
und Benzol als  
Hauptprodukte  
der Reaktion*

Da sich bei der Reaktion an einer Stahldrahtnetz-Kathode erhebliche Mengen Benzol (**26**) bildeten, wurde als Alternativen eine verzinkte Stahldrahtnetz-Kathode bzw. ein Zink-Blech als Kathodenmaterial gewählt, in der Hoffnung, die Selektivität der Reaktion zugunsten des Benzaldehyds (**25**) zu erhöhen. Dies gelang leider nicht. Zwar wurde eine höhere Selektivität erreicht. Sie führte aber zur Bildung von

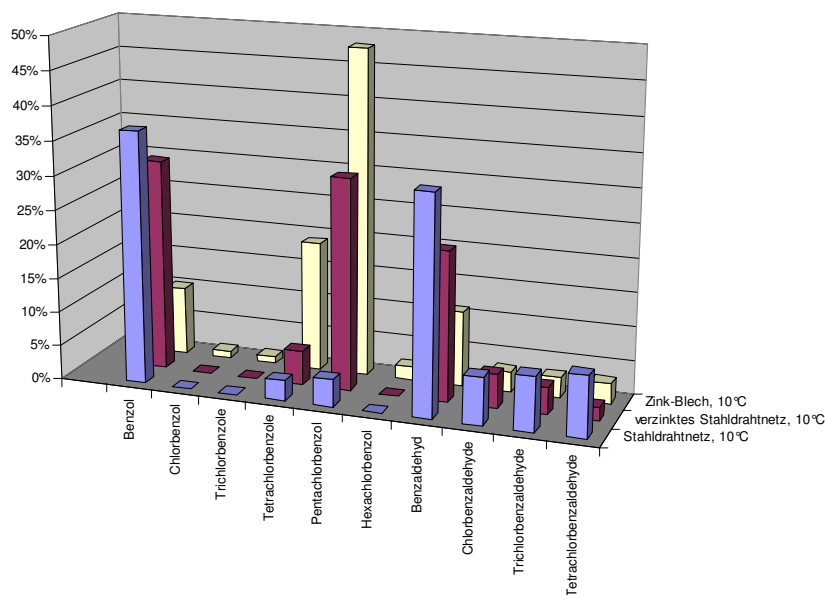
Pentachlorbenzol (**24**) als Hauptprodukt neben erheblichen Mengen verschiedener Tetrachlorbenzole (Abbildung 7). Der Gesamtenthalogenierungsgrad ist damit deutlich niedriger.



#### Gleichung 9

#### Elektroformylierung von Hexachlorbenzol (**20**)

Diese Selektivität der Produkte konnte dann bei der Elektrocarboxylierung an der Zink-Kathode voll bestätigt werden. Hauptprodukte hierbei waren Pentachlorbenzoesäure (**23**), Tetrachlorterephthal- (**28**) bzw. Tetrachlorisophthalsäure (**29**) (siehe auch Kapitel 4.1.2).



Produktverteilungen der Elektroformylierung von Hexachlorbenzol (**20**) in Abhängigkeit des Kathodenmaterials

Abbildung 7

## 4.2 Elektrocarboxylierung der Dibenzofurane und Dioxine

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle vier monochlorierten Dibenzofurane, das 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**) sowie das 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin (**43**) als ein Vertreter aus der Reihe der Dioxine elektrochemisch carboxyliert. Dabei wurde neben verschiedenen Kathodenmaterialien auch die Elektrolysetemperatur variiert, um zu optimierten Ergebnissen zu gelangen. Die Elektrolysen erfolgten sowohl direkt als auch indirekt unter Mitwirkung eines Mediators. Dabei zeigte sich, daß die richtige Einstellung der Parameter für den Erfolg einer Reaktion von entscheidender Bedeutung ist.

In früheren Arbeiten des Arbeitskreises von Prof. Dr. J. Voß ist dieser Verbindungsklasse wiederholt Beachtung geschenkt worden<sup>[1][65][110]</sup>. Die in Methanol in einer geteilten Elektrolysezelle durchgeführten Versuche führten neben den

enthalogenierten Grundkörpern auch zu partiell hydrierten Spezies. Interessant war die Beobachtung, daß sich die 1- und die 4-Position am Dibenzofuran unabhängig vom Halogensubstitutionsmuster besonders leicht hydrieren ließen. Diese Nebenreaktion ließ sich leider trotz intensiver Bemühungen nie ganz unterdrücken. Als problematisch erwiesen sich die kernhydrierten Dibenzofurane bei einem nachfolgenden mikrobiellen Abbau, da sie überraschenderweise eine toxische Wirkung zeigten<sup>[41]</sup>. Entscheidende Erfolge zur Vermeidung der Bildung kernhydrierter Spezies gelang erst durch die Erprobung von mediatorgestützten indirekten Elektrolysen<sup>[82][83]</sup>. Mit Hilfe dieser Arbeitsweise konnte die Bildung vollständig unterdrückt werden. Ausschließliches Endprodukt war stets der Dibenzofuran-Grundkörper.

Als weitere Möglichkeit, diese Nebenreaktion wirksam zu unterdrücken, wurde die elektrochemische Carboxylierung ausersehen. Die als Hauptprodukte zu erwartenden Carbonsäuren haben darüber hinaus den entscheidenden Vorteil, wasserlöslicher zu sein als der lipophile Grundkörper. Diese Eigenschaft führt zu einer deutlichen Erhöhung der Bioverfügbarkeit und damit letztendlich zu höheren mikrobiellen Abbauraten.

#### 4.2.1 Elektrocarboxylierung der monohalogenierten Dibenzofurane

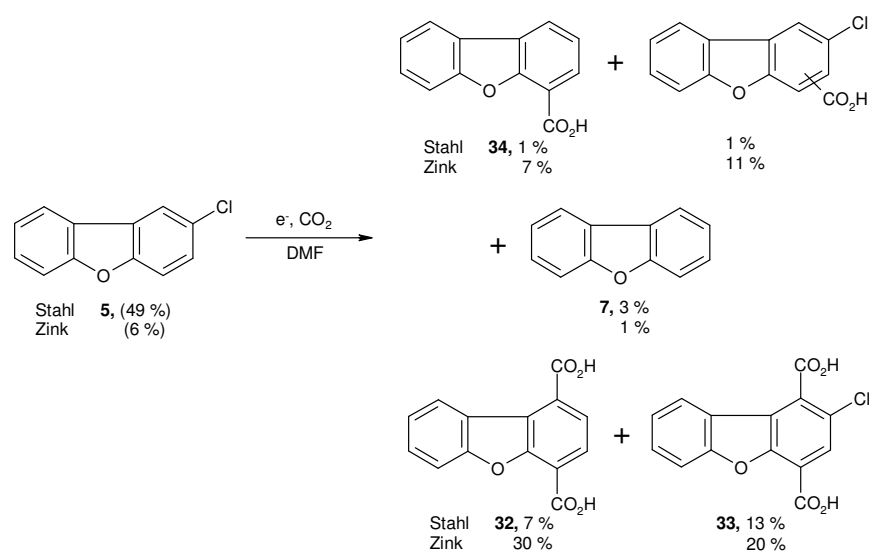
*Elektrocarboxy-  
lierung von  
2-Chlor-  
dibenzofuran*

Wie auch schon bei den bisherigen elektrochemischen Untersuchungen festgestellt wurde und auch im Rahmen dieser Arbeit durch quantenchemischen Berechnungen gezeigt werden wird (siehe Kapitel 5.1), nimmt auch bei der Elektrocarboxylierung das 2-Chlordibenzofuran (**5**) gegenüber den anderen Monchlordibenzofuranen eine Sonderstellung ein. Die direkte Elektroreduktion von 2-Chlordibenzofuran (**5**) ist ein langsamer Prozeß, da die Spaltung der C-Cl-Bindung nicht nur die höchste Aktivierungsenergie aller

Monochlordibenzofurane benötigt, sondern darüber hinaus auch aus anderen in Kapitel 5.1 ausführlich beschriebenen quantenchemischen Gründen deutlich erschwert ist. Aus diesem Grund ist die Stromausbeute entsprechend gering und das Hauptprodukt der direkten Elektrolyse in protischen Lösungsmitteln das 1,4-Dihydrodibenzofuran (**30**) und nicht das zu erwartende Dibenzofuran (**7**).

Entsprechende Ergebnisse wurden bei der Elektrocarboxylierung erhalten. Hauptprodukt ist nicht die Dibenzofuran-2-carbonsäure (**31**) - sie ließ sich im Produktgemisch durch GC/MS-Kopplung allenfalls in Spuren nachweisen – sondern überwiegend die Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) bzw. die 2-Chlordibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**33**). Als weitere Carbonsäure konnte als Methylester aus dem Produktgemisch die Dibenzofuran-4-carbonsäure (**34**) isoliert und charakterisiert werden (Gleichung 10).

*Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure ist Hauptprodukt der Reaktion*



Direkte Elektrocarboxylierung von 2-Chlordibenzofuran (**5**)

Gleichung 10

Strukturauf-  
klärung durch  
NMR-  
Korrelations-  
spektroskopie

Die Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) konnte als Methylester isoliert werden und die Struktur durch  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometrie unter Auswertung der Korrelationsspektren eindeutig aufgeklärt werden. Eine Unterscheidung zu den anderen möglichen Dicarbonsäuren gelingt im  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Fernkopplungsexperiment HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation). Bei dieser Art der  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Korrelation werden die Kopplungen über drei Bindungen ( $^3J_{\text{CH}}$ ) als starke Signale, die  $^2J_{\text{CH}}$  bzw.  $^4J_{\text{CH}}$  als schwache Signale angezeigt. In diesem vorliegenden Fall können die beiden  $\text{C}=\text{O}$  Kohlenstoffatome lediglich zu je einem Wasserstoff (H-2 bzw. H-3) in einer  $^3J$ -Kopplung koppeln. Eine weitere  $^3J$ -Kopplung der C-4a bzw. C-9b-Brückenkohlenstoffatome zu den jeweils gleichen Wasserstoffatomen stützt dieses Auswertungsergebnis. Zudem gelang es, Kristalle zu züchten, sodaß ergänzend eine Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 8) die NMR-Daten bestätigen konnte.

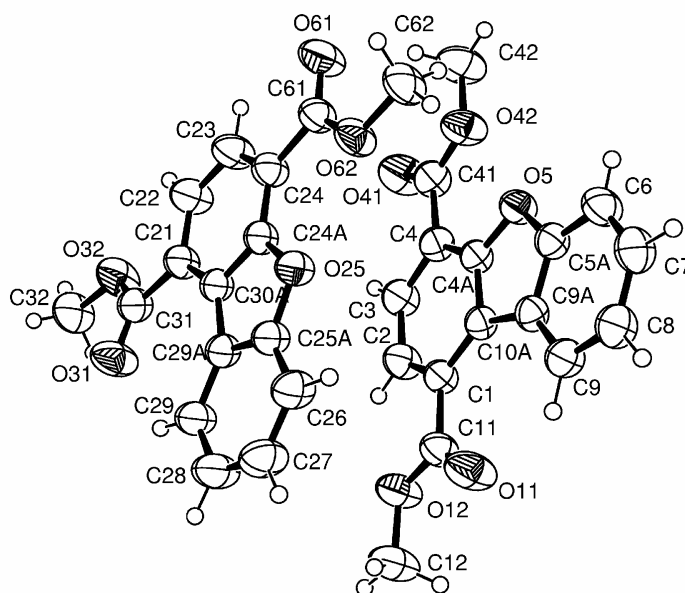
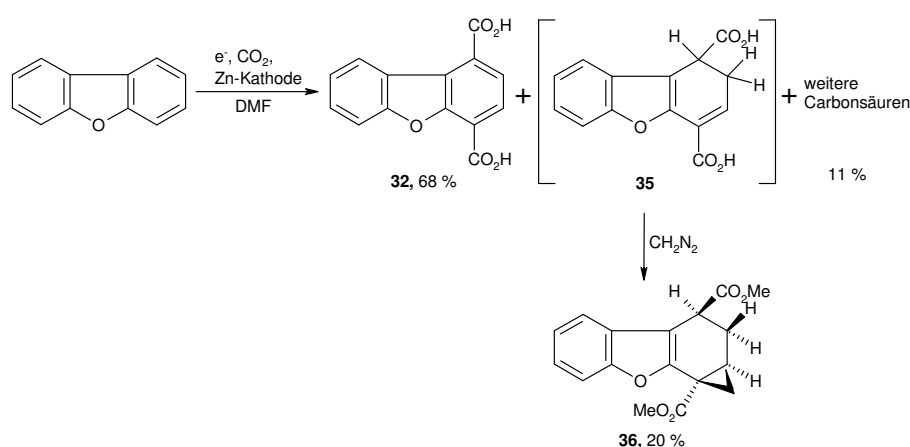


Abbildung 8

ORTEP-Plot des Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäuredimethylesters

Offensichtlich kann sowohl 2-Chlordibenzofuran (**5**) als auch das unchlorierte Dibenzofuran (**7**) in einer Carboxydeprotonierungsreaktion durch zwei Carboxylgruppen während der Elektrolyse substituiert werden. Die reduktive Addition zweier Kohlendioxid-Moleküle an Aromaten unter Bildung von Dihydrocarbonsäuren ohne Rearomatisierung ist in der Literatur bereits beschrieben<sup>[29][116]</sup>.

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurde unter genau gleichen Bedingungen Dibenzofuran (**7**) elektrochemisch carboxyliert. Gleichung 11 zeigt, daß die Elektrocboxylierung von (**7**) in der Tat zur Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) in guten Ausbeuten (68 %) führt. Daneben werden auch noch andere Carbonsäuren gebildet. Eine weitere kristalline Komponente konnte in 20 % Ausbeute aus dem Carbonsäuregemisch als Methylester isoliert werden.



Direkte Elektrocboxylierung von Dibenzofuran (**7**)

Gleichung 11

Als Derivatisierungsreagenz zum Methylieren der Carbonsäuren wurde eine etherische Diazomethan-Lösung verwendet. Aus diesem Grund läßt sich auch recht leicht die Cyclopropan-Struktur der weiteren isolierten Dicarbonsäure erklären. Es ist hinlänglich bekannt, daß Diazomethan an isolierten Doppelbindungen zu Cyclopropanderivaten addieren

kann. Die Strukturaufklärung erfolgte wiederum mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometrie bzw. der korrelierten Spektren. Bestätigt wurde die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse. Der Ortep-Plot von **(36)** ist in Abbildung 9 zu sehen. Die beiden Estergruppen stehen in trans-Konfiguration zueinander. Ganz eindeutig ist **(36)** bei der Derivatisierungsreaktion mit Diazomethan aus der Dihydrodicarbonsäure **(35)** entstanden. Solche Dihydroderivate wie **(35)** sind auch die Vorläuferverbindungen bei der Bildung der Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure **(32)**. Da die Elektrolyse in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt wird, kann eine Rearomatisierung an der Anode stattfinden.

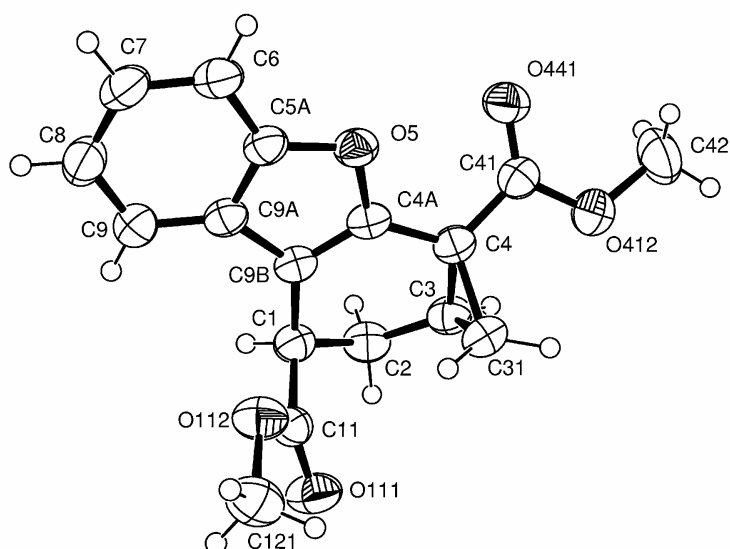


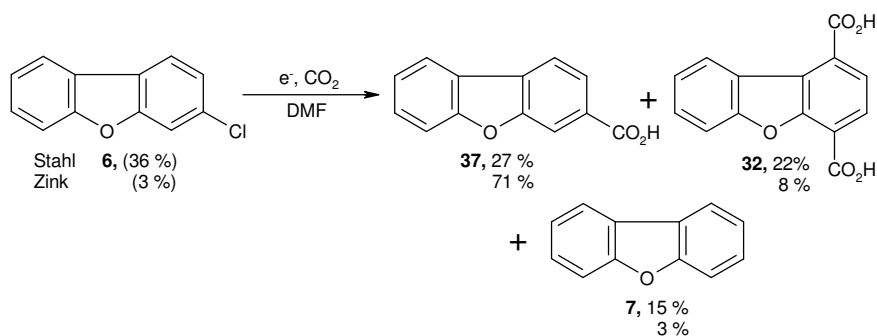
Abbildung 9

ORTEP-Plot von 1,2,3,4-Tetrahydro-3,4-methanodibenzofuran-trans-1,4-dicarbonsäuredimethylester

Elektrocarboxy-  
lierung von  
3-Chlor-  
dibenzofuran

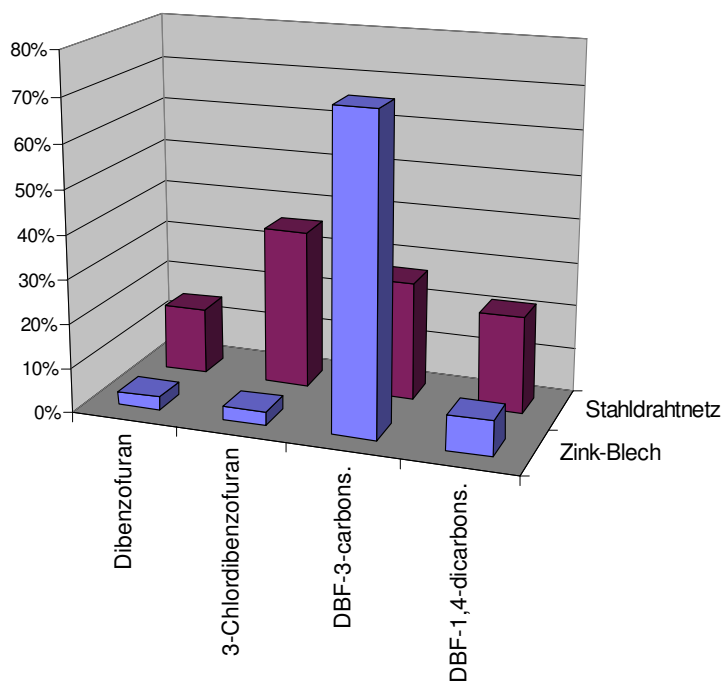
Die Elektrocarboxylierung von 3-Chlordibenzofuran **(6)** führt als Hauptprodukt erwartungsgemäß zur Dibenzofuran-3-carbonsäure **(37)** (Gleichung 12). Insbesondere an einer Zinkkathode wird sie selektiv in hohen Ausbeuten gebildet. Als Nebenprodukte entstehen in kleinen Mengen Dibenzofuran **(7)** und, wie oben bereits erläutert, daraus weiter die Dibenzofuran-

1,4-dicarbonsäure **(32)**. Die Verwendung eines Stahldrahtnetzes als Kathodenmaterial führt zu einem deutlich niedrigerem Umsatz von nur 65 % und einer schlechteren Produktselektivität (Abbildung 10).



Direkte Electrocarboxylierung von 3-Chlordibenzofuran (**6**)

Gleichung 12

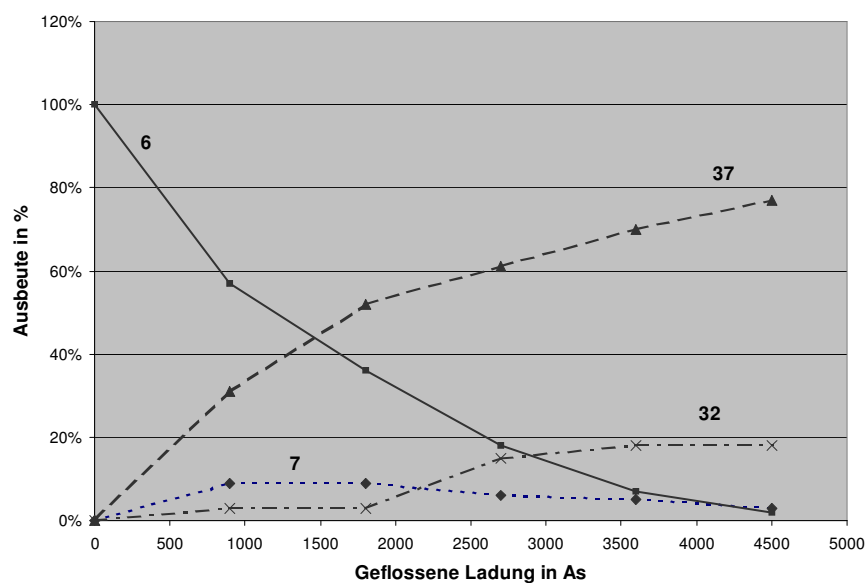


Produktverteilung nach der Electrocarboxylierung von (**6**) an einer Zink- bzw. Stahldrahtnetz-Kathode

Abbildung 10

Wie bereits weiter oben ausgeführt, entsteht die Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure **(32)** durch direkte

Elektrocarboxylierung von Dibenzofuran (**7**). Diese Reaktion findet als Folgereaktion statt und ist als Ursache für die Bildung von (**32**) während der Elektrolyse von 3-Chlordibenzofuran (**6**) sowie auch bei allen anderen chlorierten Dibenzofuranen anzusehen. Der in Abbildung 11 gezeigte Reaktionsverlauf belegt diese Aussage durch den Produktanstieg von (**32**) bei gleichzeitigem Verbrauch von (**7**).

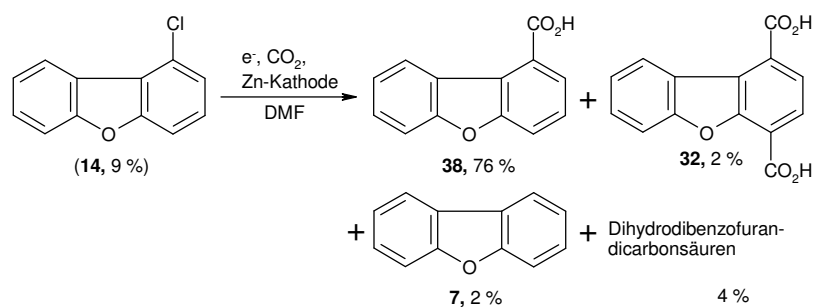


**Abbildung 11**

Reaktionsverlauf der Elektrocarboxylierung von 3-Chlordibenzofuran (**6**) an einer Zink-Kathode

Elektrocarboxylierung von 1-Chlor-dibenzofuran

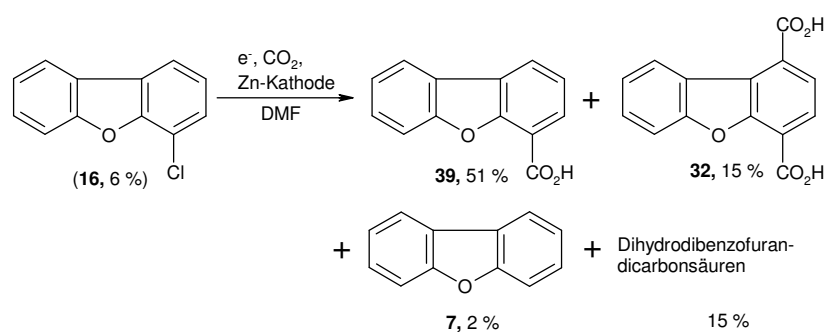
Die Elektrocarboxylierung von 1-Chlordibenzofuran (**14**) führte selektiv in sehr guten Ausbeuten zur Dibenzofuran-1-carbonsäure (**38**) (Gleichung 13). Nebenprodukte, wie das Dibenzofuran und die daraus sich bildende Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) entstanden nur in sehr kleinen Mengen. Als weitere Nebenprodukte konnten desweiteren durch GC/MS-Kopplung nicht weiter identifizierte Dihydrodicarbonsäuren nachgewiesen werden.

Direkte Elektrocarboxylierung von 1-Chlordibenzofuran (**14**)

Gleichung 13

Bei der Elektrocarboxylierung von 4-Chlordibenzofuran (**16**) ist als Hauptprodukt die Dibenzofuran-4-carbonsäure (**39**) entstanden (Abbildung 12). Die Selektivität der Reaktion war dabei recht hoch (Ausbeute an (**39**)): 51 %). Als Nebenprodukte wurden Dibenzofuran (**7**) und die Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) sowie verschiedene nicht weiter identifizierte Dihydrodibenzofuran-dicarbonsäuren gefunden (Gleichung 14).

Elektrocarboxylierung von 4-Chlor-dibenzofuran

Direkte Elektrocarboxylierung von 4-Chlordibenzofuran (**16**)

Gleichung 14

Das Auftreten von Dihydrodibenzofuran-dicarbonsäuren konnte ausschließlich bei den Elektrocarboxylierungen von 1- (**14**) bzw. 4-Chlordibenzofuran (**16**) beobachtet werden. Dies bestätigt die früheren Ergebnisse bei Enthaloxygenierungen in protischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Methanol, bei denen als Hauptprodukt stets das 1,4-Dihydrodibenzofuran

**(30)** in hohen Ausbeuten gefunden wurde. Hierbei kann ein der *Birch*-Reaktion<sup>[18][26]</sup> weitgehend analoger Mechanismus vermutet werden. Die 1- bzw. 4-Position des Dibenzofuran scheint eine besondere Sensibilität gegenüber elektrophilen Angriffen, und zwar weitgehend unabhängig vom Chlorsubstitutionsmuster, zu haben.

Die in Kapitel 5.1 berechneten Radikalanionen zeigen unabhängig vom Chlorsubstitutionsmuster eine erhöhte Spindichte im SOMO an der 1-Position. Damit wäre die Sensibilität der 1-Position erklärbar. Das Radikalanion der Dibenzofuran-1-carbonsäure wiederum zeigt eine erhöhte Spindichte im SOMO an der 4-Position. Die 4-Position wird also erst durch die Erstsitution aktiviert. Da das Radikalanion der Dibenzofuran-4-carbonsäure ebenfalls eine erhöhte SOMO-Spindichte in der 1-Position aufweist, wird die Bildung der Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure **(32)** bei allen durchgeführten Reaktionen am Dibenzofuran-System leicht verständlich.

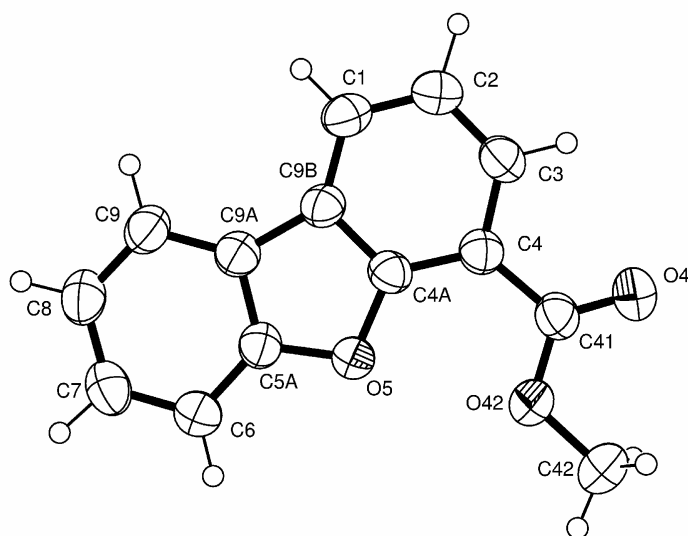


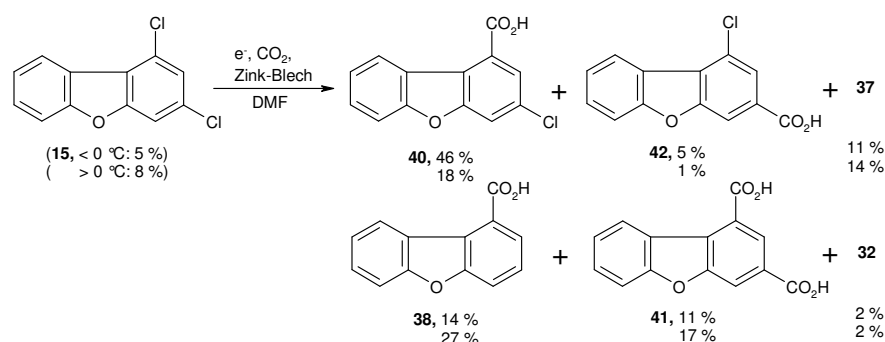
Abbildung 12

ORTEP-Plot des Methylesters der Dibenzofuran-4-carbonsäure

### 4.2.2 Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran

Die Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**) führt zu einer Vielzahl von Produkten (Gleichung 15). Trotzdem ist bei der Reaktion eine gewisse Selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen. Reaktionstemperaturen unter 0 °C begünstigen die Bildung der 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure (**40**) als Hauptprodukt. Allerdings erreicht man nur eine recht unzureichende Enthalogenisierung (vgl. Gleichung 15). Eine Erhöhung der Temperatur über 0 °C führt zu einer geringeren Selektivität. Der Enthalogenisierungsgrad ist allerdings deutlich besser als bei Reaktionstemperaturen unter 0 °C und die Hauptprodukte hierbei sind die Dibenzofuran-1-carbonsäure (**38**), -3-carbonsäure (**37**) bzw. -1,3-dicarbonsäure (**41**).

*Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran*



Direkte Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**)

Gleichung 15

Bei dieser Elektrolysereaktion entstanden zwei isomere Chlordibenzofuran-carbonsäuren. Die eindeutige Unterscheidung der Strukturen gelang auch hier durch die Auswertung der  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und deren Korrelationsspektren. Insbesondere die  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Fernkopplung HMBC lieferte wertvolle Informationen. Bei der 1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäure (**42**) koppelt das C=O-

Kohlenstoffatom in einer  $^3J$ -Kopplung zum H-2 bzw. H-4. Es zeigen sich also zwei Kopplungspartner, während bei der 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure (**40**) lediglich 1 Proton (das H-2) mit dem Carbonyl-Kohlenstoff koppeln kann.

Vom Methylester der 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure konnten Kristalle gezüchtet werden, sodaß eine Überprüfung und Bestätigung der NMR-Auswertung vorgenommen werden konnte. Der ORTEP-Plot dieser Verbindung ist in Abbildung 13 zu sehen.

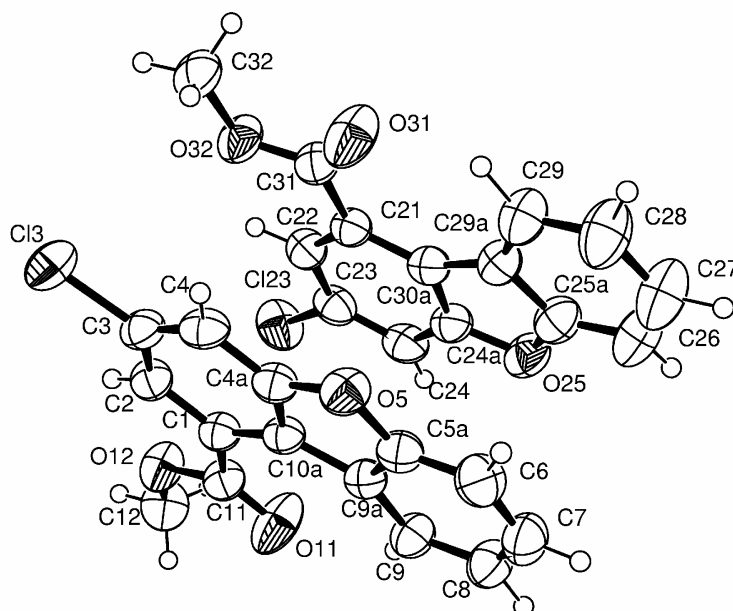


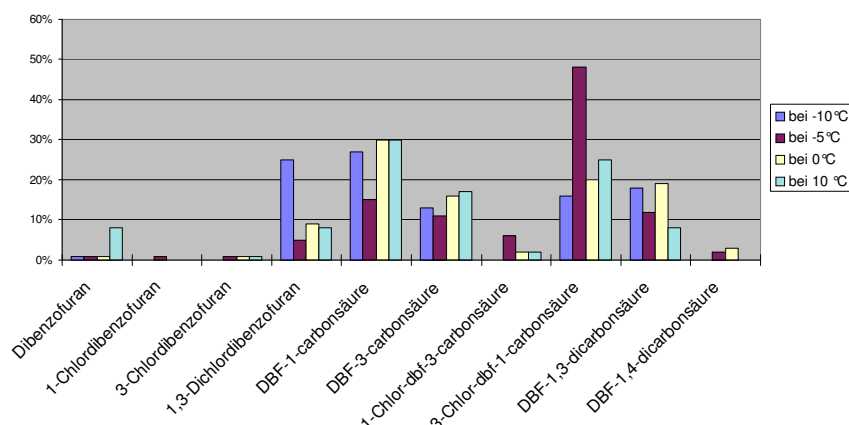
Abbildung 13

ORTEP-Plot des Methylesters der 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure

#### Variation der Reaktions-temperatur

Es wurden bei dieser Reaktion beim Parameter Temperatur noch stärkere Variationen getestet (Abbildung 14). Eine Ergebnisverbesserung konnte jedoch nicht erzielt werden. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 10 °C führte zu einer vermehrten Bildung von Neutralprodukten. Dies ist insofern verständlich, als sich bei höheren Temperaturen das Lösungsvermögen des Kohlendioxids verschlechtert und die Reaktion in verstärktem Maße auf die Protonierungsreaktion ausweicht. Eine Herabsetzung der Temperatur auf –10 °C ergab

leider keine Verbesserung der Selektivität hinsichtlich der Bildung der 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure (**40**), wie man, bedingt durch das Ergebnis bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hätte erwarten können. Es scheint vielmehr die Reaktivität insgesamt deutlich reduziert zu sein, so daß bei nur mäßigem Umsatz eine recht unselektive Reaktion stattfand.



Produktverteilung der Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**) bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 14

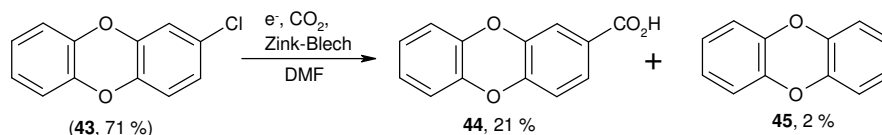
#### 4.2.3 Elektrocarboxylierung von 2-Chlordibenzo-1,4-dioxin

Chlorierte Dibenzo-*p*-dioxine („Dioxine“) sind die vielleicht umweltrelevantesten Verbindungen überhaupt. Obwohl bei Elektrolysen von Monochlor-, Dichlor- und Oligochlordibenzo-*p*-dioxinen im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß bereits gezeigt werden konnte<sup>[110]</sup>, daß in Methanol die Elektroreduktion eine Enthalogenie ermöglicht, stellt doch die Elektrocarboxylierung eine interessante Alternative dar. Es wurde das 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin (**43**) als Modells substanz gewählt.

Orientierende Versuche verliefen jedoch wenig erfolgreich. Die erwartete Dibenzo-*p*-dioxin-2-carbonsäure (**44**) wurde

*Elektrocarboxylierung von 2-Chlor-dibenzo-*p*-dioxin*

lediglich mit einer Ausbeute von 21 % gebildet. Daneben konnten noch 2 % des Dibenzo-*p*-dioxin-Grundkörpers **(45)** nachgewiesen werden (Gleichung 16).



Gleichung 16

*Direkte Elektrocboxylierung von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin (43)*

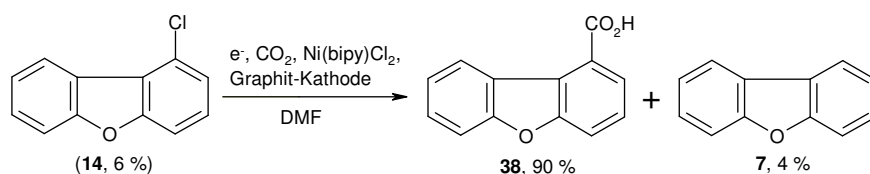
Wie auch schon bei den monochlorierten Dibenzofuranen festgestellt worden ist, verhält sich die 2-Position gegenüber der Elektroreduktion sehr reaktionsträge. Polarographische Messungen ließen im messbaren Bereich erst bei 2.0 V (*vs* Ag/AgBr in DMF/0.1m TEAB) ein Halbstufenpotential erkennen. Im CV erwies sich diese Stufe allerdings als reversibel, sodaß es sich hierbei nicht um eine Chlorabspaltung handeln kann. Es wurde deshalb darauf verzichtet, weitere Experimente in der Hoffnung durchzuführen, dieses enttäuschende Ergebnis verbessern zu können.

#### 4.2.4 Indirekte Elektrocboxylierung verschiedener Dibenzofurane

Die direkte Elektrocboxylierung der untersuchten chlorierten Dibenzofurane lieferte neben den jeweils erwarteten Carbonsäuren auch unerwartete Carbonsäuren als Nebenprodukte. So sind neben der Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure **(32)** z.T. auch verschiedene Dihydrodicarbonsäuren entstanden. Insbesondere bei der Elektrocboxylierung des 2-Chlor- **(5)** bzw. 1,3-Dichlordibenzofuran **(15)** ließ der Enthalo-genierungsgrad der Reaktion doch noch deutlichen Spielraum für Verbesserungen offen.

Im Sinne einer Ergebnisverbesserung wurde deshalb die mit D. Nünnecke am Beispiel des 1-Chlornaphthalins **(46)** entwickelte Methode der indirekten Elektrocboxylierung<sup>[82]</sup> auf die Dibenzofurane übertragen. Das Hauptinteresse bestand hierbei natürlich in einer Verbesserung der Selektivität hinsichtlich der jeweils erwarteten Carbonsäure. Desweiteren sollte eine vollständigere Enthologenierung gelingen.

Besonders bei der direkten Reaktion des 4-Chlordibenzofurans **(16)** aber auch beim 1-Chlordibenzofuran **(14)** entstanden verschiedene Dihydrodibenzofurandicarbonsäuren. Die indirekte Reaktionsführung mit Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> **(2)** als Mediator in DMF führt dagegen beim 1-Chlordibenzofuran **(14)** fast ausschließlich zur Dibenzofuran-1-carbonsäure **(38)**. Die Bildung von Dihydrodibenzofurandicarbonsäuren konnte vollständig unterdrückt werden (Gleichung 17). In kleinen Mengen bildete sich Dibenzofuran **(7)**.



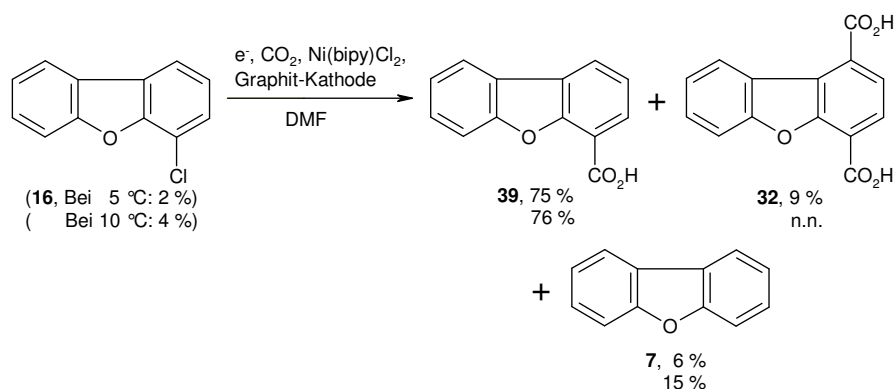
Indirekte Elektrocboxylierung von 1-Chlordibenzofuran (**14**)

*Indirekte  
Elektrocboxylierung als  
Alternative*

*1-Chlor- und  
4-Chlordi-  
benzofuran*

Gleichung 17

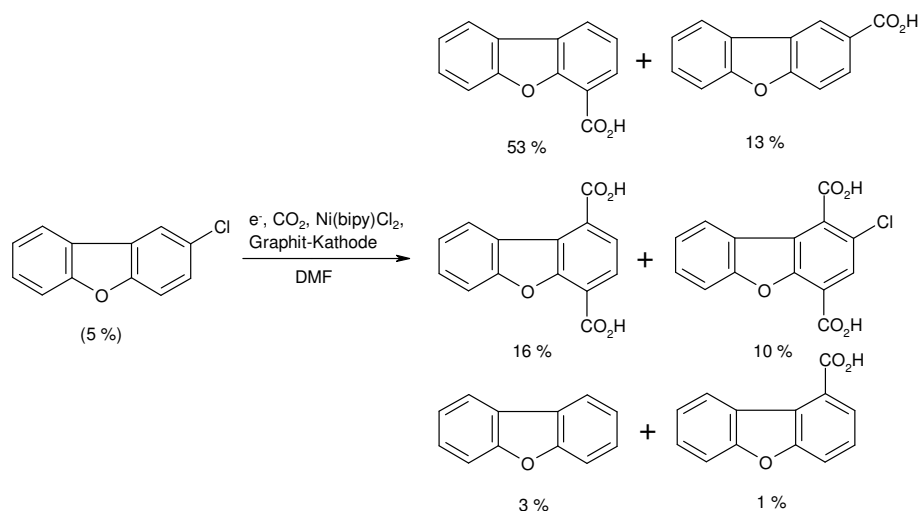
Nicht ganz so deutlich fiel die Verbesserung des Ergebnisses beim 4-Chlordibenzofuran **(16)** aus (Gleichung 18). Während bei einer Elektrolysetemperatur von 5 °C immerhin noch 9 % der Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure **(32)** gebildet wurde, lieferte die Reaktion bei 10 °C selektiv die erwartete Dibenzofuran-4-carbonsäure **(34)** ohne weitere Carbonsäuren als Nebenprodukte. Die Erhöhung der Selektivität bei den Carbonsäuren mußte jedoch in nicht unerheblichem Maße mit einer stärkeren Bildung von Dibenzofuran **(7)** erkauft werden.

**Gleichung 18***Indirekte Elektrocboxylierung von 4-Chlordibenzofuran (**16**)**2-Chlor-dibenzofuran*

Nicht in allen Fällen gelang durch die indirekte Elektrocboxylierung eine so nachhaltige Verbesserung des Ergebnisses, wie in den beiden oben angeführten Fällen. Als ein Beispiel hierzu ist das 2-Chlordibenzofuran (**5**) anzuführen. Zwar konnte durch die indirekte Reaktionsführung der Enthalo-genierungsgrad deutlich gesteigert werden, eine Selektivität zugunsten der zu erwartenden Dibenzofuran-2-carbonsäure (**31**) ließ sich allerdings nicht erreichen. Diese Carbonsäure stellt zwar immerhin 13 % des Produktgemisches, Hauptprodukt allerdings ist nach wie vor die bereits von der direkten Elektrolyse her bekannte Dibenzofuran-4-carbonsäure (**39**). Wie in Gleichung 19 zu sehen ist, bildeten sich daneben auch noch die Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) bzw. ihr 2-Chlorderivat (**33**) in nennenswerten Mengen.

Der Reaktionsverlauf zeigt einen für indirekte Elektrolysen eher untypischen Verlauf, da zu Beginn der Elektrolyse praktisch kein Umsatz erkennbar war. Erst nachdem die angelegte Zellspannung nach bereits 720 As über 3 V gestiegen war, konnte ein sprunghafter Umsatzanstieg beobachtet werden. Die mittlerweile blassere Mediatorfarbe einerseits und das völlig unselektiv gebildete Produktgemisch andererseits weisen deshalb darauf hin, daß der Reaktionsverlauf vorwiegend von direkten Kathodenreaktionen des Eduktes und seiner Folgeprodukte dominiert war. Offensichtlich ist eine

indirekte Elektrocboxylierung von 2-Chlordibenzofuran (**5**) mit Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> als Mediator nicht möglich.

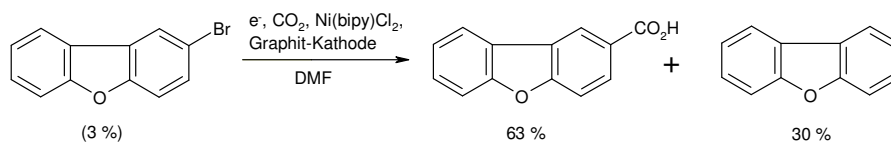


Indirekte Elektrocboxylierung von 2-Chlordibenzofuran (**5**)

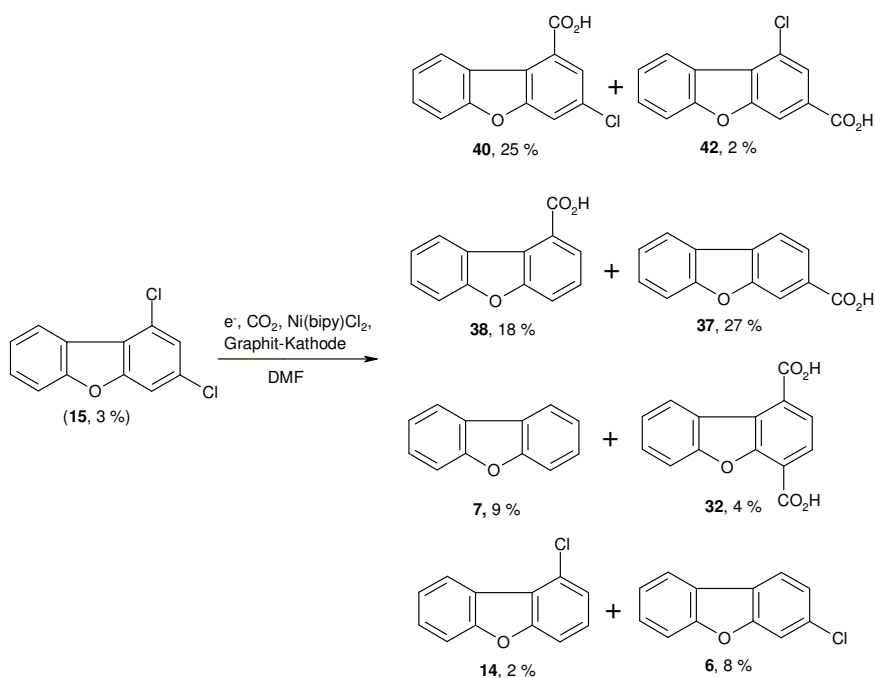
Gleichung 19

Wie man nicht nur an den Reaktionsverläufen der mit 2-Chlordibenzofuran (**5**) durchgeführten Elektrolysen erkennen kann, ist das Hauptproblem der elektroreduktiven Enthalogenerung bereits bei der Spaltung der C-Cl-Bindung zu suchen. Die Bildung chlorierter Carbonsäuren in größeren Umfang macht dies deutlich. Da sich, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, die elektroreduktive Halogenabspaltung bei halogenierten Aromaten in der Reihenfolge vom Chlor über Brom zum Iod hin leichter wird, wurde als weitere Ausgangsverbindung das 2-Bromdibenzofuran (**13**) untersucht. In der Tat bestätigen die Ergebnisse der indirekten Elektrocboxylierung dies in deutlicher Weise. Das 2-Bromdibenzofuran (**13**) ließ sich in guten Ausbeuten nahezu vollständig zur Dibenzofuran-2-carbonsäure (**31**) elektrocboxylieren (Gleichung 20). Allerdings entstand in nicht unerheblichen Mengen auch Dibenzofuran (**7**) als einziges Nebenprodukt.

2-Brom-  
dibenzofuran

**Gleichung 20***Indirekte Elektrocboxylierung von 2-Bromdibenzofuran (13)*

Das Auftreten der von den direkten Elektrolyse her bekannten Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) als Folgeprodukt konnte nicht beobachtet werden. Anscheinend findet diese Folgereaktion nur durch direkte Kathodenreaktion statt. Hierfür reichte allerdings die für die indirekte Elektrolyse angelegte Spannung nicht aus, da ja zur Unterdrückung direkter Kathodenreaktionen diese möglichst niedrig gehalten wurde.

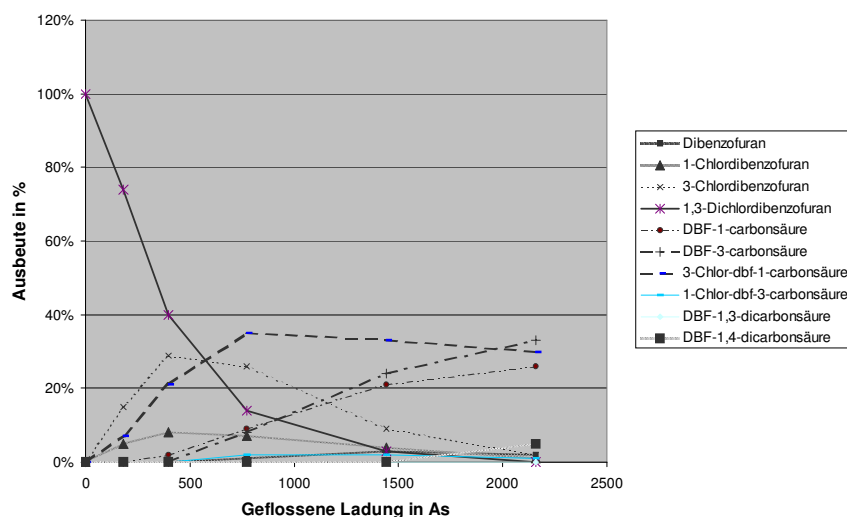
**Gleichung 21***Indirekte Elektrocboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran (15)**1,3-Dichlor-  
dibenzofuran*

Bei der indirekten Elektrocboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**) kam es vor allem auf eine Verbesserung der Enthologenierung und Erhöhung der Selektivität der Reaktion an. Diese beiden Ziele konnten leider nur bedingt erreicht werden. Der Enthologenierungsgrad liegt

bei 38 % und ist damit in etwa gleich hoch wie bei der direkten Elektrocarboxylierung.

Sowohl der Reaktionsverlauf als auch das Produktgemisch weisen auf eine ausgeprägte selektive Chlorabspaltung in der 1-Position hin. Diese Selektivität nimmt zum Ende der Elektrolyse in dem Maße ab, in dem die Zellspannung und damit der Anteil der direkten Kathodenreaktion zunimmt. Dies läßt sich z.B. an der Bildung der Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) zum Ende der Reaktion ablesen (Abbildung 15).

*Selektive  
Chlorabspal-  
tung in  
1-Position*



Reaktionsverlauf der indirekten Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**)

Abbildung 15

Auffällig am Ergebnis ist auch, daß es nicht zur Bildung der Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäure (**41**) und damit zu einer doppelten Elektrocarboxylierung kam. Die intermediär entstandene 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure (**40**) reagiert in einem zweiten Schritt ausschließlich in einer Protonierungsreaktion zur Dibenzofuran-1-carbonsäure (**38**).

*Keine doppelte  
Elektrocarb-  
oxylierung*

### 4.3 Elektrocarboxylierung der Naphthaline

*1,4-Dihydro-  
naphthalin  
Hauptprodukt  
in Methanol*

Eine direkte Elektrolyse chlorierter Naphthaline in Methanol führt neben dem enthalogenierten Grundkörper immer zu Produktgemischen bestehend aus kernhydrierten Produkten, wobei das 1,4-Dihydronaphthalin bevorzugtes Hauptprodukt ist<sup>[114][112]</sup>. Da wie auch bei den Dibenzofuranen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Fortnagel, Institut für Allgemeine Botanik, Abteilung Mikrobiologie, Universität Hamburg, die reduzierten Elektrolyseprodukte einem nachgeschalteten mikrobiellen Abbau unterzogen werden sollten, ist als wichtiges Ziel aller Elektrolysemethoden die Vermeidung von kernhydrierten Produkten anzusehen, da diese wie bereits weiter oben erwähnt, für die Mikroorganismen eine toxische Wirkung haben<sup>[41]</sup>. Unhydrierte aromatische Verbindungen, welche auch ein bis zwei Chloratome enthalten können, sind dagegen unproblematisch für die Mikroorganismen und können metabolisiert werden<sup>[120]</sup>.

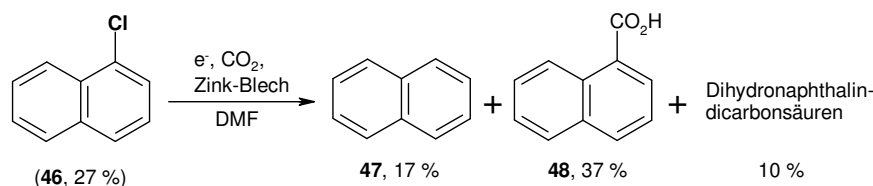
*Indirekte  
Elektrolyse oder  
Elektrocarboxy-  
lierung als  
Alternative*

Zur Vermeidung kernhydrierter Produkte hat sich die indirekte Elektrolyse mit Mediatoren als eine hervorragende Alternative zur direkten Elektrolyse herausgestellt<sup>[82][83]</sup>. Als weitere Alternative kann die Elektrocarboxylierung auch für die Naphthaline in Betracht gezogen werden. Da bei den Dibenzofuranen die Kernhydrierung erfolgreich unterdrückt werden konnte, bestand die Hoffnung, durch diese Methodik auch bei den Naphthalinen ähnliche Resultate erzielen zu können. Darüber hinaus würden die entstandenen Carbonsäuren bedingt durch ihre bessere Wasserlöslichkeit über eine höhere Bioverfügbarkeit verfügen und damit besser mikrobiell abbaubar sein.

### 4.3.1 Elektrocarboxylierung von 1-Chlornaphthalin

1-Chlornaphthalin bildet bei der direkten Elektroreduktion in Methanol ein Gemisch aus Naphthalin (**47**), Dihydro- und Tetrahydronaphthalinen<sup>[114]</sup>. Die Elektrocarboxylierung ergibt in 37 % Ausbeute die erwartete Naphthalin-1-carbonsäure (**48**) und ein Gemisch aus nicht weiter identifizierten Dihydronaphthalindicarbonsäuren, welche durch GC/MS-Kopplung als Methylester detektiert werden konnten (Gleichung 22). Di- bzw. Tetrahydronaphthaline wurden nicht gebildet.

*Naphthalin-1-carbonsäure  
Hauptprodukt  
der Reaktion*



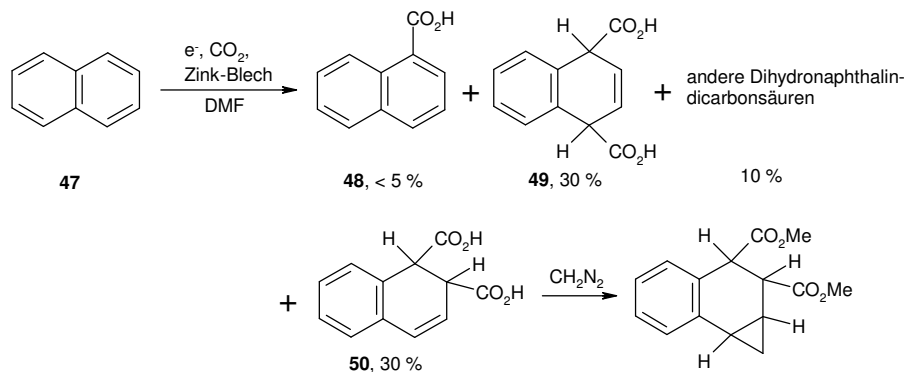
Direkte Elektrocarboxylierung von 1-Chlornaphthalin (**46**)

Gleichung 22

Die Bildung von Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren als Nebenprodukte der Reaktion deutet auf eine ähnliche Reaktionsfolge wie bei den Dibenzofuranen hin (siehe hierzu Kapitel 4.2.1). Die Bildung der 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-dicarbonsäure (**49**) bei der Elektroreduktion von Naphthalin (**47**) in DMF an einer Quecksilberkathode in Gegenwart von Kohlendioxid wurde bereits 1959 bei entsprechenden Versuchen beobachtet<sup>[116]</sup>. Es konnte also vermutet werden, daß die Hauptkomponente bei den Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren die 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-dicarbonsäure (**49**) sein würde. Dieses Ergebnis würde auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der bisherigen Elektrolysen von Naphthalinen im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Voß stehen.

Bei den in dieser Arbeit gewählten Elektrolysebedingungen erhält man ebenfalls die 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-dicarbonsäure (**49**) zusammen mit ihrem Isomer, der 1,2-

Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (**50**) und einem Gemisch bestehend aus weiteren nicht näher identifizierten Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren.



### Gleichung 23

### Direkte Elektrocarboxylierung von Naphthalin (**47**)

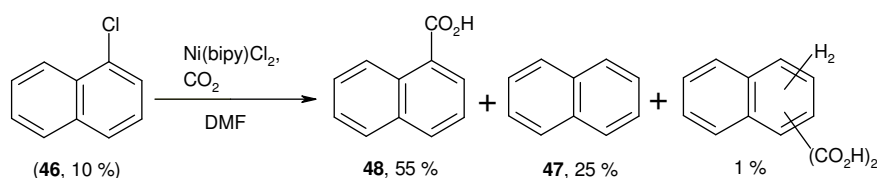
Auch beim Naphthalin (**47**) zeigt sich also die gleiche ausgeprägte Sensibilität der 1- bzw. 4-Position gegenüber elektrophilen Angriffen wie bei den Dibenzofuranen. Im Unterschied zu den Dibenzofuranen kehrt das Naphthalinsystem allerdings nicht mehr in den aromatischen Zustand zurück.

### Entwicklung der indirekten Elektrocarboxylierung

Das Ziel der vollständigen Unterdrückung der Kernhydrierung konnte also nur teilweise erreicht werden. Zwar bildeten sich keine Hydronaphthaline. Aber sowohl  $10\%$  Dihydronaphthalindicarbonsäuren als Nebenprodukte als auch der unvollständige Umsatz der Reaktion lassen dennoch Spielraum für Verbesserung. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit D. Nünneke die indirekte Elektrocarboxylierung am Beispiel des 1-Chlornaphthalins (**46**) als Kombination aus der indirekten Elektrolse mit der Elektrocarboxylierung entwickelt. Die Vorteile beider Verfahren sollten hierbei in einer neuen Methodik vereint werden.

### 4.3.2 Indirekte Elektrocboxylierung verschiedener Naphthaline

1-Chlornaphthalin (**46**) lässt sich an einer Graphitkathode mit  $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  (**2**) als Mediator selektiv zur Naphthalin-1-carbonsäure (**48**) elektrocboxylieren. Die Bildung von Dihydroprodukten lässt sich hierbei nahezu vollständig unterdrücken. Es ließen sich durch GC/MS-Kopplung lediglich 1 % verschiedener Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren nachweisen (Gleichung 24).



Indirekte Elektrocboxylierung von 1-Chlornaphthalin (**46**)

*Selektive  
Bildung der  
Naphthalin-1-  
carbonsäure*

Gleichung 24

In Abbildung 16 ist der Verlauf der Elektrolyse gezeigt. Deutlich zu sehen ist die Bildung der Naphthalin-1-carbonsäure (**48**) bei gleichzeitigem Verbrauch des Eduktes. Daneben bildet sich in kleineren Mengen Naphthalin (**47**). Diese Produkte gehen aus der Mediatorreaktion hervor. Zum Ende der Reaktion nimmt die Zellspannung verfahrensbedingt leicht zu und ermöglicht dann auch direkte Kathodenreaktionen. Als Folge davon kommt es zur Bildung der Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren.

*Verlauf der  
Reaktion*

Eine zunehmende Deaktivierung des Mediators ließ sich zudem leicht durch die Entfärbung der Reaktionslösung erkennen. Die Elektrolyse wurde zu diesem Zeitpunkt abgebrochen, um die direkte Kathodenreaktion zu vermeiden, welche letztendlich nur noch zu kernhydrierten Produkten geführt hätte.

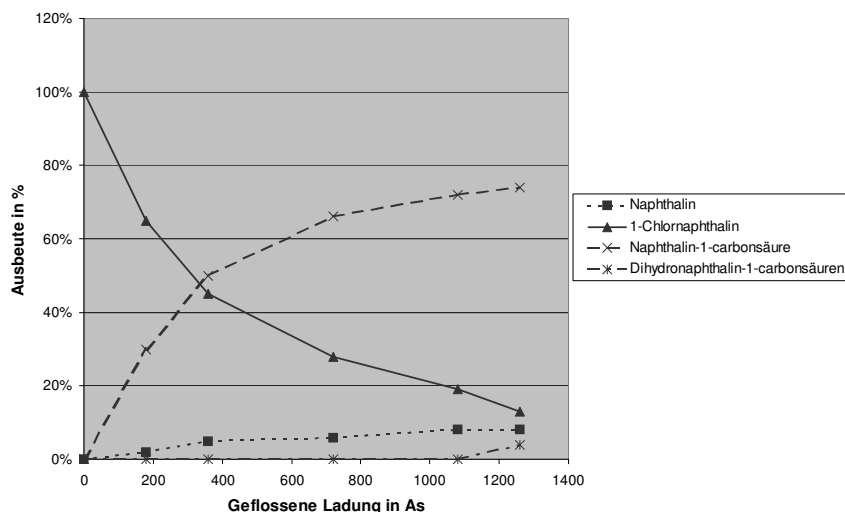


Abbildung 16

Reaktionsverlauf der indirekten Elektocarboxylierung von 1-Chloronaphthalin (46) mit Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> (2) als Mediator

#### 4.4 Elektrohydroxyethylierung der 1-Halogennaphthaline mit Acetaldehyd

Acetaldehyd  
ein  
interessantes  
Elektrophil

Zur Erschließung weiterer Stoffklassen sollten neben dem Kohlendioxid auch andere Elektrophile bei der elektroreduktiven Enthlogenierung getestet werden. Acetaldehyd stellt in diesem Zusammenhang eine sehr interessante Alternative dar. Als Flüssigkeit läßt er sich ohne zusätzlichen apparativen Aufwand als Cosolvent im Überschuß einsetzen. Zudem handelt es sich um ein recht reaktives und vergleichsweise untoxisches Elektrophil.

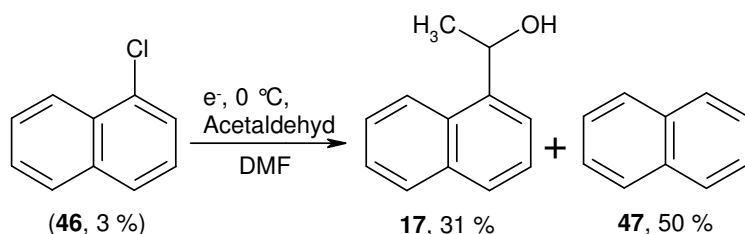
Bildung  
sekundärer  
Alkohole

Prinzipiell führt der Einsatz von Acetaldehyd zur Bildung von sekundären Alkoholen. In diesem speziellen Beispiel kommt man zum 1-(1-Naphthyl)-ethanol. R(+)-1-(1-Naphthyl)-ethanol dient z. B. in der organischen Synthesechemie als chirales Hilfsreagenz für die Überführung von prochiralen Anhydriden in chirale Monoester.<sup>[103]</sup> Mit Acetaldehyd würde man also aus synthetischer Sicht zu einer sehr interessanten Stoffklasse gelangen.

Für die ersten Testversuche wurde zunächst das 1-Chlornaphthalin als Modellsubstanz gewählt. Dabei wurden zur Optimierung des Elektrolyseergebnisses verschiedene Reaktionstemperaturen und Kathodenmaterialien erprobt. Aus diesen Versuchen ergaben sich folgende optimierte Elektrolyseparameter:

- Graphit als Kathodenmaterial
- 0 °C als Reaktionstemperatur
- 20 ml Acetaldehyd als Cosolvent zu 60 ml DMF

*Erprobung  
optimaler  
Elektrolysebe-  
dingungen*



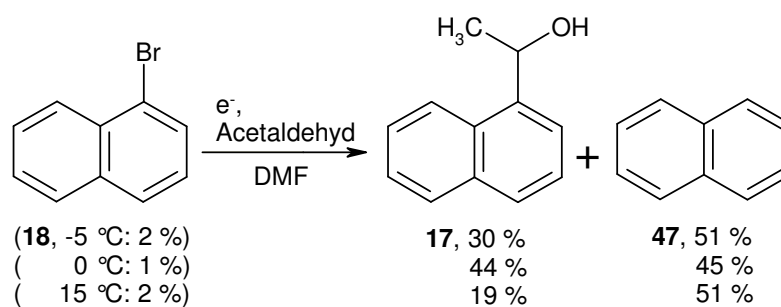
*Hydroxyethylierung von 1-Chlornaphthalin (**46**)*

*Gleichung 25*

Bei Anwendung dieser Parameter erhält man das 1-(1-Naphthyl)-ethanol (**17**) in 37 % Ausbeute bei einer praktisch vollständigen Enthalogenisierung des eingesetzten Eduktes. Das eigentliche Hauptprodukt der Reaktion ist allerdings Naphthalin (**47**) (59 %).

Um die Ausbeute vom 1-(1-Naphthyl)ethanol zu erhöhen wurde als weiteres Edukt das leichter zu enthalogenierende 1-Bromnaphthalin gewählt. Bei Anwendung der oben beschriebenen Elektrolyseparameter wurde der 1-(1-Naphthyl)-ethanol (**17**) in nunmehr 44 % Ausbeute erhalten, wobei auch hier das Edukt vollständig enthalogeniert wurde. Eine weitere Optimierung der Elektrolyseparameter gelang leider nicht.

*1-Brom-  
naphthalin als  
weiteres Edukt*

**Gleichung 26***Hydroxyethylierung von 1-Bromnaphthalin (**18**)*

Die bei anderen Elektrolysen von halogenierten Naphthalinen störende Kernhydrierung wurde hier nur in sehr geringem Umfang beobachtet, da die Elektrolysespannungen vergleichsweise niedrig gehalten werden konnten.



## 5 Semiempirische und dichtefunktionale Reaktionspfadberechnungen

Die theoretischen Modelle des Molecular Modelling lassen sich in zwei große Gruppen einteilen:

*Empirische und quantenmechanische Modelle*

- Die rein empirischen Modelle, die in einem Molekül die zwischen den Atomen herrschenden Kräfte mit den Gleichungen der klassischen Mechanik beschreiben und
- die verschiedenen quantenmechanischen Modelle, die sich in dem Grad der Genauigkeit unterscheiden, die zur näherungsweisen Lösung der Schrödinger-Gleichung benutzt werden.

Untersuchungen zu Reaktionsmechanismen lassen sich nur mit quantenmechanischen Methoden durchführen. Die Berechnung des Übergangszustandes einer Reaktion und damit die Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit, und eine Reihe anderer physikalischer Eigenschaften lassen sich klassisch nicht beschreiben.

Das Problem aller quantenchemischen Berechnungen der Energien, Strukturen und Eigenschaften von Molekülen besteht darin, brauchbare Näherungen für die Lösung der Schrödinger-Gleichung zu finden. Exakt gelöst, d.h. ohne irgendeine Näherung, wurde die Schrödinger-Gleichung mit enormem numerischen Aufwand bis jetzt nur für sehr kleine Moleküle, wie z.B. H<sub>2</sub>.

*Born-Oppenheimer-Näherung*

Die Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung) separiert die Kernbewegung von der Elektronenbewegung<sup>[19]</sup>. Voraussetzung hierfür ist die Annahme, daß die Dynamik der Atomkerne im Vergleich zur Elektronenbewegung aufgrund des Massenunterschieds (~ 1000:1) vernachlässigt werden kann.

Der Born-Oppenheimer-Ansatz ist für die Mehrzahl der chemischen Probleme akzeptabel, und praktisch alle semiempirischen und DFT-Programme basieren auf dieser Näherung.

Die so erhaltene elektronische Wellenfunktion beschreibt jedoch immer noch ein Mehrkörperproblem. Es müssen also noch weitere Näherungen eingeführt werden, um bei molekularen Systemen für die Schrödinger-Gleichung eine Näherungs-Lösung zu erhalten.

Die Hartree-Fock-Näherung (HF)<sup>[40]</sup> beschreibt die Gesamtwellenfunktion des Moleküls durch eine Slater-Determinante, aufgebaut aus Einelektronen-Wellenfunktionen (Spin-Orbitale), wodurch das Vielteilchenproblem auf die Lösung von Einteilchen-Problemen reduziert wird (MO-Näherung). Ein Molekülorbital wird als Linearkombination geeigneter Atomorbitale (Basissatz) formuliert (LCAO). Die Schrödinger-Gleichung kann dann iterativ durch Anwendung des Self-Consistent-Field (SCF)-Verfahrens gelöst werden.

*Hartree-Fock-  
Näherung*

Vernachlässigt wird dabei die Korrelation der Bewegung eines Elektrons mit der Bewegung der übrigen Elektronen. Den Unterschied zwischen der Energie, berechnet nach dem HF-Verfahren, und dem Wert der exakten Energie nach der Schrödinger-Gleichung bezeichnet man als Korrelationsenergie. Sie beträgt relativ zur Gesamtenergie eines Moleküls meist nicht einmal ein Prozent

Die teilweise Vernachlässigung der Elektronenkorrelation durch die Einelektronen-Näherung in den HF-Verfahren wird in den sogenannten post-HF-Verfahren z.B. durch störungstheoretische Korrekturen nach Møller-Plesset, Configuration Interaction (CI)-Ansätze, Coupled-Cluster (CC)-Theorie und Dichte-Funktional-Theorie (DFT) oder durch Multireferenz-Methoden (MCSCF, CASSCF) zu einem guten Teil ausgeglichen.

*Semiempirische  
Verfahren*

Im Gegensatz zu den Ab-initio-Methoden, welche die Schrödinger-Gleichung zwar im Rahmen der eben beschriebenen Näherungen, aber ohne weitere Einschränkungen „von Anfang an“ zu lösen versuchen, werden in den semiempirischen Verfahren weitere Vereinfachungen eingeführt.

Naheliegender ist es, nur die Valenzelektronen explizit zu behandeln und die tiefer liegenden Schalen mit dem Kern zusammenzufassen (Kohlenstoff erhält so die fiktive Kernladung +4). Rechtfertigung dafür ist die Annahme, daß chemische Veränderungen sich in erster Linie zwischen den Valenzelektronen abspielen. Diese Valenzorbitale werden noch durch experimentell oder in komplizierten Berechnungen ermittelte Daten über Form und Koeffizienten der AO's modifiziert. Zusätzlich zu diesen allgemeinen Vereinfachungen liegen bei verschiedenen semiempirischen Methoden noch weitere zweckspezifische Vereinfachungen vor.

*Dichtefunk-  
tionaltheorie*

Eine weitere interessante Alternative zu den ab-initio-Verfahren, bei dem die Elektronenkorrelation explizit berücksichtigt wird und demgemäß keine rechenintensiven Post-HF-Rechnungen nötig sind, bietet die Dichtefunktionaltheorie. Der Grundgedanke der DFT ist, die komplizierte n-Elektronen Wellenfunktion  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  in der Schrödinger-Gleichung durch die einfachere Elektronendichte  $\sigma(r)$  mit den damit einhergehenden Gleichungssystemen zu ersetzen. Energie, Wellenfunktion und alle elektronischen Grundzustands-Eigenschaften können dadurch mit Hilfe ihrer Elektronendichte abgeleitet werden. Die elektronische Energie  $E[(\sigma)r]$ , geschrieben als Funktional, wird in diesem Zusammenhang in mehrere genäherte Funktionale unterteilt:

$$E[\sigma(r)] = E^T[\sigma(r)] + E^V[\sigma(r)] + E^J[\sigma(r)] + E^{XC}[\sigma(r)]$$

Dabei ist  $E^T[(\sigma)r]$  das energetische Funktional,  $E^V[(\sigma)r]$  der Term für die Elektron-Kern-Anziehung und  $E^J[(\sigma)r]$  das Funktional zur Berücksichtigung der klassischen Elektron-Elektron-Abstoßung. Besondere Bedeutung kommt dem Austausch-Korrelations-Funktional  $E^{XC}[(\sigma)r]$  zu, das die nichtklassischen Teile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Form eines Austauschfunktionals  $E^X[(\sigma)r]$  und eines Korrelationsfunktionals  $E^C[(\sigma)r]$  berücksichtigt. Beide Funktionale können dabei nur von der Elektronendichte selbst abhängen (lokale Dichte-Näherung, LDA)<sup>[63]</sup> oder von der Elektronendichte und ihrem Gradienten (gradientenkorrigierte Funktionale). Vergleichsweise neu sind sogenannte Hybridfunktionale, die eine Mischung aus HF- und DFT-Austauschwechselwirkung und DFT-Korrelationswechselwirkung enthalten. Als Beispiel diene hier das Becke-3-Parameter-Funktional (B3)<sup>[13][14]</sup>, das kombiniert mit den Korrelationsfunctionalen nach Lee, Yang und Parr (LYP)<sup>[70]</sup> oder Perdew und Wang (PW91) im Spartan-Programm-Paket als pBP-Theorie implementiert ist.

## 5.1 Berechnungen zu den chlorierten Dibenzofuranen

Die vier monohalogenierten Dibenzofurane zeigen bei der elektroreduktiven Enthalogenisierung sowohl bezüglich der Reaktivität als auch der Produktselektivität stark unterschiedliches Reaktionsverhalten. Hierbei nimmt das 2-Chlordibenzofuran (**5**) eine Sonderstellung ein. Bei der elektroreduktiven Carboxylierung zeigte sich bei dieser Verbindung über eine deutlich erschwerte Chlorabspaltung hinaus eine vollkommen unerwartete Produktselektivität. Die Elektrocboxylierung des 1- (**14**) bzw. 4-Chlordibenzofurans (**16**) führte neben der Bildung der erwarteten

*Reaktionspfad-  
berechnungen  
zur Verifizierung  
der  
experimentellen  
Ergebnisse*

Monocarbonsäure zu kernhydrierten Dicarbonsäuren. Um diese experimentellen Ergebnisse auch modelltheoretisch verifizieren zu können, wurden hierzu sowohl Reaktionspfad- als auch Spindichteberechnungen durchgeführt. Diese Berechnungen sollten Hinweise darauf geben, bei welchem Teilschritt der Reaktionsfolge die Reaktivitätsunterschiede auftreten.

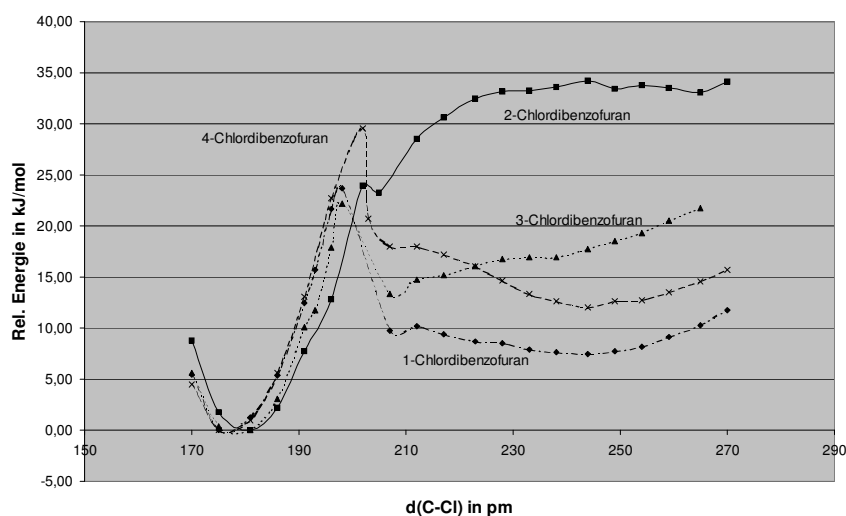
Wie bereits in Kapitel 2.2 ausgeführt worden ist, kann die elektroreduktive Carboxylierung in vier Teilschritte untergliedert werden. Nach Übertragung eines Elektrons an der Kathode bildet sich ein Radikalanion, welches durch Abspaltung des Chlorid-Anions zu einem Radikal weiter reagiert. Dieses nimmt an der Kathode ein weiteres Elektron auf, um anschließend in der Lösung mit dem CO<sub>2</sub> zum Carboxylat-Anion weiter zu reagieren.

#### *Dichtefunktional- berechnungen*

Alle bisherigen Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß der entscheidende Reaktivitätsunterschied der Chlorabspaltung beim Radikalanion liegt. Aus diesem Grund wurden die ersten Berechnungen auf diesen Reaktionsschritt konzentriert. Die Berechnungen erfolgten sowohl semiempirisch mit der PM3-Methode<sup>[98]</sup>, als auch dichtefunktional mit der pBP-Theorie<sup>[13]</sup>. Die den Berechnungen zugrundeliegenden Startgeometrien wurden mit der im Programm implementierten Kraftfeldmethode *Sybyl* voroptimiert. Als weitere Parameter wurde die Ladung auf -1 (Multiplizität: doublet) gesetzt und bei den Dichtefunktionalberechnungen der DN\*-Basisatz verwendet. Für die Reaktionspfadberechnungen wurde die Bindungslänge der C-Cl-Bindung schrittweise von 170 pm auf 270 pm verlängert und für alle Schritte eine Geometrieoptimierung berechnet.

Werden die für die Einzelschritte berechneten Molekülenergien in Abhängigkeit vom C-Cl-Bindungsabstand aufgetragen, erhält man den gewünschten Ausschnitt der

Reaktionskoordinate. In Abbildung 17 sind die Reaktionskoordinaten der DFT-Rechnungen dargestellt.



*DFT-Reaktionspfade der vier Monochlordibenzofurane*

**Abbildung 17**

*Abknicken der  
C-Cl-Bindung*

Man erkennt deutlich, daß die Chlorabspaltung beim 2-Chlordibenzofuran-Radikalanion im Unterschied zu den anderen Radikalanionen anscheinend ohne Energiegewinn stattfindet. In Abbildung 18 ist zu sehen, daß dieser Energiegewinn der anderen drei Monochlordibenzofuran-Radikalanionen mit einem Abknicken der C-Cl-Bindung einhergeht. Interpretiert man die lokalen Minima als einen Bindungsbruch, so läßt sich zudem eine Reihenfolge bezüglich der Spaltung der C-Cl-Bindung aufstellen. Demnach erfolgt diese Spaltung beim 2-Chlordibenzofuran mit 203 pm am spätesten, gefolgt vom 4-Chlordibenzofuran (201 pm), dem 1-Chlordibenzofuran (198 pm) und dem 3-Chlordibenzofuran (196 pm). Je früher die Spaltung der C-Cl-Bindung erfolgt, desto leichter sollte das betreffende Monochlordibenzofuran sich elektroreduktiv enthalogenieren lassen.

*$\pi$ -Komplex mit  
Side-on-  
Koordinierung*

Das Abknicken der C-Cl-Bindung kann in der Weise interpretiert werden, daß die  $\sigma$ -Bindung in einen  $\pi$ -Komplex übergeht mit einer Art Side-on-Koordinierung. Dadurch wird es einem angreifenden Elektrophil bereits vor der endgültigen Abspaltung des Chlors möglich, sich dem  $\pi$ -Elektronensystem des Ringes von der anderen Seite zu nähern.

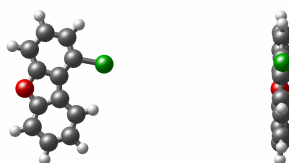
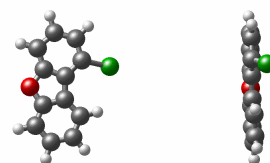
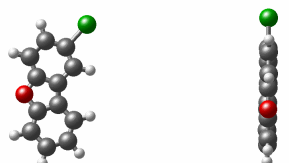
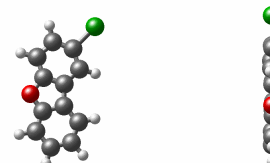
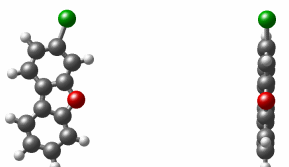
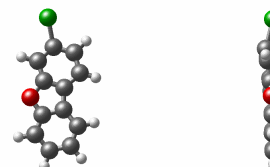
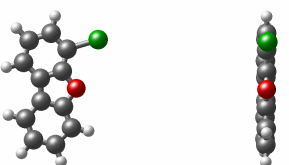
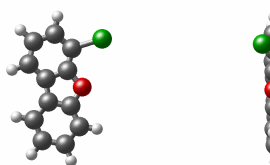
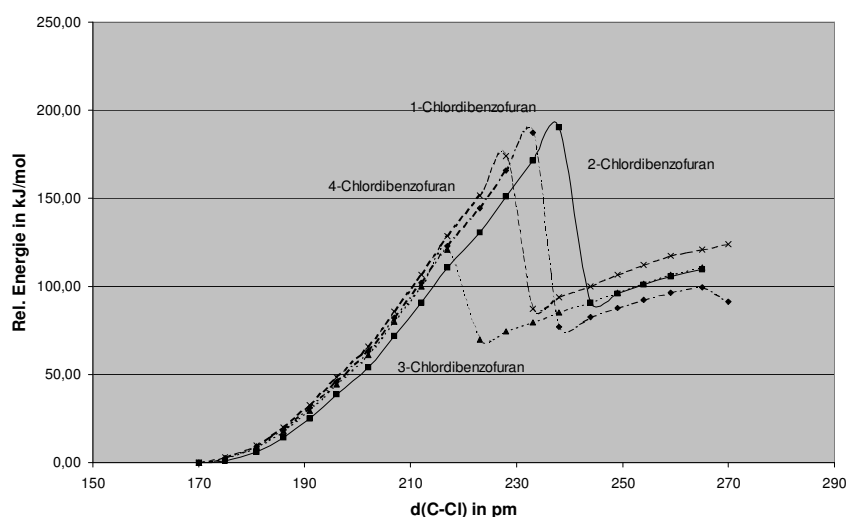
**1-Chlordibenzofuran:** $d(\text{C-Cl}) = 198 \text{ pm}$  $\delta(\text{C3, C2, C1, Cl}) = 180^\circ$  $d(\text{C-Cl}) = 202 \text{ pm}$  $\delta(\text{C3, C2, C1, Cl}) = 152^\circ$ **2-Chlordibenzofuran:** $d(\text{C-Cl}) = 203 \text{ pm}$  $\delta(\text{C4, C3, C2, Cl}) = 180^\circ$  $d(\text{C-Cl}) = 207 \text{ pm}$  $\delta(\text{C4, C3, C2, Cl}) = 177^\circ$ **3-Chlordibenzofuran:** $d(\text{C-Cl}) = 196 \text{ pm}$  $\delta(\text{C4a, C4, C3, Cl}) = 180^\circ$  $d(\text{C-Cl}) = 202 \text{ pm}$  $\delta(\text{C4a, C4, C3, Cl}) = 158^\circ$ **4-Chlordibenzofuran:** $d(\text{C-Cl}) = 201 \text{ pm}$  $\delta(\text{C2, C3, C4, Cl}) = 180^\circ$  $d(\text{C-Cl}) = 207 \text{ pm}$  $\delta(\text{C2, C3, C4, Cl}) = 153^\circ$ 

Abbildung 18

Übergangszustände der Monochlordibenzofuran-Radikalanionen

Ganz ähnliche Ergebnisse liefert auch die semiempirische Berechnung des Reaktionspfades (siehe Abbildung 19). Der Bindungsbruch erfolgt beim 3-Chlordibenzofuran beim kürzesten C-Cl-Bindungsabstand und darüber hinaus bei der niedrigsten Aktivierungsenergie. Beim 2-Chlordibenzofuran dagegen ist die höchste Aktivierungsenergie der vier Monochlordibenzofurane erst bei einem viel größeren Bindungsabstand erreicht.

*Semiempirische  
Rechnungen*



*Semiempirische Reaktionspfade der 4 Monochlordibenzofurane*

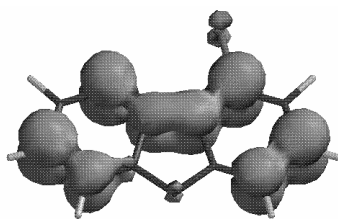
*Abbildung 19*

Damit lässt sich auch mit dieser Rechnung das experimentelle Ergebnis gut verifizieren. Die Werte der von dieser Methode berechneten Aktivierungsenergien dürften allerdings zu hoch sein und sind deshalb nur untereinander vergleichbar. Der entscheidende Beitrag zur Gesamtaktivierungsenergie wird bei der heterogenen Kathodenreaktion der Elektronenübertragung aufzubringen sein und kann durch das Einstellen des Halbstufenpotentials erreicht werden. Die eigentlichen Reaktivitätsunterschiede zeigen sich in der anschließenden Folgereaktion des Radikalanions in Lösung.

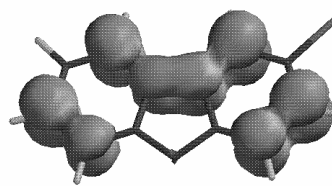
*Spindichte-  
berechnungen*

Als weiterer wichtiger Aspekt zur Erklärung der Reaktivitäts- und vor allen Selektivitätsunterschiede wurden die Spindichten im SOMO des Radikalanions angesehen. Die Spaltung der C-Cl-Bindung sollte um so leichter sein, je größer die SOMO-Spindichte am Chlor-tragenden Kohlenstoff ist, da dies zu einer Schwächung der C-Cl-Bindung führt.

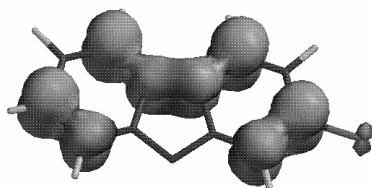
1-Chlordibenzofuran:



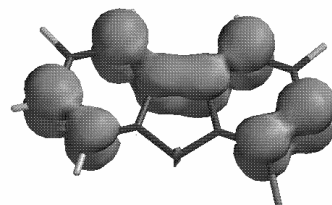
2-Chlordibenzofuran:



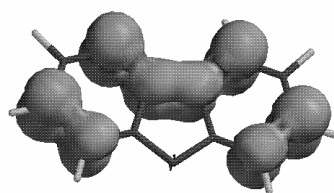
3-Chlordibenzofuran:



4-Chlordibenzofuran:



Dibenzofuran:

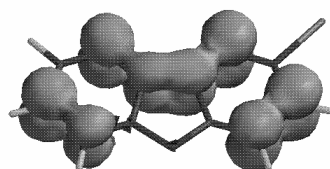
**Abbildung 20**

*SOMO-Spindichteverteilungen der Dibenzofuranradikalanionen*

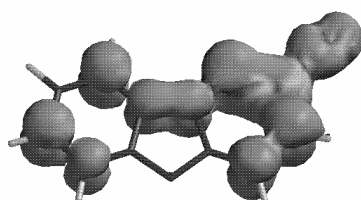
Entsprechende Berechnungen an allen vier Monochlordibenzofuranen einerseits und am Dibenzofuran-Grundkörper andererseits zeigen, daß die 1-, 3- und 4-Position deutliche SOMO-Spindichten aufweisen. Lediglich die 2-Position zeigt keine Spindichte-Werte. Anstelle der Chlorabspaltung gewinnen damit Alternativreaktionen an

Bedeutung wie z.B. der Kohlendioxidangriff an der 1- bzw 4-Position, welcher dann zu den gefundenen Produkten führt. Die eigentliche Substitutionsreaktion des Chlors findet nicht statt.

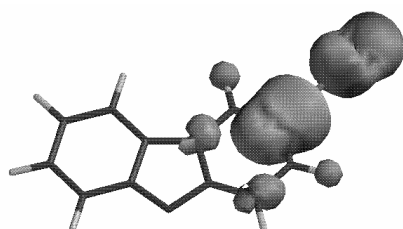
**2-Chlordibenzofuran:**



$d(\text{C-Cl}) = 202 \text{ pm}$

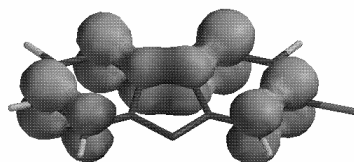


$d(\text{C-Cl}) = 205 \text{ pm}$

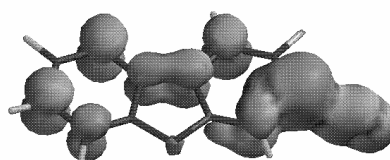


$d(\text{C-Cl}) = 300 \text{ pm}$

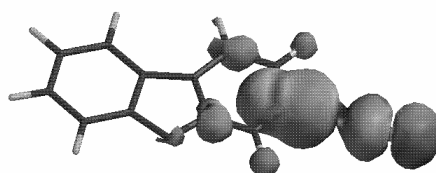
**3-Chlordibenzofuran:**



$d(\text{C-Cl}) = 198 \text{ pm}$



$d(\text{C-Cl}) = 202 \text{ pm}$



$d(\text{C-Cl}) = 300 \text{ pm}$

*SOMO-Spindichte Verteilung der Radikalanionen von 2- (5) bzw. 3-Chlordibenzofuran (6) bei ausgewählten C-Cl-Bindungsabständen*

**Abbildung 21**

Die Frage, die sich jetzt stellte, war, wie sich die SOMO-Spindichte Verteilung in Abhängigkeit des C-Cl-Bindungsabstandes verhalten würde. Um diese interessante Fragestellung beantworten zu können, wurden die entscheidenden Punkte im Reaktionsverlauf erneut berechnet. Die Ergebnisse hierzu am Beispiel der Radikalanionen vom 2- bzw. 3-Chlordibenzofuran sind in Abbildung 21 zu sehen.

*SOMO-Spindichte in Abhängigkeit des C-Cl-Abstandes*

Man erkennt, daß das abspaltende Chloridanion die Elektronendichte zu sich hinüberzieht. Mit zunehmendem Bindungsabstand geht das  $\pi$ -SOMO in ein antibindendes  $\sigma^*$ -SOMO über.

Somit läßt sich die Sonderstellung des 2-Chlordibenzofurans (**5**) bezüglich der Reaktivität als auch der Produktselektivität auch mit Hilfe dieser Berechnungen eindrucksvoll bestätigen.

Zur Klärung der besonderen Sensibilität der 1- bzw. 4-Position gegenüber Substitutionen wurden auch hierzu Spindichteberechnungen herangezogen. Wie bei allen vier Monochlordibenzofuranen, zeigt auch der unhalogenierte Grundkörper als Radikalanion praktisch eine identische SOMO-Spindichteverteilung (Abbildung 20). Nimmt man jetzt noch das Radikalanion der Dibenzofuran-1 bzw. -4-carbonsäure hinzu, so ist klar erkennbar, daß die SOMO-Spindichte an der 1- bzw. 4-Position deutlich erhöht ist, sodaß eine weitere Substitution eigentlich nur an diesen beiden Positionen zu erwarten ist. Damit wird das Auftreten der Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) bei allen Elektrocarboxylierungen als direkt aus Dibenzofuran gebildetem Elektrolyseprodukt erklärbar.

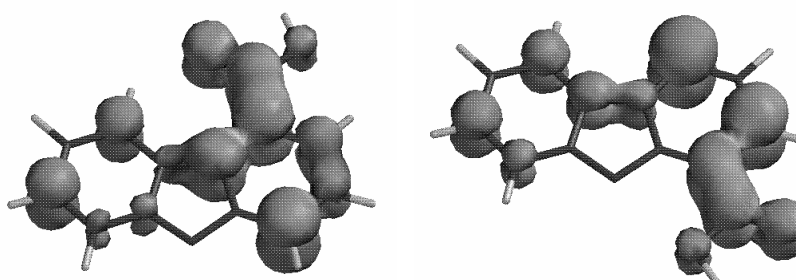


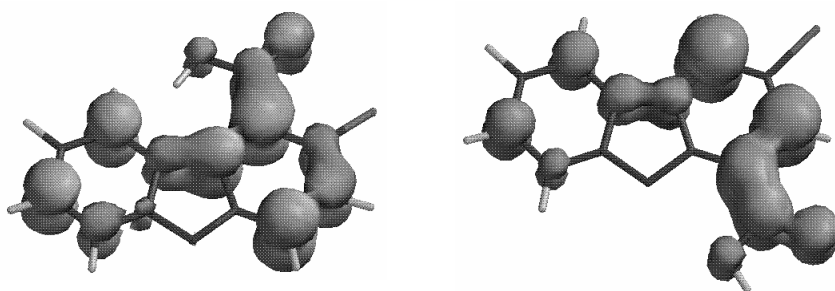
Abbildung 22

SOMO-Spindichteverteilungen der Radikalanionen der Dibenzofuran-1- bzw. -4-carbonsäure

Dieses Ergebnis läßt auch Rückschlüsse auf den möglichen Reaktionsablauf einer direkten Elektrocarboxylierung von Dibenzofuran (**7**) zu. Ein konzertierter Angriff von Kohlendioxid auf das Dibenzofuran (**7**) scheint ausgeschlossen.

Die zusätzliche Aktivierung der jeweiligen *p*-Position durch die Erstsabstitution macht vielmehr einen stufenweisen Angriff des Kohlendioxids wahrscheinlich. Das Auftreten der Dibenzofuran-1- (**38**) bzw. -4-carbonsäure (**34**) als Nebenprodukt im Produktgemisch ist hierfür ein weiterer Beleg.

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für die Carboxylierung von 2-Chlordibenzofuran (**5**). Nach der Erstsabstitution von Kohlendioxid entweder in der 1-Position zur 2-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure oder der 4-Position zur 2-Chlordibenzofuran-4-carbonsäure kommt es zur Aktivierung der jeweils gegenüberliegenden Position. Immer jedoch bleibt die 2-Position deaktiviert. Die 2-Chlordibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**33**) als zweites Hauptprodukt bei der Elektrocboxylierung von 2-Chlordibenzofuran (**5**) läßt sich somit auch gut erklären.



SOMO-Spindichtevertellungen der Radikalanionen der 2-Chlordibenzofuran-1- bzw. -4-carbonsäure

Abbildung 23

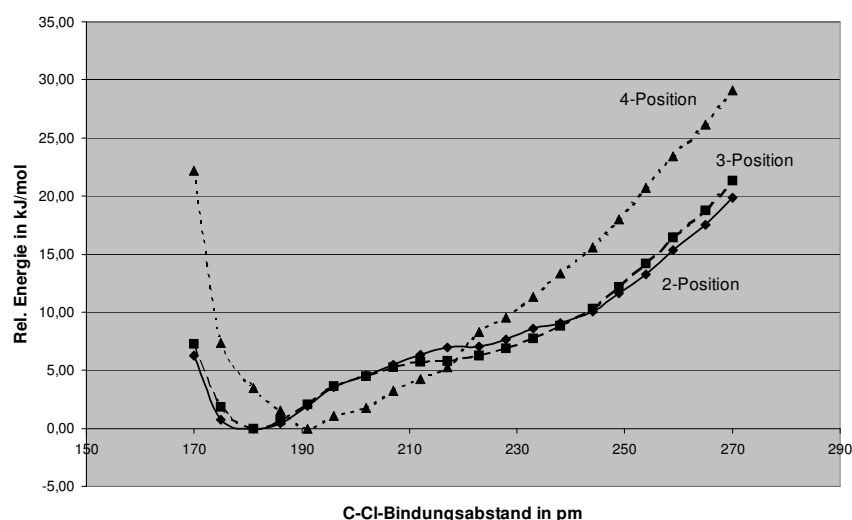
## 5.2 Berechnungen zu den chlorierten Benzolen

Die in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 beschriebenen Electrocboxylierungen zeigen, daß es möglich ist, bei höherchlorierten Benzolen mehr als nur eine Carboxylgruppe in das Molekül einzuführen. Dieses Ergebnis muß allerdings mit

einem nur unzureichenden Enthalogenisierungsgrad erkaufte werden. Da bei der Elektrocboxylierung von Hexachlorbenzol (**20**) die Pentachlorbenzoesäure (**23**) als Hauptprodukt in hohem Überschuß entstanden ist, stellt sich natürlich die Frage, ob die Einführung einer Carboxylgruppe in das Molekül womöglich die Chlorabspaltung deutlich erschwert. Um diese Frage beantworten zu können, wurden auch für die Elektrocboxylierung von Hexachlorbenzol (**20**) Reaktionspfad- und Spindichteberechnungen durchgeführt.

*Cl-Abspaltung  
bei der  
Pentachlorben-  
zoesäure*

Zunächst wurden Reaktionspfadberechnungen zur Pentachlorbenzoesäure (**23**) durchgeführt. Gegenstand dieser Berechnungen war die Chlorabspaltung aller drei Positionen beim Radikalanion. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 24 gezeigt.



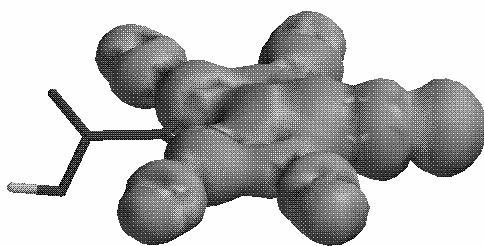
**Abbildung 24**

*DFT-Reaktionspfade der Chlorabspaltung beim Radikalanion von Pentachlorbenzoesäure*

Wie in Abbildung 24 zu sehen ist, findet die Chlorabspaltung an allen drei Positionen ohne einen Energiegewinn statt. Dies sollte sich deaktivierend auswirken. Desweiteren ist zu erkennen, daß das Energieoptimum des C-Cl-Bindungsabstandes der 4-Position bei deutlich längeren Bindungslängen als bei den anderen Positionen liegt. Eine

Chlorabspaltung an dieser Position sollte deshalb erleichtert sein.

Zieht man außerdem zur Beurteilung die Spindichteberechnung des Radikalanions hinzu (Abbildung 25), so wird ersichtlich, daß diese C-Cl-Bindung in der 4-Position auch aufgrund der hohen SOMO-Spindichte-Werte geschwächt sein sollte.



SOMO-Spindichte beim Radikalanion der Pentachlorbenzoesäure (**23**)

SOMO-  
Spindichte des  
Radikalanions  
der Pentachlor-  
benzoesäure

Abbildung 25

Diese Ergebnisse lassen sich recht gut mit dem experimentellen Ergebnis in Übereinklang bringen. Die weitere Chlorabspaltung erfolgt bevorzugt in der *p*-Position zur ersten Carboxylgruppe und führt nach erneuter Carboxylierung zur Tetrachlorterephthalsäure (**28**) als weiteres Produkt der Reaktion. Eine weitere Carboxylierung des Moleküls sollte allerdings nunmehr aus sterischen Gründen scheitern, da eine weitere Carboxyl-Gruppe in jedem Fall in *o*-Position zu den bereits vorhandenen eingeführt werden müßte.

In noch kleineren Mengen als die Tetrachlorterephthalsäure (**28**) bildete sich die Tetrachlorisophthalsäure (**29**) als weiteres Folgeprodukt. Auch bei dieser Carbonsäure sollte eine weitere Carboxylierung, wenn überhaupt, nur noch an der 3-Position möglich sein. Betrachtet man allerdings die SOMO-Spindichteverteilung im Radikalanion, so wird deutlich, daß ausgerechnet die aus sterischen Gründen einzige Position,

SOMO-  
Spindichte des  
Radikalanions  
der Tetra-  
chlorisophthal-  
säure

welche für eine weitere Carboxylierung in Frage käme, aus elektronischen Gründen ausscheidet (Abbildung 26).

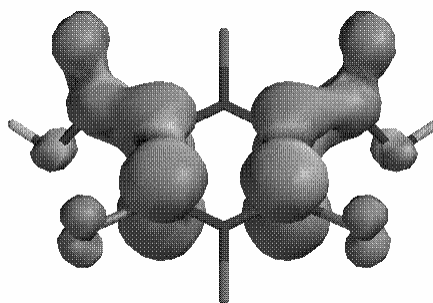


Abbildung 26

*SOMO-Spindichteverteilung im Radikalanion der Tetrachlorisophthalsäure*

*1,2,4,5-Tetrachlorbenzol zeigt ähnliche Konstellation*

Eine sehr ähnliche Konstellation findet sich bei der Elektrocboxylierung des 1,2,4,5-Tetrachlorbenzols (**19**). Die beiden bei dieser Reaktion entstandenen Hauptprodukte 2,4,5-Trichlorbenzoesäure (**22**) bzw. 2,5-Dichlorterephthalsäure (**21**) entsprechen von ihrem Substitutionsmuster der Pentachlorbenzoesäure (**23**) bzw. der Tetrachlorterephthalsäure (**28**) bei der Elektrocboxylierung von Hexachlorbenzol (**20**). Es zeigt sich also hier die gleiche Regioselektivität.

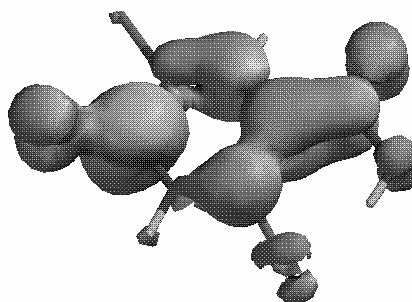


Abbildung 27

*SOMO-Spindichteverteilung am Radikalanion der 2,4,5-Trichlorbenzoesäure*

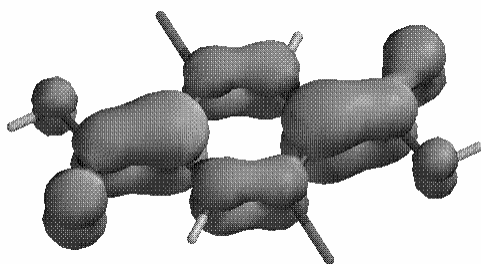
*SOMO-Spindichte am Radikalanion der 2,4,5-Trichlorbenzoesäure*

Die SOMO-Spindichteverteilung am Radikalanion der 2,4,5-Trichlorbenzoesäure zeigt hohe Werte an der Carboxylgruppe und am *p*-Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 27). Die C-Cl-Bindung dort sollte bereits durch das sich ausbildende

antibindende  $\sigma^*$ -SOMO geschwächt sein, so daß eine weitere Substitution aus elektronischen Gründen wie auch aus sterischen Gründen ausschließlich in der *p*-Position stattfinden kann. Die sich dann bildende 2,5-Dichlorterephthalsäure (**21**) ist das weitere Hauptprodukt der Reaktion (siehe Kapitel 4.1.1).

Eine Weiterreaktion der 2,5-Dichlorterephthalsäure (**21**) sollte aus sterischen Gründen schwierig sein, da eine zusätzliche dritte Carboxylgruppe nur in *o*-Stellung zu den bereits im Molekül vorhandenen eingeführt werden könnte. Aber auch aus elektronischen Gründen sollte eine Weiterreaktion schwierig sein, da im Radikalanion eine ungünstige SOMO-Spindichteverteilung vorliegt (Abbildung 28). Die höchsten Werte finden sich bei diesem Radikalanion an den Carboxylgruppen, und nur geringere Werte finden sich an den C-Cl-Bindungen.

*Keine  
Weiterreaktion  
der 2,5-  
Dichlortere-  
phthalsäure aus  
sterischen und  
elektronischen  
Gründen*



*SOMO-Spindichte beim Radikalanion der 2,5-Dichlorterephthalsäure (**21**)*

*Abbildung 28*

Da auch die Hydrodechlorierung zur 2-Chlorterephthalsäure nicht beobachtet wurde, ist davon auszugehen, daß der ungünstigen SOMO-Spindichteverteilung eine entscheidende Bedeutung zukommt.

## 6 Ausblick

Die elektroreduktive Enthalogenie in Gegenwart verschiedener Elektrophile stellt eine sehr interessante Alternative zu der herkömmlichen Methodik der Enthalogenie in protischen Lösungsmitteln dar. Insbesondere die Elektrocarboxylierung mit Kohlendioxid zeigt, daß sie über die „normale“ Enthalogenie hinaus auch ein interessantes Syntheseinstrument sein kann.

Die Einfachheit des Elektrolysesystems auf der einen Seite und die Verwendung eines leicht zu handhabenden Elektrophils auf der anderen Seite sind nur die herausragendsten Stärken dieser Methodik. Die bei dieser Methode gewonnenen Carbonsäuren zeigen aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit eine deutlich höhere Bioverfügbarkeit gegenüber Mikroorganismen. Diese besondere Eigenschaft führt zu gesteigerten Abbauraten bei einer anschließenden Biomineralisation der enthalogениerten Produkte.

*Kombination der indirekten Elektrolyse mit der Elektrocarboxylierung*

Durch die Kombination der von D. Nünneke in unserem Arbeitskreis entwickelten indirekten Elektrolyse zur Enthalogenie insbesondere höherhalogениerter aromatischer Xenobiotika mit der Methodik der Elektrocarboxylierung konnten die Ergebnisse z.T. noch deutlich bezüglich der Selektivität und des Umsatzes verbessert werden. So entstehen beispielsweise bei der direkten Elektrocarboxylierung von 1-Chlordibenzofuran (**14**) neben der Dibenzofuran-1-carbonsäure (**38**) auch die Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) und in kleineren Mengen noch verschiedene Dihydrodicarbonsäuren. Die Bildung dieser Nebenprodukte läßt sich durch Verwendung von Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> (**2**) als Mediator völlig unterdrücken.

Die Elektrocarboxylierung von Hexachlorbenzol (**20**) führte in guten Ausbeuten zur Pentachlorbenzoesäure (**23**) mit der Bildung von Tetrachlorterephthalsäure (**28**) und Tetrachlorisophthalsäure (**29**) in kleineren Mengen als Nebenprodukte. Dieses Ergebnis ist, was den Enthalogenisierungsgrad anbelangt, sicherlich verbesserungsbedürftig. So ist es beispielsweise denkbar, daß auch hier durch den Einsatz von Mediatoren ein höherer Enthalogenisierungsgrad erreicht werden kann. Interessant wäre auch der Versuch, die gebildeten hochchlorierten Carbonsäuren als Edukte einer erneuten Elektrocarboxylierung zu unterziehen.

*Erneute  
Elektrocarboxy-  
lierung der  
entstandenen  
Produkte*

Bei der elektroreduktiven Enthalogenisierung von Hexachlorbenzol erwies sich das Lösungsmittel DMF selbst als interessantes Elektrophil. Wie auch bereits an anderer Stelle von Périchon et. al.<sup>[29]</sup> beschrieben, ist das DMF in der Lage, seine Formyl-Gruppe als Elektrophil zu übertragen. In diesem Beispiel führt dies zur Bildung von Benzaldehyd und Benzol in recht guten Ausbeuten. Diese Reaktion findet allerdings nur dann statt, wenn kein anderes stärkeres Elektrophil zugegen ist. Aldehyde als Nebenprodukte konnten ansonsten bei keiner der durchgeführten Elektrolysen, nicht einmal in Spuren im Elektrolyseextrakt, nachgewiesen werden.

*Übertragung  
einer Formyl-  
Gruppe durch  
DMF*

Die Entwicklung der Hydroxyethylierung mit Acetaldehyd als Elektrophil ist im Rahmen dieser Arbeit lediglich als prinzipielle Methodik am Beispiel des 1-Chlor- (**46**) bzw. 1-Bromnaphthalins (**18**) durchgeführt worden. Die Anwendung des Acetaldehyds erfolgte als Cosolvens und führte in diesem Beispiel zu 1-(1-Naphthyl)ethanol (**17**) in recht guten Ausbeuten.

*Hydroxyethy-  
lierung mit  
Acetaldehyd*

*1-(1-Naphthyl)-  
ethanol chirales  
Hilfsreagenz*

Enantiomerenrein wird 1-(1-Naphthyl)ethanol (**17**) bei der Darstellung chiraler Monoester aus prochiralen Anhydriden als chirales Hilfsreagenz eingesetzt. Die Ausbeute an 1-(1-Naphthyl)ethanol (**17**) könnte durch den Einsatz von Mediatoren in einer indirekten Elektrolyse sicherlich noch erhöht werden. Insbesondere der Einsatz eines chiralen Mediators dürfte in diesem Zusammenhang eine interessante Alternative darstellen, da durch die zu erwartende chirale Induktion eine enantioselektive Produktbildung zu erwarten ist.

*Übertragung  
der Methode  
auf andere  
Verbindungs-  
klassen*

Die Übertragung der Methode der elektroreduktiven Hydroxyethylierung mit Acetaldehyd als Elektrophil auf andere halogenierte Verbindungsklassen wie beispielsweise die Dibenzofurane stellt eine interessante Herausforderung für eine weitere wissenschaftliche Arbeit auf diesem Gebiet dar.



## 7 Zusammenfassung

### *Kohlendioxid als wichtigstes Elektrophil*

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist die elektrochemische Enthaloxygenierung von halogenierten Aromaten in Gegenwart verschiedener Elektrophile. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der direkten bzw. indirekten Carboxylierung. Der Grund hierfür sind zum einen der besondere Charakter des Kohlendioxids, zum anderen die gebildeten Carbonsäuren als interessante Produktklasse. Kohlendioxid ist ein recht einfach zu handhabendes Elektrophil, welches zudem noch recht reaktiv und billig ist. Der apparative Aufwand der Elektrolysen ist begrenzt; alle durchgeführten Elektrolysen ließen sich in einer ungeteilten Zelle galvanostatisch mit einer Magnesium-Opferanode und verschiedenen Kathodenmaterialien durchführen.

### *Acetaldehyd und DMF als weitere Elektrophile*

Als weitere Elektrophile sind mit Erfolg Acetaldehyd und das Lösungsmittel DMF selbst zum Einsatz gekommen. Die Gegenwart von Acetaldehyd als Cosolvens führt zu sekundären Alkoholen. DMF ist in der Lage, eine Formylgruppe zu übertragen, und als Produkte bilden sich dann Aldehyde.

Als Modellsubstanzen wurden verschiedene halogenierte Dibenzofurane und Naphthaline verwendet. Beide Substanzklassen besitzen, wie bereits in der Einleitung erwähnt, eine besondere Umweltrelevanz und sind deshalb als Xenobiotika von besonderem Interesse. Daneben wurden in der Reihe der Benzole mit 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (**19**) und Hexachlorbenzol (**20**) bewußt zwei hochchlorierte Vertreter gewählt.

Generell führt die Elektrocboxylierung zur Bildung von Carbonsäuren. Hierbei konnte vereinzelt auch eine Mehrfachcarboxylierung beobachtet werden. So konnten bei der

Elektrocarboxylierung von 1- (**14**), 3- (**6**) und 4-Chlordibenzofuran (**16**) jeweils die entsprechende Moncarbonsäure in guten Ausbeuten gewonnen werden. Allerdings bildete sich überraschenderweise bei allen drei Reaktionen die Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) als Nebenprodukt. Darüber hinaus konnten beim 4-Chlordibenzofuran (**16**) auch partiell kernhydrierte Dicarbonsäuren in nicht unerheblichen Mengen als Produkte nachgewiesen werden. Ein Sonderfall stellt in diesem Zusammenhang das 2-Chlordibenzofuran (**5**) dar. Die direkte Elektrocarboxylierung führte nicht wie erwartet zur entsprechenden Dibenzofuran-2-carbonsäure (**31**) sondern statt dessen zur Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) bzw. der 2-Chlordibenzofuran 1,4-dicarbonsäure (**33**).

Die direkte Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran (**15**) führte zu einem komplexen Produktgemisch verschiedener Carbonsäuren. Neben der erwarteten Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäure (**41**) sind die beiden Monochlordibenzofuran-carbonsäuren (**40**) bzw. (**42**) und die Dibenzofuran-1- (**38**) bzw. -3-carbonsäure (**37**) als weitere Produkte gebildet worden. Die Reaktion zeigte allerdings bezüglich der Reaktionstemperatur eine deutlich unterschiedliche Produktselektivität.

Zum Teil recht deutlich ließen sich die Ergebnisse durch die indirekte Elektrocarboxylierung mit Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> (**2**) als Mediator sowohl bezüglich des Umsatzes als auch bezüglich der Produktselektivität verbessern. So konnte beispielsweise bei der Reaktion des 1-Chlordibenzofurans (**14**) die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten praktisch vollständig unterdrückt und die Dibenzofuran-1-carbonsäure (**38**) in 90 % Ausbeute gewonnen werden.

Die alternative Verwendung von Acetaldehyd als Elektrophil eröffnete über die reine Enthalogenisierung von Xenobiotika

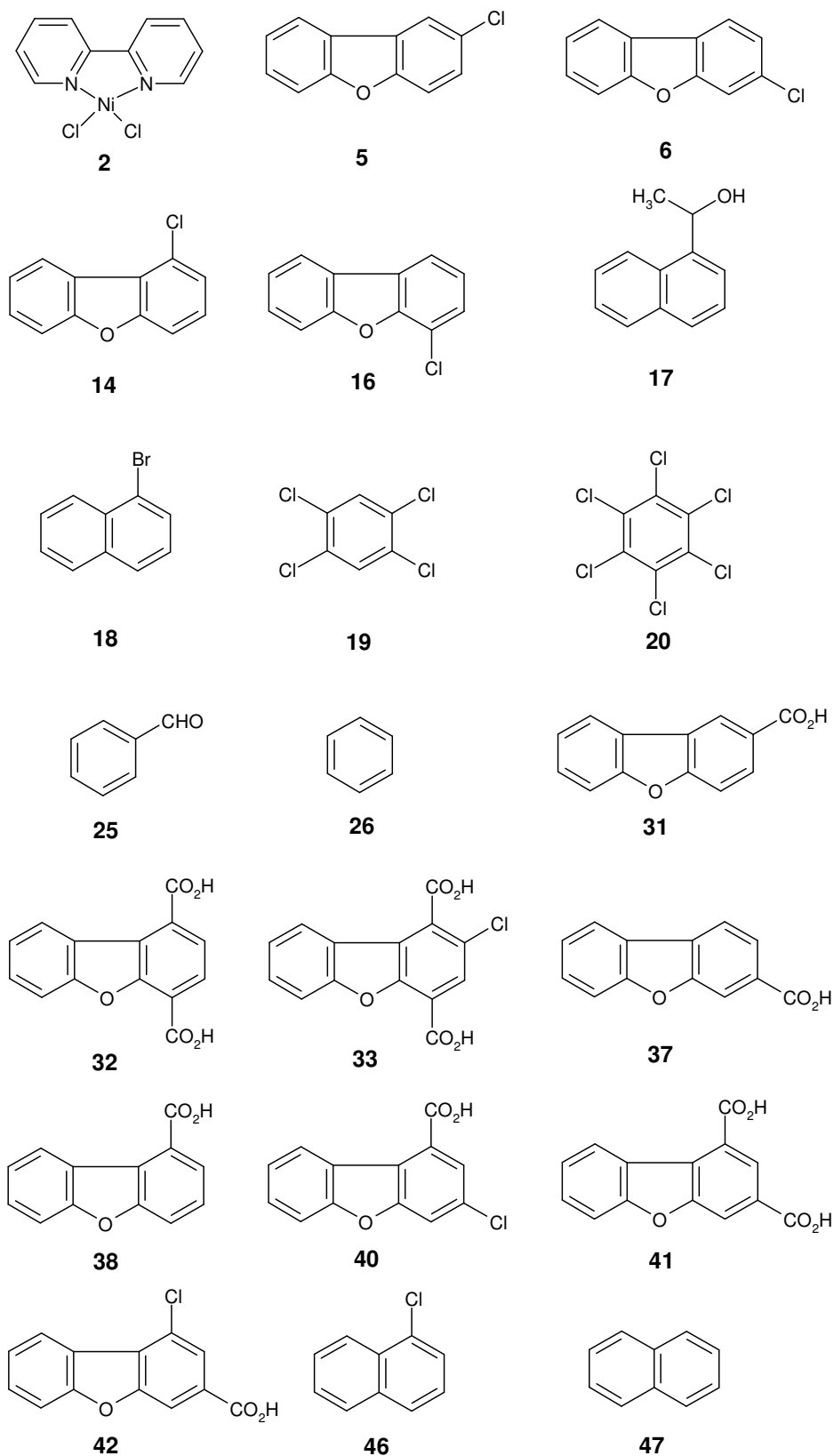
*Indirekte  
Elektrocarboxy-  
lierung zur  
Verbesserung des  
Ergebnisses*

hinaus interessante Synthesemöglichkeiten. So konnte bei der Enthalogenie von 1-Brom- (**18**) bzw. 1-Chlornaphthalin (**46**) neben Naphthalin (**47**) das 1-(1-Naphthyl)ethanol (**17**) in guten Ausbeuten gewonnen werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel DMF erwies sich unerwartet als interessantes Elektrophil. Die Übertragung der Formylgruppe führte zur Bildung von Aldehyden. Am Beispiel des Hexachlorbenzols (**20**) gelang durch eine nachhaltige elektroreduktive Elektrolyse die praktisch vollständige Enthalogenie zu Benzaldehyd (**25**) und Benzol (**26**), so daß auch in diesem Fall ein interessanter Synthesebaustein gewonnen werden konnte.

*Molecular  
Modelling zur  
Vorraussage des  
Reaktions-  
verhaltens*

Mit Hilfe des modernen Molecular Modelling war es möglich, theoretische Modelle der in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen zu berechnen. Die durch DFT- bzw. semiempirische Rechnungen ermittelten Daten machten eine Vorraussage bezüglich des Reaktionsverhaltens der verwendeten Substanzen möglich. So läßt sich z. B. mit Hilfe der SOMO-Spindichteverteilung am Radikalanion die bevorzugte Regioselektivität einer Elektrocboxylierung aufzeigen. Es konnte auch gezeigt werden, aus welchem Grunde das 2-Chlordibenzofuran (**5**) ein sehr reaktionsträges Verhalten zeigte, so daß die erwartete Dibenzofuran-2-carbonsäure (**31**) sich nicht bildete und die Reaktion einen anderen unerwarteten Verlauf nahm und hauptsächlich zur 2-Chlordibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**33**) bzw. Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure (**32**) führte.



Übersicht der in der Zusammenfassung erwähnten Verbindungen

Abbildung 29

## 8 Summary

### *Carbon dioxide as main electrophile*

The subject of the present work is the electrochemical dehalogenation of halogenated aromatic compounds in the presence of different electrophiles. The main target therein was the direct and indirect carboxylation. The reasons for this choice firstly lie in the special character of the carbon dioxide and secondly in the formation of carboxylic acids as an interesting class of products. Carbon dioxide is a cheap electrophile that is quite simple to handle. The instrumental effort is low and all electrolyses could be carried out galvanostatically in an undivided cell with a magnesium rod as sacrificial anode and various cathodic materials.

### *Acetaldehyde and DMF as electrophile*

In addition, acetaldehyde and the solvent DMF were successfully applied as electrophiles. The presence of acetaldehyde as cosolvens leads to secondary alcohols. DMF is able to transfer its formyl group under formation of aldehydes.

Some different halogenated dibenzofurans und naphthalenes were taken as model compounds. Both classes of compounds are, as mentioned above, notorious xenobiotics and are, therefore, especially of environmental interest. The 1,2,4,5-tetrachlorobenzene (**19**) and hexachlorobenzene (**20**) were chosen intentionally as two examples of aromatic compounds with a high degree of chlorination.

In general, the electrocarboxylation lead to carboxylic acids. Sometimes multiple carboxylation occurs. The electrocarboxylation of 1-chloro- (**14**) , 3-chloro- (**6**) and 4-chlorodibenzofuran (**16**) produced the expected monocarboxylic acid in good yields. Surprisingly in all three reactions the dibenzofuran-1,4-dicarboxylic acid (**32**) was formed as by-product. Furthermore, in the reaction of 4-

chlorodibenzofuran (**16**) some unidentified dihydrodibenzofuran-dicarboxylic acids could be detected. A special case in this contest was the 2-chlorodibenzofuran (**5**). The direct electrocarboxylation did not lead to the expected dibenzofuran-2-carboxylic acid (**31**) but to the dibenzofuran-1,4-dicarboxylic acid (**32**) and the 2-chlorodibenzofuran-1,4-dicarboxylic acid (**33**) instead.

The direct electrocarboxylation of 1,3-dichlorodibenzofuran (**15**) lead to a multitude of different carboxylic acids. Besides the expected dibenzofuran-1,3-dicarboxylic acid (**41**) the two monochlorodibenzofuran-dicarboxylic acids (**40**) and (**42**) and the dibenzofuran-1- (**38**) and -3-carboxylic acids (**37**) were formed as products. The reaction showed a certain selectivity with respect to the reaction temperature.

In most cases the indirect electrocarboxylation with Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> (**2**) as mediator produced a better result both in yield and product selectivity. For example in the reaction of 1-chlorodibenzofuran (**14**) the formation of undesirable by-products could totally be suppressed and the dibenzofuran-1-carboxylic acid (**38**) resulted in a 90 % yield.

*Indirect  
electro-  
carboxylation  
produced  
better results*

The alternative use of acetaldehyde as electrophile opened up some interesting synthetic possibilities in addition to the dehalogenation of xenobiotica. For example, the dehalogenation of 1-bromo- and 1-chloronaphthalene produced besides naphthalene 1-(1-naphthyl)ethanol in good yields.

DMF, used in this work as solvent, suprisingly was an interesting electrophile by itself, because it could transfer a formyl group and so formed aldehydes. Hexachlorbenzene (**20**), for example showed excessive electroreductive dehalogenation, that lead to benzaldehyde (**25**) and benzene (**26**) as the only products of the reaction and so another compound of synthetical interest could be formed.

*Molecular  
modelling to  
forsight the  
reaction  
behavior*

The method of molecular modelling made it possible to compute theoretical models of the substances used in this work. The data calculated by semiempirical and DFT allowed a foresight of the reaction behavior. With the help of the calculated SOMO-Spin density of the radical anion, the preferred regioselectivity of the electrocarboxylation reaction could be shown. Also it the reason for the inert reaction behavior of 2-chlorodibenzofuran (**5**) could be found out, which explained, that the expected dibenzofuran-2-carboxylic acid (**31**) was not formed and the reaction took an unexpected course.



## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

**Chemikalien und Lösungsmittel:** Alle Chemikalien, die sowohl als Ausgangssubstanzen für Synthesen als auch für die Elektrolysen Verwendung fanden, wurden bei den Firmen *Merck*, *Sigma-Aldrich* und *Fluka* erworben. Das 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin stammt von der Firma *Promochem*.

**Schmelzpunkte:** Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmer der Firma *apotec*<sup>®</sup> bestimmt.

**Chromatographie:** Die säulenchromatographische Trennung der Methylester erfolgte über Kieselgel der Firma *Merck* (60, 70-230 mesh ASTM). Als Laufmittel wurden destillierte Petrolether/ Essigester-Gemische oder Toluol verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurde DC-Folie PF<sub>254</sub> mit Fluoreszenzindikator der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Entwicklung in einer Iodkammer. Um alle Substanzen sichtbar zu machen, wurde zumeist eine Kombination der Nachweismethoden angewendet.

**Gaschromatographie:** Sowohl die qualitative als auch die quantitative Produktanalytik wurde mit dem Gaschromatographen GC 8000 der Firma *Fisons* durchgeführt. Als stationäre Phasen dienten die Kapillarsäulen DB 1701 der Firma *J+W Scientific* (Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 µm) und FS-SE-54-CB-0.25 (Länge 50 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 µm) der Firma *Machery-Nagel*. Die Detektion erfolgte mit FID, als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Die Aufzeichnung der Chromatogramme, sowie deren Auswertung erfolgte mit dem Datensystem ChromCard (Version 1.19) der Firma *Fisons*.

**Massenspektren:** Niederaufgelöste Massenspektren wurden mit einem Gerät CH 7 der Firma *Varian MAT* (Elektronenanregungsenergie 70 eV) aufgenommen. Angegeben sind die relativen Massen ( $m/z$ ) und die relativen Intensitäten (% , bezogen auf das intensivste Signal).

**GC/MS-Kopplung:** Niederaufgelöste GC/MS-spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem GC 8000 und dem Quadrupolmassenspektrometer MD 800 der Firma *Fisons* aufgenommen. Als stationäre Phase diente eine Fused Silica Kapillarsäule DB 5 MS (Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25  $\mu\text{m}$ ) der Firma *J+W Scientific*. Die Aufzeichnung der Daten sowie deren Auswertung wurde mit der Masslab Software (Version 1.5) der Firma *Fisons* durchgeführt.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektren:** Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf den Geräten AMX 400 (400 MHz) bzw. DRX 500 (500 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Als interner Standard wurde den Proben Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0$  ppm) zugesetzt. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm, die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben. Für die Kennzeichnung der  $^1\text{H}$ -Signale wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, t = Triplett, vt = virtuelles Triplett, m = Multiplett. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -cosy-Korrelationsspektren.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren:** Die  $^{13}\text{C}$ -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 Kohlenstoff-Atome wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: prim. = primär, sek. = sekundär, tert. = tertiär und quart. = quartär, zugeordnet nach der DEPT-Methode. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Auswertung  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -korrelierter Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -cosy, HMQC bzw. HMBC).

**IR-Spektren:** Die Aufnahme der Spektren wurde mit KBr-Presslingen durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf einem Genesis Series FT-IR der Firma *ATI-Mattson Instruments*.

**Leitsalze:** Das Tetrabutylammoniumbromid wurde von der Firma *Fluka* bezogen. Das Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat ist eine *Merck*-Chemikalie.

**Kathodenmaterialien:** rostfr. Stahldrahtnetz, Zink-Rohr bzw. Graphitrohr. Das Graphitrohr ist eine Sonderanfertigung der Firma *Good Fellow*. Die Maße aller Kathoden: Innendurchmesser = 30 mm, Länge = 150 mm.

**Anodenmaterialien:** Als Magnesiumopferanoden dienten zylindrische Magnesiumstäbe ( $\varnothing = 10$  mm) der Firma *Riedel de Haen*.

**Power-Supply:** Für die Durchführung der galvanostatischen Elektrolysen kam ein DC Power Supply 6274B der Firma Hewlet-Packard bzw. ein Gerät der Firma Voltcraft® zum Einsatz.

**Elektroanalytik:** Für die Messung der Polarogramme wurde ein VA-Stand 663 gekoppelt mit einem Polarecord 626 der Firma *Metrohm* verwendet. Die Aufnahmen erfolgten durch differentielle Pulspolarographie unter folgenden Aufnahmeparametern:

|                    |                                        |
|--------------------|----------------------------------------|
| Arbeitselektrode:  | HMDE                                   |
| Referenzelektrode: | Ag/AgBr                                |
| Gegenelektrode:    | Pt                                     |
| Methode:           | DP-50                                  |
| Scan rate:         | 10 mV/s                                |
| Lösungsmittel:     | 0.1 mol/l TEAB in DMF oder<br>Methanol |

Die Cyclovoltamogramme wurden mit einem VA-Scanner E 612 der Firma *Metrohm* und einem externen Plotter Servotec 720 der Firma *Metrawatt* aufgezeichnet.

**Elektrolysezelle:** Eine Abbildung und genaue Beschreibung der verwendeten Elektrolysezelle findet sich in Kapitel 2.3.

Verwendete Hard- und Software für die quantenmechanischen Berechnungen:

Die Reaktionspfadberechnungen sowie die Erstellung der Molekülstrukturen mittels DFT-Berechnungen erfolgten mit dem Programm Spartan (Version 5.1) der Firma *Wavefunction, Inc.* auf einer *Silicon Graphics R 10000* bzw. auf einem Parallelrechner (SC 900, R 8000) der gleichen Firma.

## 9.2 Synthesen

### 9.2.1 Darstellung der halogenierten Dibenzofurane

#### **2-(3-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzol**

Die Darstellung des 2-(3-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzols erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzol.

Angaben zum Ansatz:

20 g (16ml, 156 mmol) 3-Chlorphenol

19.71 g (125 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol

**Ausbeute:** 23.74 g (96 mmol, 76 % d. Th.)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 1608, 1587, 1529, 1471, 1429, 1352, 1300, 1265, 1242, 1200, 1161, 1146, 1090, 1070, 912, 852, 804, 777, 748, 704, 679, 663  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.93 (1 H, dvt, H-6',  $^3J_{\text{H6}'\text{H5}'} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{H6}'\text{H2}'\text{H4}'} = 2.3$  Hz), 7.03 (1 H, t, H-2',  $^4J_{\text{H2}'\text{H4}'\text{H6}'} = 2.3$  Hz), 7.08 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H6H5}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H6H4}} = 1.3$  Hz), 7.15 (1 H, dvt, H-4',  $^3J_{\text{H4}'\text{H5}'} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{H4}'\text{H2}'\text{H6}'} = 2.3$  Hz), 7.26 (1 H, vtd, H-4,  $^3J_{\text{H3H4H5}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H4H6}} = 1.6$  Hz), 7.29 (1 H, vt, H-5',  $^3J_{\text{H4}'\text{H5}'\text{H6}'} = 8.1$  Hz), 7.56 (1 H, vtd, H-5,  $^3J_{\text{H4H5H6}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H5H3}} = 1.6$  Hz), 7.98 (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H3H4}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H3H5}} = 1.6$  Hz) ppm.

### **2-(3-Chlorphenoxy)aniliniumhydrochlorid**

Die Darstellung des 2-(3-Chlorphenoxy)aniliniumhydrochlorides erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)aniliniumhydrochlorid.

Angaben zum Ansatz:

23.74 g (96 mmol) 2-(3-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzol

21 ml (426 mmol) 100%ige Hydrazinhydratlösung

**Ausbeute:** 19.88 g (78 mmol, 81 % d. Th.)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3433, 3062, 2860, 2833, 2642, 2580, 1628, 1589, 1560, 1529, 1495, 1471, 1427, 1304, 1257, 1211, 1188, 1124, 1066, 912, 858, 831, 777, 762, 677, 444  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, Methanol- $\text{d}_4$ ):  $\delta$  = 7.00 (1 H, dd, H-6',  $^3J_{\text{H6}'\text{H5}'} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{H6}'\text{H4}'\text{H2}'} = 1.2$  Hz), 7.11 (1 H, dd, H-4',  $^3J_{\text{H4}'\text{H5}'} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H4}'\text{H2}'\text{H6}'} = 1.2$  Hz), 7.20 (1 H, vt, H-2',  $^4J_{\text{H2}'\text{H4}'\text{H6}'} = 1.2$  Hz), 7.24-7.30 (2 H, m, H-6, H-4), 7.44 (1 H, vt, H-5',  $^3J_{\text{H4}'\text{H5}'\text{H6}'} = 8.4$  Hz), 7.45 (1 H, vtd, H-5,  $^3J_{\text{H4H5H6}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{H5H3}} = 1.6$  Hz), 7.56 (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H3H4}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{H3H5}} = 1.6$  Hz) ppm.

### **2-(3-Chlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat**

Die Darstellung des 2-(3-Chlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborats erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat.

Angaben zum Ansatz:

19.88 g (78 mmol) 2-(3-Chlorphenoxy)aniliniumhydrochlorid

28 ml (283 mmol) konz. Salzsäure

7.96 g (116 mmol) Natriumnitrit

16.32 g (149 mmol) Natriumtetrafluoroborat

**Ausbeute:** 15.56 g (49 mmol, 63 % d. Th.)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3423, 3112, 3091, 2258, 1576, 1471, 1288, 1263, 1190, 1174, 1115, 1074, 1059, 910, 785, 765, 520  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1-Chlordibenzofuran (**14**)

Die Darstellung des 1-Chlordibenzofurans (**14**) erfolgte weitgehend analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-Chlordibenzofuran (**5**). Da bei dieser Reaktion ein Produktgemisch bestehend aus 1-Chlordibenzofuran (**14**) und 3-Chlordibenzofuran (**6**) entstand, erfolgte die Aufarbeitung abweichend wie folgt ausgeführt:

Aus dem Produktgemisch wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Ethanol das 3-Chlordibenzofuran (**6**) entfernt. Das auf diese Weise auf ca. 80 % angereicherte 1-Chlordibenzofuran (**14**) konnte dann durch wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether 50/70 als Laufmittel gewonnen werden.

Angaben zum Ansatz:

15.56 g (49 mmol) 2-(3-Chlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat

13.58 g (49 mmol) Eisen(II)sulfat-heptahydrat

3 ml (51 mmol) konz. Schwefelsäure

**Ausbeute:** 2.91 g (14 mmol, 29 % d. Th.) 1-Chlordibenzofuran (**14**)

2.38 g (12 mmol, 24 % d. Th.) 3-Chlordibenzofuran (**6**)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.31 (1 H, dd, H-4,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_3}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_2}$  = 1.1 Hz), 7.36 (1 H, vt, H-3,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3\text{H}_4}$  = 8.0 Hz), 7.39 (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8\text{H}_9}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6}$  = 1.4 Hz), 7.48 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8}$  = 1.4 Hz), 7.50 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.4 Hz), 7.57 (1 H, dd, H-2,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$  = 1.1 Hz), 8.36 (1 H, dd, H-9,  $^3J_{\text{H}_9\text{H}_8}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{\text{H}_9\text{H}_7}$  = 1.1 Hz) ppm.

**2-(4-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzol**

16 g (120 mmol) 4-Chlorphenol und 8 g (143 mmol) Kaliumhydroxid wurden zusammen in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren auf 130-140 °C erhitzt, bis eine homogene Schmelze vorlag. Nach Abkühlen der Schmelze auf 100-110 °C wurde 7.88 g (50 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol (**12**) und Kupferpulver als Katalysator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nun unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (150-160 °C). Nach dem Entfernen des Heizpilzes kühlte der Reaktionsansatz ca. 10 min ab, und weitere 7.88 g (50 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol (**12**) konnten hinzugefügt werden. Anschließend wurde erneut zum Sieden erhitzt (ca. 30 min). Nach Abkühlen der Schmelze wurde unter Rühren in eine Lösung von 150 ml Eiswasser und 5 g Natriumhydroxid gegeben. Das zähflüssige Rohprodukt wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organ. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde im Vakuum destilliert.

**Ausbeute:** 20 g (80 mmol, 80 % d. Th., Lit<sup>[115]</sup>: 84 %), gelbe Kristalle

**Schmelzpunkt:** 40-41 °C (Lit<sup>[115]</sup>: 43-43.5 °C)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3097, 3072, 1606, 1587, 1560, 1527, 1483, 1450, 1352, 1309, 1246, 1200, 1165, 1090, 1012, 883, 843, 829, 777, 746, 669, 642 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.98 (2 H, AA'XX', H-2', H-6', J<sub>AX</sub> = J<sub>A'X'</sub> = 8.7 Hz, J<sub>AA'</sub> = J<sub>XX'</sub> = 2.8 Hz, J<sub>AX'</sub> = J<sub>A'X</sub> = 0.3 Hz), 7.03 (1 H, dd, H-6, <sup>3</sup>J<sub>H6H5</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6H8</sub> = 1.3 Hz), 7.24 (1 H, vtd, H-4, <sup>3</sup>J<sub>H3H4H5</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.7 Hz), 7.33 (2 H, AA'XX', H-3', H-5', J<sub>AX</sub> = J<sub>A'X'</sub> = 8.7 Hz, J<sub>AA'</sub> = J<sub>XX'</sub> = 2.8 Hz, J<sub>AX'</sub> = J<sub>A'X</sub> = 0.3 Hz), 7.53 (1 H, vtd, H-5, <sup>3</sup>J<sub>H4H5</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3H5</sub> = 1.7 Hz), 7.96 (1 H, dd, H-3, <sup>3</sup>J<sub>H3H4</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3H5</sub> = 1.7 Hz) ppm.

**2-(4-Chlorphenoxy)-aniliniumhydrochlorid**

In einem 1-Dreihalskolben wurden 18.2 g (73 mmol) 2-(4-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzol in 500 ml Ethanol gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zum siedenden Reaktionsansatz wurden zunächst eine Spatelspitze Raney-Nickel gegeben und dann 16 ml 100%ige Hydrazinhydrat-Lsg. zugetropft. Nach weiteren 2 h Sieden wurde erneut 1 Spatelspitze Raney-Nickel zugegeben und weitere 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von etwas Aktivkohlepulver und weiteren 30 min Sieden konnte über einen Faltenfilter heiß filtriert und die Lösung dann am Rotationsverdampfer auf ca. 300 ml eingengt werden. Nach Zugabe von 12 ml konz Salzsäure wurde die

Lösung zur Kristallisation über Nacht (ca. 16 h) in den Kühlschrank (5 °C) gestellt. Die ausgefallenen weißgelben Kristalle wurden abgetrennt und nach weiterem Einengen der Mutterlsg. erneut kristallisiert. Die Umkristallisation der vereinigten Kristallfraktionen erfolgte aus einem Diethylether/Ethanol-Gemisch.

**Ausbeute:** 14.2 g (55 mmol, 76 % d. Th., Lit<sup>[115]</sup>: 79 %), graue Kristalle aus Diethylether/Ethanol

**Schmelzpunkt:** 176-177 °C (Lit<sup>[115]</sup>: 181-183 °C)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3423, 2853, 2599, 1622, 1503, 1485, 1459, 1320, 1260, 1205, 1085, 1015, 850, 757, 478 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):  $\delta$  = 6.99 (1 H, dd, H-6, <sup>3</sup>J<sub>H6H5</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6H4</sub> = 1.3 Hz), 7.19 (2 H, AA'XX', H-2', H-6', J<sub>AX</sub> = J<sub>A'X'</sub> = 8.5 Hz, J<sub>AA'</sub> = J<sub>XX'</sub> = 2.8 Hz, J<sub>AX'</sub> = J<sub>A'X</sub> = 0.3 Hz), 7.27 (1 H, vtd, H-4, <sup>3</sup>J<sub>3,4,5</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.3 Hz), 7.45 (1 H, vtd, H-5, <sup>3</sup>J<sub>H4H5H6</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3H5</sub> = 1.3 Hz), 7.49 (2 H, AA'XX', H-3', H-5', J<sub>AX</sub> = J<sub>A'X'</sub> = 8.5 Hz, J<sub>AA'</sub> = J<sub>XX'</sub> = 2.8 Hz, J<sub>AX'</sub> = J<sub>A'X</sub> = 0.3 Hz), 7.56 (1 H, dd, H-3, <sup>3</sup>J<sub>H3H4</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H4H6</sub> = 1.3 Hz) ppm.

### **2-(4-Chlorphenoxy-)benzoldiazoniumtetrafluoroborat**

Eine wässr. Lösung bestehend aus 13.41 g (52 mmol) 2-(4-Chlorphenoxy)-aniliniumhydrochlorid und 19ml (191 mmol) konz. Salzsäure wurde unter Rühren auf 0-5 °C gekühlt und dann mit 5.37 g (78 mmol) Natriumnitrit in 68ml Wasser gelöst diazotiert. Das Produkt wurde dann mit 11.01 g (100 mmol) Natriumtetrafluoroborat ausgefällt und nach dem Abfiltrieren mit Diethylether gewaschen, trocken gesaugt und über Nacht im evakuierten Exsikkator (über Calciumchlorid) getrocknet.

**Ausbeute:** 11.6 g (mmol, 70 % d. Th., Lit<sup>[115]</sup>: 74 %)

**Schmelzpunkt:** 148-149 °C (Lit<sup>[115]</sup>: 149 °C)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3380, 2258 (N≡N), 1572, 1473, 1283, 1258, 1191, 1161, 1123, 1083, 1038, 1011, 835, 767 cm<sup>-1</sup>.

### **2-Chlordibenzofuran (5)**

1.136 g (3.6 mmol) 2-(4-Chlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat wurden in 100 ml Wasser zu einer Suspension aufgeschlemmt und mit wenigen Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. 1.0008 g (3.6 mmol) Eisen(II)sulfat-heptahydrat wurden in 500 ml Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Über Die Dauer einer halben Stunde wurde die Suspension zugetropft (die Lsg. verfärbte sich braun und im

Rückflußkühler begann sich das Produkt abzuscheiden). Das 2-Chlordibenzofuran (**5**) wurde dann mit einer Wasserdampfdestillation und anschließender Diethyletherextraktion gewonnen. Die vereinigten Etherextrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösung sodann am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt

**Ausbeute:** 558.4 mg (2.8 mmol, 78 % d. Th., Lit<sup>[115]</sup>:79 %)

**Schmelzpunkt:** 102 °C (Lit<sup>[115]</sup>: 102-103 °C)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 2956, 2924, 2854, 1432, 1441, 1267, 1244, 1201, 1105, 1063, 1020, 935, 879, 842, 813, 775, 767, 752, 725, 694, 607, 588, 563, 428  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.35 (1 H, vtd, H-8,  $^3\text{J}_{\text{H7H8H9}}$  = 7.7 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H8H6}}$  = 1.1 Hz), 7.40 (1 H, dd, H-3,  $^3\text{J}_{\text{H3,H4}}$  = 8.7 Hz,  $\text{J}_{\text{H3H1}}$  = 1.4 Hz), 7.47 (1 H, d, H-4,  $^3\text{J}_{\text{H4H3}}$  = 8.7 Hz), 7.48 (1 H, vtd, H-7,  $^3\text{J}_{\text{H6H7H8}}$  = 7.7 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H7H9}}$  = 1.1 Hz), 7.56 (1 H, dd, H-6,  $^3\text{J}_{\text{H6H7}}$  = 7.7 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H6H8}}$  = 1.1 Hz), 7.90 (1 H, d, H-1,  $^4\text{J}_{\text{H1H3}}$  = 1.4 Hz), 7.91 (1 H, dd, H-9,  $^3\text{J}_{\text{H9H8}}$  = 7.7 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H9H7}}$  = 1.1 Hz) ppm.

### **3-Nitrodibenzofuran (9)**

Zu einer Lösung aus 100 g (595 mmol) Dibenzofuran 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 wurde der Ansatz 1 h auf 95 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und zweimal mit je 500ml Ethanol ausgekocht. Zur Reinigung des Rohproduktes wurden die Kristalle aus Eisessig umkristallisiert.

**Ausbeute:** 81 g (381 mmol, 64 % d. Th.), gelbe Nadeln aus Eisessig.

**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  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.44 (1 H, ddd, H-7,  $^3\text{J}_{\text{H7H6}}$  = 7.9 Hz,  $^3\text{J}_{\text{H7H8}}$  = 7.1 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H7H9}}$  = 1.1 Hz), 7.6 (1 H, ddd, H-8,  $^3\text{J}_{\text{H7H8}}$  = 7.1 Hz,  $^3\text{J}_{\text{H8H9}}$  = 8.3 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H6H8}}$  = 1.2 Hz), 7.66 (1 H, ddd, H-9,  $^3\text{J}_{\text{H8H9}}$  = 8.3 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H7H9}}$  = 1.1 Hz,  $^5\text{J}_{\text{H6H9}}$  = 0.6 Hz), 8.04 (1 H, ddd, H-6,  $^3\text{J}_{\text{H6H7}}$  = 8.06 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H6H8}}$  = 1.1 Hz,  $^5\text{J}_{\text{H6H9}}$  = 0.6 Hz), 8.06 (1 H, d, H-1,  $^3\text{J}_{\text{H1H2}}$  =

8.5 Hz), 8.29 (1 H, dd, H-2,  $^3J_{H1H2} = 8.5$  Hz,  $^4J_{H2H4} = 2.0$  Hz), 8.46 (1 H, d, H-4,  $^4J_{H2H4} = 2.0$  Hz) ppm.

### **3-Aminodibenzofuran (11)**

10 g (47 mmol) 3-Nitrodibenzofuran (**9**) wurden in 500 ml Ethanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Raney-Nickel wurden 15 ml 100%ige Hydrazinhydratlsg. zugetropft und für 2 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dem Reaktionsansatz wurde erneut eine Spatelspitze Raney-Nickel zugegeben und für weitere 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von etwas Aktivkohlepulver wurden weitere 30 min erhitzt und dann am Rotationsverdampfer auf ca. 300 ml eingengt über einen Faltenfilter heiß filtriert. Das Filtrat wurde weiter eingengt auf ca. 80 ml Volumen und dann zur Aufarbeitung auf 200 ml Wasser gegossen und das Rohprodukt gefällt. Dieses konnte dann mit Diethylether extrahiert, die organ. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt werden. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol/Petrolether-Gemisch (1:30).

**Ausbeute:** 7.7 g (42 mmol, 90 % d. Th.), graue Kristalle aus Petrolether/Ethanol.

**Schmelzpunkt:** 99-100 °C

**IR** (KBr): 3470, 3446, 3432, 3363, 3208, 3060, 1637, 1611, 1602, 1579, 1507, 1456, 1435, 1357, 1327, 1315, 1302, 1272, 1205, 1187, 1151, 1128, 1103, 750, 721, 551, 443  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  = 6.75 (1 H, dd, H-2,  $^3J_{H2H1} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H2H4} = 2$  Hz), 6.88 (1 H, d, H-4,  $^4J_{H2H4} = 2$  Hz), 7.24 (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{H7H8H9} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H6H8} = 1.3$  Hz), 2.29 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{H6H7H8} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H7H9} = 1.3$  Hz), 7.44 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{H6H7H8} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H7H9} = 1.3$  Hz), 7.68 (1 H, d, H-1,  $^3J_{H6H7H8} = 8.3$  Hz), 7.79 (1 H, dd, H-9,  $^3J_{H8H9} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H7H9} = 1.3$  Hz) ppm.

### **3-Chlordibenzofuran (6)**

Aus 12.2 g (67 mmol) 3-Aminodibenzofuran (**11**) und 55 ml halbkonz. HCl wurde bei 0 °C unter kräftigem Rühren eine Suspension hergestellt zu der dann eine frisch bereitete Lösung bestehend aus 4.6 g (67 mmol) Natriumnitrit und 11 ml Wasser zugetropft wurde. Diese Diazonium-Lsg. wurde nun in drei Portionen zu einer salzsauren CuCl-Lsg. zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde auf RT erwärmt (starkes Schäumen!) und für 1 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde

5 mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherextrakte über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Kieselgelfiltration mit Petrolether 50/70 als Laufmittel.

**Ausbeute:** 7.7 g (38 mmol, 57 % d. Th.), weiße Kristalle aus Petrolether.

**Schmelzpunkt:** 98-99 °C

**IR** (KBr): 3087, 3071, 2925, 1600, 1449, 1420, 1342, 1188, 1063, 898, 869, 818, 747, 720,  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.32 (1 H, dd, H-2,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_1}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$  = 1.8 Hz), 7.35 (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8\text{H}_9}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6}$  = 1.5 Hz), 7.46 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.5 Hz), 7.55 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_8}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_4}$  = 1.5 Hz), 7.57 (1 H, d, H-4,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_2}$  = 1.8 Hz), 7.83 (1 H, d, H-1,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}$  = 8.1 Hz), 7.90 (1 H, dd, H-9,  $^3J_{\text{H}_9\text{H}_8}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_9\text{H}_7}$  = 1.5 Hz) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 111.6 (C-6), 112.3 (C-4), 120.6 (C-9), 121.2 (C-1), 123.0 (C-9b), 123.1 (C-8), 123.3 (C-2), 123.5 (C-9a), 127.4 (C-7), 132.6 (C-3), 156.3 (C-4a), 156.5 (C-5a) ppm.

#### 4-Chlordibenzofuran

Eine Lösung aus 5 g (30 mmol) Dibenzofuran in trockenem THF wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf -60 bis -70 °C gekühlt. Dann wurde tropfenweise 25 ml (40 mmol) Butyllithium mit einer Spritze zugegeben und nach Erwärmen auf -5 bis 0 °C 1 h lang gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -60 bis -70 °C wurde 25 ml (36 mmol) einer  $\text{Cl}_2$ -Lösung in Tetrachlormethan zugetropft und dannach für 2 h bei -5 bis 0 °C gerührt. Das überschüssige Chlor wurde sodann mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  reduziert und ausgewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Magnesiumsulfat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: PE 50/70).

**Ausbeute:** 2.23 g (11 mmol, 37 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 96-97 °C

**IR** (KBr): 2965, 2940, 2925, 2907, 2740, 2721, 2649, 2345, 1943, 1482, 1093.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.26 (1H, vt, H-2,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2\text{H}_3}$  = 8.5 Hz), 7.36 (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8\text{H}_9}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8}$  = 1.0 Hz), 7.45 (1 H, dd, H-1,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}$  = 8.5 Hz,  $^4J_{\text{H}_1\text{H}_3}$  = 1.0 Hz), 7.49 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.0 Hz), 7.64 (1 H, dd, H-6,

$^3J_{\text{H8H9}} = 8.1$ ,  $^4J_{\text{H7H9}} = 1.0$  Hz), 7.83 (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H2H3}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{H3H1}} = 1.0$  Hz), 7.93 (1 H, H-9, dd,  $^3J_{\text{H9H8}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{H9H7}} = 1.0$  Hz) ppm.

### **2-(3,5-Dichlorphenoxy)-1-nitrobenzol**

Die Darstellung des 2-(3,5-Dichlorphenoxy)-1-nitrobenzol erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzol.

Angaben zum Ansatz:

10 g (61 mmol) 3,5-Dichlorphenol

7.78 g (49 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol

**Ausbeute:** 9.94 g (35 mmol, 71 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 68-69 °C

**IR** (KBr):  $\nu = 3082, 1606, 1579, 1529, 1475, 1440, 1425, 1347, 1302, 1264, 1248, 1230, 1104, 1087, 945, 860, 856, 834, 794, 784, 761, 700, 666$  cm<sup>-1</sup>.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.90$  (2 H, d, H-2', H-6',  $^4J_{\text{H2'H4'}} = ^4J_{\text{H6'H4'}} = 1.5$  Hz), 7.14 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H6H7}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{H6H8}} = 1.5$  Hz), 7.15 (1 H, d, H-4',  $^4J_{\text{H4'H6'}} = 1.5$  Hz), 7.35 (1 H, ddd, H-4,  $^3J_{\text{H3H4}} = 7.9$  Hz,  $^3J_{\text{H4H5}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{H4H6}} = 1.5$  Hz), 7.61 (1 H, ddd, H-5,  $^3J_{\text{H5H6}} = 7.1$  Hz,  $^3J_{\text{H5H4}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{H5H3}} = 1.8$  Hz), 8.02 (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H3H4}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{H3H5}} = 1.8$  Hz) ppm.

### **2-(3,5-Dichlorphenoxy)aniliniumhydrochlorid**

Die Darstellung des 2-(3,5-Dichlorphenoxy)aniliniumhydrochlorides erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)aniliniumhydrochlorid.

Angaben zum Ansatz:

9.33 g (33 mmol) 2-(3,5-Dichlorphenoxy)-1-nitrobenzol

7.2 ml (92 mmol) 100%ige Hydrazinhydratlösung

**Ausbeute:** 5.23 g (18 mmol, 54 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 163-164 °C

**IR** (KBr):  $\nu = 3480, 3067, 3029, 3002, 2871, 2752, 2545, 1581, 1523, 1492, 1436, 1427, 1255, 1097, 940, 838, 804, 755, 665$  cm<sup>-1</sup>.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):  $\delta = 7.11$  (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H3H4}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{H3H5}} = 1.3$  Hz), 7.15 (2 H, d, H-2', H-6',  $^4J_{\text{H2'H4'}} = ^4J_{\text{H6'H4'}} = 1.8$  Hz), 7.33 (1 H, ddd, H-5,  $^3J_{\text{H5H4}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{H5H6}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{H5H3}} = 1.3$  Hz), 7.35 (1 H, vt, H-4',  $^4J_{\text{H4'H2'}} = ^4J_{\text{H4'H6'}}$

= 1.8 Hz), 7.51 (1 H, ddd, H-4,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_3}$  = 8.3 Hz,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6}$  = 1.6 Hz), 7.59 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_5}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_4}$  = 1.6 Hz) ppm.

### **2-(3,5-Dichlorphenoxy)benzol-1-diazoniumtetrafluoroborat**

Die Darstellung des 2-(3,5-Dichlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat.

Angaben zum Ansatz:

9.8 g (34 mmol) 2-(3,5-Dichlorphenoxy)aniliniumhydrochlorid

12 ml (122 mmol) konz. Salzsäure

2.29 g (34 mmol) Natriumnitrit

4.18 g (38 mmol) Natriumtetrafluoroborat

**Ausbeute:** 10.59 g (30 mmol, 89 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 127-128 °C

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3449, 3080, 3058, 3044, 2974, 2256, 1581, 1480, 1425, 1286, 1261, 1123, 1084, 1038, 945  $\text{cm}^{-1}$ .

### **1,3-Dichlordibenzofuran (15)**

Die Darstellung des 1,3-Dichlordibenzofuran erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-Chlordibenzofuran (**5**).

Angaben zum Ansatz:

4.95 g (14 mmol) 2-(3,5-Dichlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat

3.90 g (14 mmol) Eisen(II)sulfat-heptahydrat

1 ml (15 mmol) konz. Schwefelsäure

**Ausbeute:** 1.84 g (9 mmol, 64 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 107-108 °C

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3085, 2925, 2854, 1576, 1488, 1481, 1376, 1333, 1314, 1299, 1246, 1226, 1197, 1170, 1096, 1082, 957, 956, 842, 801, 750, 467, 456, 425, 422, 407  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.33 (1 H, d, H-4,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_2}$  = 1.5 Hz), 7.4 (1 H, ddd, H-8,  $^3J_{\text{H}_8\text{H}_7}$  = 7.1 Hz,  $^3J_{\text{H}_8\text{H}_9}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6}$  = 1.0 Hz), 7.48 (1 H, d, H-2,  $^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$  = 1.5 Hz), 7.51 (1 H, ddd, H-7,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8}$  = 7.1 Hz,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_6}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.5 Hz), 7.56 (1 H,

dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_5} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8} = 1.0 \text{ Hz}$ ), 8.19 (1 H, dd, H-9,  $^3J_{\text{H}_9\text{H}_8} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_9\text{H}_7} = 1.5 \text{ Hz}$ ) ppm.

### **2-(4-Bromphenoxy)-1-nitrobenzol**

Die Darstellung des 2-(4-Bromphenoxy)-1-nitrobenzol erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)-1-nitrobenzol.

Angaben zum Ansatz:

25 g (145 mmol) 4-Bromphenol

18.3 g (116 mmol) 1-Chlor-2-nitrobenzol

**Ausbeute:** 18.68 g (63 mmol, 54 % d. Th.)

**IR** (KBr):  $\nu = 1606, 1583, 1529, 1481, 1450, 1352, 1309, 1265, 1246, 1200, 1165, 1068, 1011, 883, 843, 827, 777, 746, 702, 663, 592, 496 \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.92$  (2 H, AA'XX', H-2', H-6',  $J_{\text{AX}} = J_{\text{A'X'}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AA'}} = J_{\text{XX'}} = 2.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX'}} = J_{\text{A'X}} = 0.6 \text{ Hz}$ ), 7.03 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_5} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_4} = 1.6 \text{ Hz}$ ), 7.25 (1 H, vtd, H-4,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4\text{H}_5} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6} = 1.6 \text{ Hz}$ ), 7.48 (2 H, AA'XX', H-3', H-5',  $J_{\text{AX}} = J_{\text{A'X'}} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AA'}} = J_{\text{XX'}} = 2.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX'}} = J_{\text{A'X}} = 0.6 \text{ Hz}$ ), 7.54 (1 H, vtd, H-5,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5\text{H}_6} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_5\text{H}_3} = 1.6 \text{ Hz}$ ), 7.96 (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_3\text{H}_5} = 1.6 \text{ Hz}$ ) ppm.

### **2-(4-Bromphenoxy)aniliniumhydrochlorid**

Die Darstellung des 2-(4-Bromphenoxy)aniliniumhydrochlorides erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)aniliniumhydrochlorid.

Angaben zum Ansatz:

18.44 g (63 mmol) 2-(4-Bromphenoxy)-1-nitrobenzol

10.93 ml (296 mmol) 100%ige Hydrazinhydratlösung

**Ausbeute:** 16.83 g (56 mmol, 89 % d. Th.)

**IR** (KBr):  $\nu = 3429, 3411, 2974, 2922, 2881, 1626, 1589, 1493, 1460, 1257, 1205, 754 \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta = 6.98$  (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_5} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_4} = 1.3 \text{ Hz}$ ), 7.10 (2 H, AA'XX', H-2', H-6',  $J_{\text{AX}} = J_{\text{A'X'}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AA'}} = J_{\text{XX'}} = 2.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX'}} = J_{\text{A'X}} = 1.1 \text{ Hz}$ ), 7.25 (1 H, vtd, H-4,  $^3J_{3,4,5} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{4,6} = 1.3 \text{ Hz}$ ), 7.43 (1 H, vtd, H-5,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_5\text{H}_6} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_3\text{H}_5} = 1.3 \text{ Hz}$ ), 7.53 (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_6} = 1.3$

Hz), 7.61 (2 H, AA'XX', H-3', H-5',  $J_{AX} = J_{A'X'} = 9.0$  Hz,  $J_{AA'} = J_{XX'} = 2.8$  Hz,  $J_{AX'} = J_{A'X} = 1.1$  Hz) ppm.

### **2-(4-Bromphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat**

Die Darstellung des 2-(4-Bromphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-(4-Chlorphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat.

Angaben zum Ansatz:

10 g (33 mmol) 2-(4-Bromphenoxy)aniliniumhydrochlorid

13 ml (128 mmol) konz. Salzsäure

3.6 g (52 mmol) Natriumnitrit

7.36 g (67 mmol) Natriumtetrafluoroborat

**Ausbeute:** 9.0 g (25 mmol, 74 % d. Th.)

**IR** (KBr):  $\nu = 3373, 3338, 2262, 1574, 1477, 1286, 1265, 1188, 1171, 1084, 1072, 1038, 1011, 881, 860, 764, 744, \text{cm}^{-1}$ .

### **2-Bromdibenzofuran**

Die Darstellung des 2-Bromdibenzofuran erfolgte analog der Vorschrift zur Darstellung von 2-Chlordibenzofuran.

Angaben zum Ansatz:

4.84 g (13 mmol) 2-(4-Bromphenoxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat

3.71 g (13 mmol) Eisen(II)sulfat-heptahydrat

0.8 ml (15 mmol) konz. Schwefelsäure

**Ausbeute:** 1.94 g (8 mmol, 59 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 107-108 °C

**IR** (KBr):  $\nu = 1464, 1439, 1201, 1103, 1051, 1020, 881, 841, 812, 768, 754, 725, 683, 563 \text{ cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.35$  (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8\text{H}_9} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6} = 1.1$  Hz),  $7.44$  (1 H, d, H-4,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_3} = 8.7$  Hz),  $7.48$  (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9} = 1.1$  Hz),  $7.54$  (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8} = 1.1$  Hz),  $7.57$  (1 H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{H}_1} = 2.0$  Hz),  $7.90$  (1 H, dd, H-9,  $^3J_{\text{H}_9\text{H}_8} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H}_9\text{H}_7} = 1.1$  Hz),  $8.06$  (1 H, d, H-1,  $^4J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 2.0$  Hz) ppm.

### 9.2.2 Darstellung von 1-(1-Naphthyl)ethanol

Aus 1.22 g (50 mmol) Magnesiumspänen und 10.35 g (50 mmol) 1-Bromnaphthalin wurde in 15 ml abs. Diethylether mit 2 Tropfen Brom bei Raumtemperatur das Grignard-Reagenz hergestellt. Die Lsg. wurde für 30 min zum Sieden erwärmt, bis das Magnesium vollständig aufgelöst war. Nach dem Abkühlen wurden 2.3 ml (40 mmol) Acetaldehyd zugetropft und dann erneut für 2 h zu Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 5 g Eis und halbkonz. HCl wässrig aufgearbeitet. Die organ. Phase wurde abgetrennt, die wässr. 2 mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherlösungen wurden nacheinander mit Natriumhydrogensulfit-Lsg., Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und Wasser gewaschen und dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen bis zur Trockene wurde ein bernsteinfarbenes Öl erhalten (Rohausbeute: 8.2 g) welches über Kieselgelfiltration (Laufmittel PE/EE = 5:1) gereinigt und an der Ölpumpe getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 6.49 g (38 mmol, 94 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 61-62 °C

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3394, 3259, 3060, 3047, 2991, 2974, 2929, 2898, 1595, 1510, 1442, 1369, 1356, 1323, 1290, 1259, 1228, 1167, 1108, 1068, 1012, 899, 802, 779, 746, 621, 440  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.65 (3 H, d,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 6.4$  Hz), 1.96 (1 H, s, OH), 5.67 (1 H, q, C-H,  $^3J = 6.4$  Hz), 7.47 (1 H, vtd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{H}_5\text{H}_6\text{H}_7} = 1.6$  Hz), 7.50 (1 H, vt, H-3,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3\text{H}_4} = 8.2$  Hz), 7.53 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_6} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8} = 1.6$  Hz), 7.68 (1 H, dd, H-2,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{H}_2\text{H}_4} = 2.0$  Hz), 7.78 (1 H, dd, H-4,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_3} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_2} = 2.0$  Hz), 7.87 (1 H, dd, H-5,  $^3J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{H}_5\text{H}_7} = 1.6$  Hz), 8.13 (1 H, dd, H-8,  $^3J_{\text{H}_8\text{H}_7} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6} = 1.6$  Hz) ppm.

### 9.2.3 Darstellung des Mediators

#### (2,2')-Bipyridyl)nickel(II)-chlorid<sup>[88]</sup>

3.0 g (19.2 mmol) 2,2'-Bipyridin 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. Das Reaktionsgemisch wurde dann 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<sup>[61]</sup>)

**Schmelzpunkt:** >330 °C

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

#### 9.2.4 Darstellung von Diazomethan

##### *N-Methyl-N-nitroso-harnstoff (Carcinogen!)*



Es wurden 100 g (1.48 mol) Methylamin-hydrochlorid und 300 g (5 mol) Harnstoff in 400 ml Wasser gelöst und 3 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Zulösen von 110 g (1,6 mol) Natriumnitrit wurde die Lösung unter Rühren auf -10 °C abgekühlt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der Reaktionsansatz zur Aufarbeitung auf eine -10 °C kalte Lösung bestehend aus 600 g Eis und 110 g konz. Schwefelsäure gegeben. Die ausgefallenen Kristalle konnten abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden.

**Ausbeute:** 76.1 g (738 mmol, 50 % d. Th.)

**Schmelzpunkt:** 123-124 °C (Lit<sup>[8]</sup>.: 124 °C)

**IR** (KBr): 3390, 3330, 3251, 3186, 1736, 1606, 1462, 1421, 1371, 1219, 1090, 980, 843, 775, 696, 594, 548, 490  $\text{cm}^{-1}$ .

##### *Diazomethan-Lösung (Carcinogen!)*



Die zur Derivatisierung der Carbonsäuren benötigte Diazomethan-Lösung wurde stets frisch unmittelbar vor ihrer Verwendung nach folgender Vorschrift bereitet:

5 g (100 mmol) N-Methyl-N-Nitroso-harnstoff wurden unter starkem Rühren in ein zuvor auf 0-5 °C heruntergekühltes Zweiphasengemisch aus 50 ml 50%iger KOH-Lösung und 50ml Diethylether portionsweise zugegeben. Die Diethyletherphase nahm daraufhin eine dunkelgelbe Färbung an. Nach vollständiger Zugabe des N-Methyl-N-Nitroso-harnstoffs wurde für ca. 15 min weitergerührt und dann die Diethylether-Phase abgetrennt und über KOH-Perlen im Kühlschrank bis zur Verwendung gelagert.

## **9.3 Produktanalytik**

### **9.3.1 GC-Analytik**

Die Produktgemische der Elektrolysen wurden routinemäßig sowohl qualitativ als auch quantitativ mittels Kapillargaschromatographie untersucht. Die Zuordnung der Peaks erfolgte über Coinjektion mit Referenzsubstanzen und Retentionszeitenvergleich bzw. durch GC/MS-Kopplung. Die Referenzsubstanzen wurden hauptsächlich aus den Produktgemischen der Elektrolysen selbst durch säulenchromatographische Trennung gewonnen. Die Strukturaufklärung der Einzelprodukte erfolgte dann mittels IR-, MS- bzw. korrelierter NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -cosy,  $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -cosy, HMQC, HMBC). In einigen Fällen konnte auch eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

**Standard-GC-Parameter**

---

|                                                 |                                                                            |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Säulen:                                         | DB 1701 (Fa. J&W Scientific)<br>FS-SE-54-CB-0.25 (Fa. Machery-Nagel)       |
| Trärgas:                                        | Helium 4.6                                                                 |
| Fluß:                                           | 1.8 ml/min                                                                 |
| Split-Verhältnis:                               | 1 : 10 - 1 : 15                                                            |
| Injektor-/Detektortemperatur:                   | 200 °C / 250 °C                                                            |
| Temperaturprogramme                             |                                                                            |
| Benzolverbindungen:                             | 50 °C, mit 5 °/min auf 250 °C                                              |
| Naphthalinverbindungen                          | 100 °C, mit 2 °/min auf 130 °C dann mit 5 °/min auf 250 °C, 5 min isotherm |
| Dibenzofuran- und<br>Dibenzodioxinverbindungen: | 120 °C, mit 5 °/min auf 250 °C, 10 min isotherm                            |

---

Die quantitative GC-Analytik wurde nach der Intern-Standard-Methode durchgeführt mit 1,2,3,5-Tetramethylbenzol als Interner Standard für die Benzol- und Naphthalinverbindungen und Anthracen für die Dibenzofuran- bzw. Dibenzodioxinverbindungen. Die Auswertung erfolgte automatisch über die Chromatographiesoftware ChromCard der Firma Fisons.

Die Responsefaktoren ( $R_f$ ) wurden von der Software nach folgender Gleichung berechnet:

$$R_f = \frac{\text{EinwaageIS} \cdot \text{FlächeAnalyt}}{\text{EinwaageAnalyt} \cdot \text{FlächeIS}}$$

Die Produktmengen in den Elektrolyseextrakten wurden nach Zusatz des IS wie folgt ermittelt:

$$\text{MengeAnalyt} = \frac{\text{EinwaageIS} \cdot \text{FlächeAnalyt}}{R_f \cdot \text{FlächeIS}}$$

Für die Bestimmung der Produktverteilung wurden relative Responsefaktoren bezogen auf eine Komponente berechnet und die Peakflächen entsprechend korrigiert.

Die Produktzusammensetzungen in den Kapiteln 9.4.10 - 9.4.11 sind entsprechend korrigierte Mol-%.

### 9.3.2 Derivatisierung der Carbonsäuren

Da organische Carbonsäuren im allgemeinen GC-analytisch nicht erfaßbar sind, erfolgte die Analytik über deren Methylesterderivate<sup>[61]</sup>. Hierzu wurden die Diethyletherextrakte der Monitoring-Proben auf 0-5 °C heruntergekühlt und nach Zugabe einer ausreichenden Menge frisch zubereiteter Diazomethanolösung gaschromatographisch vermessen. Auf diese Weise ergaben sich die Reaktionsverlaufsdiagramme der Elektrolysen.

Die Elektrolyseextrakte der direkten Carboxylierungsreaktionen wurden in aliquote Teile zur gravimetrischen Analyse und quantitativen GC-Analytik aufgeteilt. Beide Teile wurden mit frisch bereiteter Diazomethanolsg. bei 0-5 °C zu den Methylestern derivatisiert. Die derivatisierte Produktlösung für die quantitative GC mußte vor der Messung noch mit einem geeigneten Internen Standard (TMB bzw. Anthracen) versehen werden.

Die Wiederfindungsraten bei der Aufarbeitung und Derivatisierung wurden exemplarisch überprüft. Mit Ausnahme der Benzole wurden stets Wiederfindungen über 90 % erreicht. Bei Benzol bzw. Chlorbenzol als Nebenprodukte bei Elektrolysen mit chlorierten Benzolen als Ausgangsverbindungen wurden Wiederfindungsraten von 62 bzw. 80 % erreicht.

## 9.4 Elektrolysen

### 9.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift der direkten Elektrocboxylierungen

Die Elektrolysen wurden bei -5 bis 0 °C in einer ungeteilten Batch-Zelle wie in Abbildung 3 gezeigt galvanostatisch durchgeführt. Ein Magnesiumstab von 1 cm Durchmesser als Opferanode ist von einem zylindrischem Stahldrahtnetz bzw. Zink-Blech als Kathode konzentrisch umgeben (Durchmesser 3.5 cm). Als Lösungsmittel kam DMF zur Anwendung, welches jeweils frisch destilliert wurde. Um zu Beginn der Elektrolyse die Leitfähigkeit sicherzustellen wurde eine geringe Konzentration an Bu<sub>4</sub>NBr als Leitsalz zugesetzt. Im Verlauf der Reaktion kann die Leitfähigkeit dann von den bei der Elektrolyse produzierten Ionen sichergestellt werden. Um die entstehende Joulesche Wärme abzuführen und die notwendige Reaktionstemperatur konstant halten zu können, wurde die Zelle ständig mit einem Kryostaten gekühlt.

Nachdem zu Beginn etwa für 30 min CO<sub>2</sub> durch die Lösung geleitet worden war, wurden die Elektroden an eine Stromquelle angeschlossen und eine Stromstärke von 0.25 A eingestellt. Unter fortlaufendem leichtem CO<sub>2</sub>-Überdruck (ca. 0.1 bar) und Rühren der Lösung wurde elektrolysiert. Um den Reaktionsfortschritt verfolgen zu können, wurden etwa alle Stunde eine Probe genommen, welche mit 6 N Salzsäure versetzt und mit Diethylether extrahiert wurden. Nach Derivatisierung der Carbonsäuren mit Diazomethan zu den Methylestern erfolgte eine gaschromatographische Analyse.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde ein geeigneter Tracer zur Reaktionslösung gegeben und diese dann unter Eiskühlung mit 6 N Salzsäure angesäuert. Die gebildeten Reaktionsprodukte sowie das nicht umgesetzte Substrat wurden dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde dann einmal mit 6 N Salzsäure extrahiert um restliches DMF zu entfernen und dann über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

Zur gravimetrischen Auswertung der Elektrolyse wurde ein aliquoter Teil (50 %) des Elektrolyseextraktes mit 2 N Natronlauge extrahiert um die Carbonsäuren abzutrennen. Die wäßrige alkalische Lösung wurde erneut mit 6 N Salzsäure angesäuert, mit Diethylether extrahiert und die organische Phase hieraus über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Diese wurde bis zu Trockene am Rotationsverdampfer eingengt und der Carbonsäuregehalt gravimetrisch bestimmt. Die Neutralprodukte wurden auf die gleiche Weise gravimetrisch erfasst.

Die Zusammensetzung des Elektrolyseextraktes wurde gaschromatographisch mit der Intern-Standard-Methode aus einem weiteren aliquoten Teil (25%) bestimmt. Hierzu wurden die Carbonsäuren mit Diazomethan in die Methylester übergeführt. Die notwendigen Referenzsubstanzen konnten säulenchromatographisch aus dem aliquoten Teil der Gravimetrie nach Derivatisierung der Carbonsäuren gewonnen werden. Die Identifizierung der Strukturen erfolgte mittels korrelierter NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse.

#### **9.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift der indirekten Elektrocarboxylierungen**

Auch die indirekten Elektrolysen wurden in der oben bereits beschriebenen Elektrolysezelle galvanostatisch durchgeführt. Als Mediatoren wurden Ni(bipy)Cl<sub>2</sub> +

bipyridyl bzw.  $\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{BF}_4)_2$  mit  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz verwendet. Als Kathodenmaterial kam ein Graphit-Rohr mit der bereits oben beschriebenen Geometrie zur Anwendung. Es wurde mit einer Stromstärke von 40 bis 80 mA gearbeitet, wobei darauf geachtet werden mußte, daß die Klemmspannung nicht zu sehr über 2 V anstieg um eine direkte Kathodenreaktion nach Möglichkeit zu verhindern. Um den Reaktionsfortschritt verfolgen zu können, wurden laufend Proben genommen, welche wie oben beschrieben aufgearbeitet und gaschromatographisch vermessen wurden.

Die Aufarbeitung entsprach weitgehend derjenigen der direkten Elektrolysen. In Abweichung der oben beschriebenen Prozedur wurden der gesamte Elektrolyseextrakt gravimetrisch in Carbonsäuren und Neutralprodukte aufgetrennt. Diese beiden Teile wurden dann gaschromatographisch analysiert.

**9.4.3 Elektroformylierung von Hexachlorbenzol**

|                   |                           |                     |                  |
|-------------------|---------------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF                       | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | rostfr.<br>Stahldrahtnetz | Spannung:           | 14-30 V          |
| Anode:            | Mg-Opferanode             | Stromstärke:        | 300 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 2700 mg (111 mmol)        | Experimentelle GLM: | 12924 As         |
| Leitsalz:         | TBAB                      | Theoretische GLM:   | 6016 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)           | Stromausbeute:      | 47 %             |
| Edukteinwaage:    | 2.5345g (8.9 mmol)        | Wiederfindung:      | 65 %             |
| Innentemperatur:  | 10 °C                     |                     |                  |

| Komponente                      | Mengenanteil     |
|---------------------------------|------------------|
| Benzol                          | 2.27 mmol (26 %) |
| Chlorbenzol                     | 1.43 mmol (16 %) |
| Pentachlorbenzol                | 0.01 mmol (0 %)  |
| Hexachlorbenzol (Edukt)         | n.n.             |
| Benzaldehyd                     | 1.03 mmol (12 %) |
| $\Sigma$ Monochlorbenzaldehyde  | 0.17 mmol (2 %)  |
| $\Sigma$ Dichlorbenzaldehyde    | 0.24 mmol (3 %)  |
| $\Sigma$ Trichlorbenzaldehyde   | 0.14 mmol (2 %)  |
| $\Sigma$ Tetrachlorbenzaldehyde | 0.16 mmol (2 %)  |

|                   |                    |                     |                  |
|-------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF                | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech         | Spannung:           | 6-30 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode      | Stromstärke:        | 300 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 2460 mg (100 mmol) | Experimentelle GLM: | 12319 As         |
| Leitsalz:         | TBAB               | Theoretische GLM:   | 3786 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)    | Stromausbeute:      | 31 %             |
| Edukteinwaage:    | 2.5345g (8.9 mmol) | Wiederfindung:      | 60 %             |
| Innentemperatur:  | 10 °C              |                     |                  |

| Komponente                      | Mengenanteil     |
|---------------------------------|------------------|
| Benzol                          | 1.34 mmol (15 %) |
| Chlorbenzol                     | 0.06 mmol (1 %)  |
| $\Sigma$ Dichlorbenzol          | 0.06 mmol (1 %)  |
| $\Sigma$ Trichlorbenzole        | 0.04 mmol (0 %)  |
| $\Sigma$ Tetrachlorbenzole      | 0.69 mmol (8 %)  |
| Pentachlorbenzol                | 1.57 mmol (18 %) |
| Hexachlorbenzol (Edukt)         | n.n.             |
| Benzaldehyd                     | 0.98 mmol (11 %) |
| $\Sigma$ Monochlorbenzaldehyde  | 0.19 mmol (2 %)  |
| $\Sigma$ Dichlorbenzaldehyde    | 0.11 mmol (1 %)  |
| $\Sigma$ Trichlorbenzaldehyde   | 0.12 mmol (1 %)  |
| $\Sigma$ Tetrachlorbenzaldehyde | 0.09 mmol (1 %)  |

#### 9.4.4 Direkte Electrocarboxylierungen chlorierter Benzole

##### *Elektrocarboxylierung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol*

|                   |                           |                     |                  |
|-------------------|---------------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF                       | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | rostfr.<br>Stahldrahtnetz | Spannung:           | 10- 30 V         |
| Anode:            | Mg-Opferanode             | Stromstärke:        | 330 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1190 mg (50 mmol)         | Experimentelle GLM: | 6674 As          |
| Leitsalz:         | TBAB                      | Theoretische GLM:   | 2391 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)           | Stromausbeute:      | 36 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.92 g (8.9 mmol)         | Wiederfindung:      | 79 %             |
| Innentemperatur:  | -2 °C                     |                     |                  |

| Komponente                       | Mengenanteil     |
|----------------------------------|------------------|
| Benzol                           | 0.17 mmol (2 %)  |
| Chlorbenzol                      | 0.35 mmol (5 %)  |
| $\Sigma$ Dichlorbenzole          | 1.04 mmol (15 %) |
| 1,2,4-Trichlorbenzol             | 1.57 mmol (22 %) |
| 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (Edukt) | 0.12 mmol (2 %)  |
| Benzoessäure                     | 0.22 mmol (3 %)  |
| $\Sigma$ Chlorbenzoessäuren      | 0.30 mmol (4 %)  |
| 2,5-Dichlorbenzoessäure          | 0.49 mmol (7 %)  |
| 2,4,5-Trichlorbenzoessäure       | 1.24 mmol (18 %) |
| 2,5-Dichlorterephthalsäure       | 1.54 mmol (22 %) |

### ***Elektrocarboxylierung von Hexachlorbenzol***

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech        | Spannung:           | 8- 62 V          |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1120 mg (46 mmol) | Experimentelle GLM: | 5364 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 858 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)   | Stromausbeute:      | 16 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.28 g (4.5 mmol) | Wiederfindung:      | 90 %             |
| Innentemperatur:  | -2 °C             |                     |                  |

| Komponente                | Mengenanteil     |
|---------------------------|------------------|
| Pentachlorbenzol          | 0.08 mmol (1 %)  |
| Hexachlorbenzol (Edukt)   | 0.31 mmol (7 %)  |
| Tetrachlorterephthalsäure | 0.67 mmol (10 %) |
| Tetrachlorisophthalsäure  | 0.36 mmol (8 %)  |
| Pentachlorbenzoessäure    | 2.58 mmol (64 %) |

### **Pentachlorbenzoessäuremethylester:**

**Schmelzpunkt:** 97-97.5 °C (Lit.: 98-100 °C)<sup>[119]</sup>

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3469, 2962, 2850, 1743 (C=O), 1703, 1539, 1437, 1352, 1323, 1255, 1213, 1178, 1105, 974, 889, 681, 650, 567  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 4.05 ( 3 H, s,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 53.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 129.4 (C-1), 132.4 (C-3, C-5), 134.0 (C-2, C-6), 135.1 (C-4), 163.6 (C=O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 312 (5) [ $\text{M}^+$ ], 310 (16), 308 (23), 306 (14), 281 (20) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 279 (65), 277 (100), 275 (63), 251 (12), 249 (18) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 247 (12), 215 (9) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3, - \text{Cl}$ ], 214 (17), 212 (13), 181 (4) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3, - 2 \text{ Cl}$ ], 179 (10), 177 (12), 144 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3, - 3 \text{ Cl}$ ], 142 (21), 107 (11) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3, - 4 \text{ Cl}$ ], 106 (4), 59 (8) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ].

### **Tetrachlorterephthalsäuredimethylester:**

**Schmelzpunkt:** 157 °C (Lit.: 156-157 °C)<sup>[9]</sup>

**IR** (KBr):  $\nu$  = 2954, 2927, 1758 (C=O), 1443, 1364, 1242, 1105, 956, 835, 633, 619  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 4.03 ( 6 H, s,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 53.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 129.5 (C-2, C-3, C-5, C-6), 136.4 (C-1, C-4), 163.4 (C=O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 334 (12), 332 (26) [ $\text{M}^+$ ], 330 (18), 305 (11) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 303 (50), 301 (100), 299 (82), 275 (2), [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 273 (4), 271 (3), 225 (5), 223 (19), 221 (18), 216 (3), 214 (6), 212 (5), 181 (4), 179 (8), 177 (8), 59 (13) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ].

### **Tetrachlorisophthalsäuredimethylester:**

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 4.02 ( 6 H, s,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 53.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 126.9 (C-1, C-3), 132.6 (C-2), 132.1 (C-5), 134.0 (C-4, C-6), 163.5 (C=O) ppm.

### 9.4.5 Direkte Elektrocboxylierungen der chlorierten Dibenzofurane und Dioxine

#### *Elektrocboxylierung von 1-Chlordibenzofuran*

|                   |                  |                     |                  |
|-------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech       | Spannung:           | 7-12 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 810 mg (33 mmol) | Experimentelle GLM: | 4500 As          |
| Leitsalz:         | TBAB             | Theoretische GLM:   | 1283 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)  | Stromausbeute:      | 29 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.616 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 92 %             |
| Innentemperatur:  | -2 °C            |                     |                  |

| Komponente                         | Mengenanteil     |
|------------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                       | 0.13 mmol (2 %)  |
| 1-Chlordibenzofuran (Edukt)        | 0.73 mmol (9 %)  |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure         | 6.07 mmol (76 %) |
| Dihydrodibenzofuran-dicarbonsäuren | 0.33 mmol (4 %)  |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure     | 0.12 mmol (2 %)  |

#### **Dibenzofuran-1-carbonsäuremethylester:**

**Schmelzpunkt:** 60-61 °C (Diethylether)

**IR** (KBr):  $\nu = 3111, 3053, 3001, 2951, 2904, 1726, 1452, 1433, 1421, 1275, 1254, 1205, 1192, 1174, 1155, 1144, 1109, 1024, 914, 746, 715 \text{ cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 4.08$  (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 7.39 (1 H, vtd, H-8, <sup>3</sup>J<sub>H7H8H9</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H8H6</sub> = 1.0 Hz), 7.49 (1 H, vt, H-3, <sup>3</sup>J<sub>H2H3H4</sub> = 8.0 Hz), 7.54 (1 H, vtd, H-7, <sup>3</sup>J<sub>H6H7H8</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H7H9</sub> = 1.0 Hz), 7.60 (1 H, dd, H-6, <sup>3</sup>J<sub>H6H7</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6H8</sub> = 1.0 Hz), 7.78 (1 H, dd, H-4, <sup>3</sup>J<sub>H4H3</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H4H2</sub> = 1.0 Hz), 8.03 (1 H, dd, H-2, <sup>3</sup>J<sub>H2H3</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H2H4</sub> = 1.0 Hz), 8.12 (1 H, dd, H-9, <sup>3</sup>J<sub>H9H8</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H9H7</sub> = 1.0 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 52.7$  (OCH<sub>3</sub>), 111.7 (C-6), 116.4 (C-4), 123.29 (q), 123.34 (C-8), 124.6 (q), 125.8 (q), 126.0 (C-2), 126.7 (C-3, C-9), 128.7 (C-7), 157.1 (C-5a), 157.3 (C-4a), 167.5 (C=O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z = 226$  (61) [ $M^+$ ], 195 (64) [ $M^+ - OCH_3$ ], 167 (26) [ $M^+ - CO_2CH_3$ ], 139 (100), 113 (20), 98 (11), 89 (12), 87 (21), 74 (17), 69 (21), 63 (27), 59 (5) [ $CO_2CH_3^+$ ], 50 (14), 39 (19).

### Elektrocarboxylierung von 2-Chlordibenzofuran

|                   |                           |                     |                  |
|-------------------|---------------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF                       | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | rostfr.<br>Stahldrahtnetz | Spannung:           | 7-30 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode             | Stromstärke:        | 180 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1320 mg                   | Experimentelle GLM: | 7081 As          |
| Leitsalz:         | TBAB                      | Theoretische GLM:   | 195              |
| Leitsalzeinwaage: | 1320 mg (4 mmol)          | Stromausbeute:      | 3 %              |
| Edukteinwaage:    | 1.616 g (8 mmol)          | Wiederfindung:      | 75 %             |
| Innentemperatur:  | -2 °C                     |                     |                  |

| Komponente                            | Mengenanteil     |
|---------------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                          | 0.29 mmol (4 %)  |
| 2-Chlordibenzofuran                   | 4.39 mmol (66 %) |
| Dibenzofuran-4-carbonsäure            | 0.08 mmol (1 %)  |
| 2-Chlordibenzofuran-carbonsäure       | 0.09 mmol (1 %)  |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure        | 0.64 mmol (10 %) |
| 2-Chlordibenzofuran-1,4-dicarbonsäure | 1.16 mmol (17 %) |

|                   |                  |                     |                  |
|-------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech       | Spannung:           | 9-20 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 990 mg (71 mmol) | Experimentelle GLM: | 5400 As          |
| Leitsalz:         | TBAB             | Theoretische GLM:   | 666 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 960 mg (3 mmol)  | Stromausbeute:      | 12 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.616 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 76 %             |
| Innentemperatur:  | -3 °C            |                     |                  |

| Komponente                            | Mengenanteil     |
|---------------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                          | 0.10 mmol (1 %)  |
| 2-Chlordibenzofuran (Edukt)           | 0.54 mmol (8 %)  |
| Dibenzofuran-4-carbonsäure            | 0.64 mmol (10 %) |
| 2-Chlordibenzofuran-carbonsäure       | 0.97 mmol (14 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure        | 2.71 mmol (40 %) |
| 2-Chlordibenzofuran-1,4-dicarbonsäure | 1,76 mmol (26 %) |

### ***Elektrocarboxylierung von 3-Chlordibenzofuran***

|                   |                           |                     |                  |
|-------------------|---------------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF                       | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | rostfr.<br>Stahldrahtnetz | Spannung:           | 10-30 V          |
| Anode:            | Mg-Opferanode             | Stromstärke:        | 200 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1630 mg (67 mmol)         | Experimentelle GLM: | 8651 As          |
| Leitsalz:         | TBAB                      | Theoretische GLM:   | 903 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)           | Stromausbeute:      | 10 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.616 g (8 mmol)          | Wiederfindung:      | 99 %             |
| Innentemperatur:  | - 4 °C                    |                     |                  |

| Komponente                     | Mengenanteil     |
|--------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                   | 1.3 mmol (15 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran (Edukt)    | 3.10 mmol (35 %) |
| Dibenzofuran-3-carbonsäure     | 2.44 mmol (28 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure | 1.94 mmol (22 %) |

|                   |                  |                     |                  |
|-------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech       | Spannung:           | 8-24 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 900 mg (37 mmol) | Experimentelle GLM: | 4500 As          |
| Leitsalz:         | TBAB             | Theoretische GLM:   | 1409 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)  | Stromausbeute:      | 31 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.616 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 85 %             |
| Innentemperatur:  | -3 °C            |                     |                  |

| Komponente                      | Mengenanteil     |
|---------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                    | 0.30 mmol (4 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran (Edukt)     | 0.23 mmol (3 %)  |
| Dibenzofuran-3-carbonsäure      | 6.32 mmol (84 %) |
| Dibenzofuran -1,4-dicarbonsäure | 0.68 mmol (9 %)  |

### Dibenzofuran-3-carbonsäuremethylester:

**Schmelzpunkt:** 137-138 °C (subl.) (Diethylether)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 2949, 2925, 1713, 1631, 1462, 1439, 1421, 1300, 1221, 1198, 1180, 1107, 1084, 760  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.98 (3 H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.38 (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8\text{H}_9}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6}$  = 1.5 Hz), 7.52 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.5 Hz), 7.61 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8}$  = 1.5 Hz), 7.99 (1 H, dd, H-9,  $^3J_{\text{H}_8\text{H}_9}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.5 Hz), 8.00 (1 H, d, H-1,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}$  = 8.1 Hz), 8.06 (1 H, dd, H-2,  $^3J_{\text{H}_2\text{H}_1}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$  = 1.5 Hz), 8.25 (1 H, d, H-4,  $^4J_{\text{H}_4\text{H}_2}$  = 1.5 Hz) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 52.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 112.4 (C-6), 113.6 (C-4), 120.7 (C-1/C-9), 121.8 (C-9/C-1), 123.5 (C-8), 123.8 (q), 124.6 (C-2), 128.9 (C-7), 129.3 (q), 156.1 (C-5a), 157.8 (C-4a), 167.4 (C=O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 226 (64) [ $\text{M}^+$ ], 195 (76) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 167 (30) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 139 (100), 113 (18), 98 (18), 87 (26) [ $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$ ], 74 (28) [ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$ ], 63 (51), 59 (18) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ], 50 (34), 39 (42).

**Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäuredimethylester:****Schmelzpunkt:** 142 °C (Diethylether)**IR** (KBr):  $\nu$  = 2955, 1729 (C=O), 1714 (C=O), 1497, 1449, 1438, 1283, 1200, 1163, 1151, 1114, 1066, 1016, 1047  $\text{cm}^{-1}$ .**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 4.08 (6 H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.42 (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{\text{H}7\text{H}8\text{H}9}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}8\text{H}6}$  = 1.5 Hz), 7.58 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}6\text{H}7\text{H}8}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}7\text{H}9}$  = 1.5 Hz), 7.72 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}6\text{H}7}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}6\text{H}8}$  = 1.5 Hz), 8.01 (1 H, d, H-2,  $^3J_{\text{H}2\text{H}3}$  = 8.7 Hz), 8.11 (1 H, d, H-3,  $^3J_{\text{H}3\text{H}2}$  = 8.7 Hz), 8.77 (1 H, dd, H-9,  $^3J_{\text{H}8\text{H}9}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{H}9\text{H}7}$  = 1.5 Hz) ppm.**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 52.55 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.62 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.8 (C-6), 118.4 (C-4), 121.9 (C-9a), 123.4 (C-8), 124.8 (C-2), 125.9 (C-9b), 126.0 (C-9), 128.2 (C-3), 129.0 (C-7), 129.1 (C-1), 155.4 (C-4a), 157.3 (C-5a), 164.8 (C=O), 166.5 (C=O) ppm.**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 284 (74) [ $\text{M}^+$ ], 253 (81) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 225 (9) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 194 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3, - \text{OCH}_3$ ], 166 (20) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 138 (33), 126 (22), 111 (22), 87 (23) [ $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$ ], 74 (12) [ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$ ], 59 (100) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ], 39 (25).**Elektrocarboxylierung von 4-Chlordibenzofuran**

|                   |                  |                     |                  |
|-------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech       | Spannung:           | 7-29 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 850 mg (35 mmol) | Experimentelle GLM: | 4500 As          |
| Leitsalz:         | TBAB             | Theoretische GLM:   | 1287 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)  | Stromausbeute:      | 29 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.616 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 90 %             |
| Innentemperatur:  | -2 °C            |                     |                  |

| Komponente                         | Mengenanteil     |
|------------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                       | 0.18 mmol (2 %)  |
| 4-Chlordibenzofuran (Edukt)        | 0.49 mmol (6 %)  |
| Dibenzofuran-4-carbonsäure         | 4.10 mmol (51 %) |
| Dihydrodibenzofuran-dicarbonsäuren | 1.23 mmol (15 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure     | 1.16 mmol (15 %) |

**Dibenzofuran-4-carbonsäuremethylester:****Schmelzpunkt:** 94-95 °C (Diethylether)**IR** (KBr):  $\nu$  = 3068, 3059, 3001, 2958, 1714, 1454, 1439, 1421, 1298, 1200, 1188, 1140, 754, 739, 721  $\text{cm}^{-1}$ . **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 4.05 (3 H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.38 (3 H, vtd, H-8,  $^3J_{\text{H}_7\text{H}_8\text{H}_9}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_8\text{H}_6}$  = 1.0 Hz), 7.41 (1 H, vt, H-2,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2\text{H}_3}$  = 7.6 Hz), 7.51 (1H, vtd, H-7,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.0 Hz), 7.71 (1H, dd, H-6,  $^3J_{\text{H}_6\text{H}_7}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_6\text{H}_8}$  = 1.0 Hz), 7.96 (1H, dd, H-9,  $^3J_{\text{H}_9\text{H}_8}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_9\text{H}_7}$  = 1.0 Hz), 8.11 (1H, dd, H-1,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_1\text{H}_3}$  = 1.5 Hz), 8.14 (1H, dd, H-3,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_2}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{H}_3\text{H}_1}$  = 1.5 Hz) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 52.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 112.2 (C-6), 115.3 (q), 120.6 (C-9), 122.4 (C-2), 123.1 (q), 123.2 (C-8), 125.3 (C-3), 126.0 (q), 127.8 (C-7), 129.3 (C-1), 154.9 (C-4a), 156.5 (C-5a), 165.4 (C=O) ppm.**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 226 (58)[ $\text{M}^+$ ], 195 (100)[ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 167 (19)[ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 139 (91), 113 (19), 98 (30), 89 (10), 87 (9), 75 (5), 74 (7), 69 (56), 63 (19), 50 (4), 39 (8).**Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran**

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech        | Spannung:           | 10-40 V          |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1230 mg (51 mmol) | Experimentelle GLM: | 6228 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 1098 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)   | Stromausbeute:      | 18 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.897 g (8 mmol)  | Wiederfindung:      | 89 %             |
| Innentemperatur:  | -10 °C            |                     |                  |

| Komponente                        | Mengenanteil     |
|-----------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                      | 0.07 mmol (1 %)  |
| 1-Chlordibenzofuran               | 0.00 mmol (0 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran               | 0.00 mmol (0 %)  |
| 1,3-Dichlordibenzofuran (Edukt)   | 1.74 mmol (25 %) |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure        | 1.89 mmol (27 %) |
| Dibenzofuran-3-carbonsäure        | 0.94 mmol (13 %) |
| 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure | 1.17 mmol (16 %) |
| 1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäure | 0.02 mmol (0 %)  |
| Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäure    | 1.27 mmol (18 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure    | 0.00 mmol (0 %)  |

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech        | Spannung:           | 8-14 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1030 mg (42 mmol) | Experimentelle GLM: | 4860 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 1291 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)   | Stromausbeute:      | 27 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.897 g (8 mmol)  | Wiederfindung:      | 95 %             |
| Innentemperatur:  | -3 °C             |                     |                  |

| Komponente                        | Mengenanteil     |
|-----------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                      | 0.04 mmol (1 %)  |
| 1-Chlordibenzofuran               | 0.06 mmol (1 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran               | 0.05 mmol (1 %)  |
| 1,3-Dichlordibenzofuran (Edukt)   | 0.40 mmol (5 %)  |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure        | 1.11 mmol (15 %) |
| Dibenzofuran-3-carbonsäure        | 0.86 mmol (11 %) |
| 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure | 3.67 mmol (48 %) |
| 1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäure | 0.43 mmol (6 %)  |
| Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäure    | 0.88 mmol (12 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure    | 0.12 mmol (2 %)  |

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech        | Spannung:           | 10-46 V          |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1240 mg (51 mmol) | Experimentelle GLM: | 6300 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 1492 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)   | Stromausbeute:      | 24 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.897 g (8 mmol)  | Wiederfindung:      | 88 %             |
| Innentemperatur:  | 2 °C              |                     |                  |

| Komponente                        | Mengenanteil     |
|-----------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                      | 0.08 mmol (1 %)  |
| 1-Chlordibenzofuran               | 0.00 mmol (0 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran               | 0.04 mmol (1 %)  |
| 1,3-Dichlordibenzofuran (Edukt)   | 0.62 mmol (8 %)  |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure        | 2.13 mmol (27 %) |
| Dibenzofuran-3-carbonsäure        | 1.09 mmol (14 %) |
| 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure | 1.41 mmol (18 %) |
| 1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäure | 0.11 mmol (1 %)  |
| Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäure    | 1.34 mmol (17 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure    | 0.19 mmol (2 %)  |

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech        | Spannung:           | 8-28 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1250 mg (51 mmol) | Experimentelle GLM: | 6300 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 1791 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)   | Stromausbeute:      | 28 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.897 g (8 mmol)  | Wiederfindung:      | 75 %             |
| Innentemperatur:  | 10 °C             |                     |                  |

| Komponente                        | Mengenanteil     |
|-----------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                      | 0.46 mmol (6 %)  |
| 1-Chlordibenzofuran               | 0.00 mmol (0 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran               | 0.06 mmol (1 %)  |
| 1,3-Dichlordibenzofuran (Edukt)   | 0.51 mmol (6 %)  |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure        | 1.83 mmol (23 %) |
| Dibenzofuran-3-carbonsäure        | 1.02 mmol (13 %) |
| 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure | 1.51 mmol (19 %) |
| 1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäure | 0.15 mmol (2 %)  |
| Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäure    | 0.47 mmol (6 %)  |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure    | 0.00 mmol (0 %)  |

### 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäuremethylester:

**Schmelzpunkt:** 114-115 °C (Diethylether)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3070, 2954, 1722, 1593, 1446, 1433, 1404, 1321, 1279, 1225, 1196, 1165, 1151, 1111, 1030, 931, 748  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 4.05 (3 H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.39 (1H, vtd, H-8,  $^3\text{J}_{\text{H}_7\text{H}_8\text{H}_9}$  = 8.2 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_8\text{H}_6}$  = 1.5 Hz), 7.53 (1H, vtd, H-7,  $^3\text{J}_{\text{H}_6\text{H}_7\text{H}_8}$  = 8.2 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_7\text{H}_9}$  = 1.5 Hz), 7.57 (1H, dd, H-6,  $^3\text{J}_{\text{H}_6\text{H}_7}$  = 8.2 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_6\text{H}_8}$  = 1.5 Hz), 7.74 (1H, d, H-4,  $^4\text{J}_{\text{H}_4\text{H}_2}$  = 1.9 Hz), 7.98 (1H, d, H-2,  $^4\text{J}_{\text{H}_2\text{H}_4}$  = 1.9 Hz), 8.76 (1H, dd, H-9,  $^3\text{J}_{\text{H}_9\text{H}_8}$  = 8.2 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_9\text{H}_7}$  = 1.5 Hz) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 52.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.4 (C-6), 116.2 (C-4), 122.2 (q), 123.1 (q), 123.3 (C-8), 125.9 (C-2), 126.0 (q), 126.2 (C-9), 128.7 (C-7), 131.9 (q), 156.9 (C-5a), 157.2 (C-4a), 166.0 (C=O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 262 (31), 260 (100)  $[M^+]$ , 231 (24), 229 (75)  $[M^+ - OCH_3]$ , 203 (12), 201 (32)  $[M^+ - CO_2CH_3]$ , 175 (22), 173 (65), 166 (16)  $[M^+ - CO_2CH_3, - Cl]$ , 138 (46), 111 (24), 98 (19), 87 (46)  $[C_4H_7O_2^+]$ , 74 (24)  $[C_3H_6O_2^+]$ , 63 (32), 59 (15)  $[CO_2CH_3^+]$ , 50 (18), 39 (25).

**1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäuremethylester:**

**Schmelzpunkt:** 126-127 °C

**IR** (KBr):  $\nu$  = 3082, 2966, 2925, 1735, 1634, 1573, 1467, 1453, 1432, 1396, 1301, 1286, 1248, 1222, 1079, 991, 938, 763, 741, 717  $cm^{-1}$ .

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 3.97 (3 H, s,  $OCH_3$ ), 7.41 (1H, vtd, H-8,  $^3J_{H_7H_8H_9}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{H_8H_6}$  = 1.3 Hz), 7.56 (1H, vtd, H-7,  $^3J_{H_6H_7H_8}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{H_7H_9}$  = 1.3 Hz), 7.60 (1H, dd, H-6,  $^3J_{H_6H_7}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{H_6H_8}$  = 1.3 Hz), 8.01 (1H, d, H-4,  $^4J_{H_4H_2}$  = 1.3 Hz), 8.12 (1H, d, H-2,  $^4J_{H_2H_4}$  = 1.3 Hz), 8.38 (1H, dd, H-9,  $^3J_{H_9H_8}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{H_9H_7}$  = 1.3 Hz) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 52.6 ( $OCH_3$ ), 111.5 (C-2), 111.8 (C-6), 122.4 (q, C-9a), 123.4 (C-8), 123.5 (C-9), 124.7 (C-4), 126.3 (q, C-9b), 128.1 (q, C-1), 129.0 (C-7), 129.4 (q, C-3), 156.0 (C-4a), 157.3 (C-5a), 165.9 (C=O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 262 (24), 260 (61)  $[M^+]$ , 231 (30)  $[M^+ - OCH_3]$ , 229 (82)  $[M^+ - CO_2CH_3]$ , 203 (9), 201 (27), 175 (30), 173 (100), 139 (14), 138 (69), 137 (64), 113 (15), 111 (32), 99 (28), 98 (35), 97 (12), 87 (80), 86 (58), 75 (26), 74 (45), 63 (53), 59 (55)  $[CO_2CH_3^+]$ , 51 (36), 50 (49), 39 (64).

**Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäuredimethylester:**

**Schmelzpunkt:** 133-134 °C (Diethylether)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 2958, 1728, 1628, 1466, 1456, 1433, 1406, 1321, 1302, 1257, 1242, 1194, 1161, 1115, 1030, 995, 754  $cm^{-1}$ .

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 4.00 (3 H, s,  $OCH_3$ ), 4.08 (3 H, s,  $OCH_3$ ), 7.42 (1 H, vtd, H-8,  $^3J_{H_7H_8H_9}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{H_8H_6}$  = 1.3 Hz), 7.60 (1 H, vtd, H-7,  $^3J_{H_6H_7H_8}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{H_7H_9}$  = 1.3 Hz), 7.62 (1 H, dd, H-6,  $^3J_{H_6H_7}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{H_6H_8}$  = 1.3 Hz), 8.40 (1 H, d, H-4,  $^4J_{H_4H_2}$  = 1.3 Hz), 8.69 (1 H, d, H-2,  $^4J_{H_2H_4}$  = 1.3 Hz), 8.87 (1 H, dd, H-9,  $^3J_{H_9H_8}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{H_9H_7}$  = 1.3 Hz), ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 52.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 52.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.6 (C-6), 116.8 (C-4), 122.2 (q), 123.4 (C-8), 125.2 (q), 126.8 (C-2/ C-9), 127.0 (C-2/ C-9), 128.1 (q), 128.2 (q), 129.7 (C-7), 156.3 (C-5a), 158.2 (C-4a), 166.1 (C=O), 166.4 (C=O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 284 (76) [ $\text{M}^+$ ], 253 (100) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 225 (10) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 210 (22), 193 (24) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3, - \text{OCH}_3$ ], 182 (10), 166 (43) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 154 (6), 137 (58), 126 (33), 111 (37), 98 (20), 87 (41), 74 (20), 63 (28), 59 (79) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ], 53 (26), 51 (18), 39 (30).

### Elektrocarboxylierung von 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin

|                   |                  |                     |                  |
|-------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech       | Spannung:           | 13 - 60 V        |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 610 mg (25 mmol) | Experimentelle GLM: | 3265 As          |
| Leitsalz:         | TBAB             | Theoretische GLM:   | 564 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)  | Stromausbeute:      | 17 %             |
| Edukteinwaage:    | 875 mg (4 mmol)  | Wiederfindung:      | 94 %             |
| Innentemperatur:  | -3 °C            |                     |                  |

| Komponente                               | Mengenanteil     |
|------------------------------------------|------------------|
| Dibenzo- <i>p</i> -dioxin                | 0.08 mmol (2 %)  |
| 2-Chlordibenzo- <i>p</i> -dioxin (Edukt) | 2.84 mmol (71 %) |
| Dibenzo- <i>p</i> -dioxin-2-carbonsäure  | 0.84 mmol (21 %) |

### Dibenzo[1,4]dioxin-2-carbonsäuremethylester:

**Schmelzpunkt:** 104-105 °C (Lit<sup>[28]</sup>: 103-107.5 °C)

**IR** (KBr):  $\nu$  = 2918, 2848, 1730, 1495, 1471, 1464, 1439, 1325, 1292, 1261, 1198, 1124, 758, 729  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.90 (3 H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.86 (1 H, d, H-4,  $^3J_{\text{H}_4\text{H}_3}$  = 8.4 Hz), 6.89 (4 H, m, H-6, H-7, H-8, H-9), 7.51 (1 H, d, H-1,  $^4J_{\text{H}_1\text{H}_3}$  = 2.0 Hz), 7.60 (1 H, d, H-3,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$  = 8.4 Hz) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 242 (45) [ $\text{M}^+$ ], 211 (46) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 183 (28) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 155 (14), 127 (55), 126 (27), 107 (15), 101 (16), 77 (31) [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ], 76 (43), 75

(86), 74 (73), 64 (24), 63 (81), 59 (18)[CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 53 (41), 52 (58), 51 (100), 50 (88), 39 (24).

#### 9.4.6 Direkte Elektrocboxylierung von Dibenzofuran

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech        | Spannung:           | 10-19 V          |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1490 mg (61 mmol) | Experimentelle GLM: | 8100 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | n. b.            |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)   | Stromausbeute:      | n. b.            |
| Edukteinwaage:    | 1.50 g (8.9 mmol) | Wiederfindung:      | n. b.            |
| Innentemperatur:  | -3 °C             |                     |                  |

| Komponente                                | Mengenanteil |
|-------------------------------------------|--------------|
| Dibenzofuran (Edukt)                      | n. n.        |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure            | 68 %         |
| 1,2-Dihydrodibenzofuran-1,4-dicarbonsäure | 20 %         |
| Andere Carbonsäuren                       | 11 %         |

#### 1,2,3,4-Tetrahydro-3,4-methanodibenzofuran-*trans*-1,4-dicarbonsäuredimethylester:

**Schmelzpunkt:** 113-113.5 °C

**IR** (KBr):  $\nu$  = 2958, 1729, 1685, 1625, 1478, 1452, 1425, 1295, 1274, 1240, 1218, 1209, 1174, 1150, 1122, 1085, 1024, 1013, 871, 763, 750 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.03 (1 H, dd, H-10, <sup>2</sup>J<sub>H10H10'</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H10H3</sub> = 7.3 Hz), 1.49 (1 H, ddd, H-2, <sup>2</sup>J<sub>H2H2'</sub> = 14.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H2H1</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H2H3</sub> = 4.7 Hz), 1.74 (1 H, m, H-3), 1.91 (1 H, dd, H-10', <sup>2</sup>J<sub>H10'H10</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H10'H3</sub> = 9.4 Hz), 2.14 (1 H, dvt, H-2', <sup>2</sup>J<sub>H2H2'</sub> = 14.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H2'H1</sub> = 2.4 Hz), 3.34 (1 H, dd, H-1, <sup>3</sup>J<sub>H1H2</sub> = 7.3, <sup>3</sup>J<sub>H1H2'</sub> = 2.4 Hz), 6.84 (1H, vtd, H-8, <sup>3</sup>J<sub>H7H8H9</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H8H6</sub> = 1.3 Hz), 6.96 (1 H, vtd, H-7, <sup>3</sup>J<sub>H6H7H8</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H7H9</sub> = 1.0 Hz), 7.23 (1 H, dd, H-6, <sup>3</sup>J<sub>H6H7</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6H8</sub> = 1.0 Hz), 7.30 (1 H, dd, H-9, <sup>3</sup>J<sub>H9H8</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H9H7</sub> = 1.3 Hz) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 22.2 (quart., C-4), 22.7 (sek., C-10), 27.1 (sek., C-2), 27.2 (tert., C-3), 36.1 (tert., C-1), 52.3 (prim.,  $\text{OCH}_3$ ), 52.5 (prim.,  $\text{OCH}_3$ ), 107.1 (quart., C-9b), 111.3 (tert., C-9), 119.5 (tert., C-6), 122.7 (tert., C-7), 123.7 (tert., C-8), 127.2 (quart., C-9a), 152.5 (quart., C-5a), 154.4 (quart., C-4a), 171.4 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 173.9 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 300 (17) [ $\text{M}^+$ ], 268 (53) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 241 (24) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 209 (42), 181 (100), 152 (12), 139 (3), 59 (7) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ].

#### 9.4.7 Direkte Elektrocboxylierungen mit 1-Chlornaphthalin

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech        | Spannung:           | 13 - 20 V        |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 610 mg (25 mmol)  | Experimentelle GLM: | 3600 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 1150 As          |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)   | Stromausbeute:      | 32 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.3010 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 92 %             |
| Innentemperatur:  | -3 °C             |                     |                  |

| Komponente                       | Mengenanteil     |
|----------------------------------|------------------|
| Naphthalin                       | 1.38 mmol (19 %) |
| 1-Chlornaphthalin (Edukt)        | 2.19 mmol (30 %) |
| Naphthalin-1-carbonsäure         | 2.92 mmol (40 %) |
| Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren | 0.83 mmol (11 %) |

#### Naphthalin-1-carbonsäuremethylester:

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 186 (56) [ $\text{M}^+$ ], 155 (76) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$ ], 127 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ], 115 (4), 101 (9), 87 (5), 77 (26) [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ], 63 (18), 59 (3) [ $\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ], 51 (13), 39 (6).

### 9.4.8 Direkte Elektrocarboxylierung von Naphthalin

|                   |                     |                     |                  |
|-------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF                 | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Zink-Blech          | Spannung:           | 11 - 16 V        |
| Anode:            | Mg-Opferanode       | Stromstärke:        | 250 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 1530 mg (63 mmol)   | Experimentelle GLM: | 5400 As          |
| Leitsalz:         | TBAB                | Theoretische GLM:   | n. b.            |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2 mmol)     | Stromausbeute:      | n. b.            |
| Edukteinwaage:    | 1.1407 g (8.9 mmol) | Wiederfindung:      | n. b.            |
| Innentemperatur:  | -3 °C               |                     |                  |

| Komponente                                        | Mengenanteil |
|---------------------------------------------------|--------------|
| Naphthalin (Edukt)                                | n.n.         |
| Naphthalin-1-carbonsäure                          | < 5 %        |
| 1,4-Dihydronaphthalin-trans-1,4<br>dicarbonsäure  | 30 %         |
| 1,2-Dihydronaphthalin-trans-1,2-<br>dicarbonsäure | 30 %         |
| Andere Dihydronaphthalin-<br>dicarbonsäuren       | 10 %         |

#### 1,2-Dihydronaphthalin-trans-1,2-dicarbonsäuredimethylester:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 3.70 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.75 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.98 (1 H, ddd, H-2, <sup>3</sup>J<sub>H2H1</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H2H3</sub> = 4.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H2H4</sub> = 2.2 Hz), 4.29 (1H, d, H-1, <sup>3</sup>J<sub>H1H2</sub> = 7.7 Hz), 6.06 (1 H, dd, H-3, <sup>3</sup>J<sub>H3H4</sub> = 9.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H3H2</sub> = 4.6 Hz), 6.54 (1 H, dd, H-4, <sup>3</sup>J<sub>H4H3</sub> = 9.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H4H2</sub> = 2.2 Hz), 7.09 (1H, m), 7.20 - 7.30 (3 H, m) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 42.5 (tert.), 45.7 (tert.), 52.4 (prim., OCH<sub>3</sub>), 52.5 (prim., OCH<sub>3</sub>), 123.7 (tert.), 126.7 (tert.), 127.9 (tert., 2 C), 128.0 (tert.), 128.3 (tert.), 130.3 (quart.), 132.2 (quart.), 172.4 (C=O), 173.1 (C≡O) ppm.

**Massenspektrum** (EI):  $m/z$  = 246 (3) [M<sup>+</sup>], 214 (8) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>OH], 187 (30) [M<sup>+</sup> - CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 186 (60), 155 (51) [M<sup>+</sup> - 91], 128 (100) [M<sup>+</sup> - 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 59 (19) [CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**1,4-Dihydro-trans-1,4-dicarbonsäuredimethylester:**

**Massenspektrum** (EI):  $m/z = 244$  (2)  $[M^+ - 2 H]$ , 215 (3)  $[M^+ - OCH_3]$ , 214 (11)  $[M^+ - CH_3OH]$ , 187 (22)  $[M^+ - 60]$ , 155 (30)  $[M^+ - 91]$ , 128 (100)  $[M^+ - 2 CO_2CH_3]$ , 59 (14)  $[CO_2CH_3^+]$ .

**9.4.9 Indirekte Elektrocboxylierungen der chlorierten Dibenzofurane*****Elektrocboxylierung von 1-Chlordibenzofuran***

|                   |                  |                     |                         |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt        |
| Kathode:          | Graphit-Rohr     | Spannung:           | 1.54 - 3.11 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 60 mA                   |
| Anodenverbrauch:  | 460 mg (19 mmol) | Mediator:           | Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> |
| Leitsalz:         | TBATFB           | Mediatoreinwaage:   | 200 mg + Ligand         |
| Leitsalzeinwaage: | 658 mg (2 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2160 As                 |
| Edukteinwaage:    | 405.2 g (2 mmol) | Theoretische GLM:   | 361 As                  |
| Innentemperatur:  | 10 °C            | Stromausbeute:      | 17 %                    |
|                   |                  | Wiederfindung:      | 99 %                    |

| Komponente                  | Mengenanteil     |
|-----------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                | 0.07 mmol (4 %)  |
| 1-Chlordibenzofuran (Edukt) | 0.11 mmol (6 %)  |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure  | 1.80 mmol (90 %) |

**Elektrocarboxylierung von 2-Chlordibenzofuran**

|                   |                  |                     |                         |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt        |
| Kathode:          | Graphit-Rohr     | Spannung:           | 1.74 – 4.65 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 50 mA                   |
| Anodenverbrauch:  | 560 mg (23 mmol) | Mediator:           | Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> |
| Leitsalz:         | TBATFB           | Mediatoreinwaage:   | 200 mg + Ligand         |
| Leitsalzeinwaage: | 658 mg (2 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2956 As                 |
| Edukteinwaage:    | 405.2 g (2 mmol) | Theoretische GLM:   | 324 As                  |
| Innentemperatur:  | 10 °C            | Stromausbeute:      | 11 %                    |
|                   |                  | Wiederfindung:      | 99 %                    |

| Komponente                            | Mengenanteil     |
|---------------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                          | 0.05 mmol (3 %)  |
| 2-Chlordibenzofuran (Edukt)           | 0.10 mmol (5 %)  |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure            | 0.02 mmol (1 %)  |
| Dibenzofuran-2-carbonsäure            | 0.26 mmol (13 %) |
| Dibenzofuran-4-carbonsäure            | 1.04 mmol (53 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure        | 0.31 mmol (16 %) |
| 2-Chlordibenzofuran-1,4-dicarbonsäure | 0.20 mmol (10 %) |

**Elektrocarboxylierung von 2-Bromdibenzofuran**

|                   |                  |                     |                         |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt        |
| Kathode:          | Graphit-Rohr     | Spannung:           | 1.73 - 4.10 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 50 mA                   |
| Anodenverbrauch:  | 380 mg (16 mmol) | Mediator:           | Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> |
| Leitsalz:         | TBATFB           | Mediatoreinwaage:   | 200 mg + Ligand         |
| Leitsalzeinwaage: | 658 mg (2 mmol)  | Experimentelle GLM: | 1800 As                 |
| Edukteinwaage:    | 494.2 g (2 mmol) | Theoretische GLM:   | 357 As                  |
| Innentemperatur:  | 10 °C            | Stromausbeute:      | 20 %                    |
|                   |                  | Wiederfindung:      | 96 %                    |

| Komponente                 | Mengenanteil     |
|----------------------------|------------------|
| Dibenzofuran               | 0.60 mmol (30 %) |
| 2-Bromdibenzofuran (Edukt) | 0.06 mmol (3 %)  |
| Dibenzofuran-2-carbonsäure | 1.25 mmol (63 %) |

### ***Elektrocarboxylierung von 4-Chlordibenzofuran***

|                   |                  |                     |                         |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt        |
| Kathode:          | Graphit-Rohr     | Spannung:           | 1.36 - 5.00 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 60 mA                   |
| Anodenverbrauch:  | 590 mg (24 mmol) | Mediator:           | Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> |
| Leitsalz:         | TBATFB           | Mediatoreinwaage:   | 200 mg + Ligand         |
| Leitsalzeinwaage: | 658 mg (2 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2880 As                 |
| Edukteinwaage:    | 494.2 g (2 mmol) | Theoretische GLM:   | 309 As                  |
| Innentemperatur:  | 5 °C             | Stromausbeute:      | 11 %                    |
|                   |                  | Wiederfindung:      | 91 %                    |

| Komponente                     | Mengenanteil     |
|--------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                   | 0.11 mmol (6 %)  |
| 4-Chlordibenzofuran (Edukt)    | 0.03 mmol (2 %)  |
| Dibenzofuran-4-carbonsäure     | 1.49 mmol (75 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure | 0.18 mmol (9 %)  |

|                   |                  |                     |                         |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt        |
| Kathode:          | Graphit-Rohr     | Spannung:           | 1.44 - 5.00 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 60 mA                   |
| Anodenverbrauch:  | 500 mg (21 mmol) | Mediator:           | Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> |
| Leitsalz:         | TBATFB           | Mediatoreinwaage:   | 200 mg + Ligand         |
| Leitsalzeinwaage: | 658 mg (2 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2520 As                 |
| Edukteinwaage:    | 405.2 g (2 mmol) | Theoretische GLM:   | 349 As                  |
| Innentemperatur:  | 10 °C            | Stromausbeute:      | 14 %                    |
|                   |                  | Wiederfindung:      | 95 %                    |

| Komponente                  | Mengenanteil     |
|-----------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                | 0.29 mmol (15 %) |
| 4-Chlordibenzofuran (Edukt) | 0.08 mmol (4 %)  |
| Dibenzofuran-4-carbonsäure  | 1.52 mmol (76 %) |

### ***Elektrocarboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran***

|                   |                  |                     |                         |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt        |
| Kathode:          | Graphit-Rohr     | Spannung:           | 1.41 – 4.60 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 60 mA                   |
| Anodenverbrauch:  | 410 mg (17 mmol) | Mediator:           | Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> |
| Leitsalz:         | TBATFB           | Mediatoreinwaage:   | 200 mg + Ligand         |
| Leitsalzeinwaage: | 658 mg (2 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2160 As                 |
| Edukteinwaage:    | 474.2 g (2 mmol) | Theoretische GLM:   | 579 As                  |
| Innentemperatur:  | 10 °C            | Stromausbeute:      | 27 %                    |
|                   |                  | Wiederfindung:      | 96 %                    |

| Komponente                        | Mengenanteil     |
|-----------------------------------|------------------|
| Dibenzofuran                      | 0.17 mmol (9 %)  |
| 1-Chlordibenzofuran               | 0.04 mmol (2 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran               | 0,15 mmol (8 %)  |
| 1,3-Dichlordibenzofuran (Edukt)   | 0.05 mmol (3 %)  |
| Dibenzofuran-1-carbonsäure        | 0.36 mmol (18 %) |
| Dibenzofuran-3-carbonsäure        | 0.54 mmol (27 %) |
| 1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäure | 0.04 mmol (2 %)  |
| 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure | 0.49 mmol (25 %) |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure    | 0.07 mmol (4 %)  |

**9.4.10 Indirekte Elektrocboxylierung von 1-Chlornaphthalin**

|                   |                  |                     |                         |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF              | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt        |
| Kathode:          | Graphit-Rohr     | Spannung:           | 0.80 - 2.00 V           |
| Anode:            | Mg-Opferanode    | Stromstärke:        | 50 mA                   |
| Anodenverbrauch:  | 260 mg (11 mmol) | Mediator:           | Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> |
| Leitsalz:         | TBATFB           | Mediatoreinwaage:   | 200 mg + Ligand         |
| Leitsalzeinwaage: | 658 mg (2 mmol)  | Experimentelle GLM: | 1260 As                 |
| Edukteinwaage:    | 324 g (2 mmol)   | Theoretische GLM:   | 386 As                  |
| Innentemperatur:  | 5 °C             | Stromausbeute:      | 26 %                    |
|                   |                  | Wiederfindung:      | 90 %                    |

| Komponente                                   | Mengenanteil     |
|----------------------------------------------|------------------|
| Naphthalin                                   | 0.42 mmol (21 %) |
| 1-Chlornaphthalin (Edukt)                    | 0.26 mmol (13 %) |
| Naphthalin-1-carbonsäure                     | 1.1 mmol (55 %)  |
| Dihydronaphthalin-dicarbonsäuredimethylester | 0.02 mmol (1 %)  |

**Naphthalin-1-carbonsäure:****Schmelzpunkt:** 164-165 °C (Lit.<sup>[78]</sup>: 160-162 °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 cm<sup>-1</sup>.**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>)  $\delta$  = 7.57 (1 H, ddd, H-6, <sup>3</sup>J<sub>H6H5</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H6H7</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6H8</sub> = 1.1 Hz), 7.59 (1 H, dd, H-3, <sup>3</sup>J<sub>H2H3</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H3H4</sub> = 7.9 Hz), 7.63 (1 H, ddd, H-7, <sup>3</sup>J<sub>H7H6</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H7H8</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H7H5</sub> = 1.5 Hz), 7.99 (1 H, ddd, H-5, <sup>3</sup>J<sub>H5H6</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5H7</sub> = 1.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5H4</sub> = 0.6 Hz) 8.14 (1 H, dd, H-4, <sup>3</sup>J<sub>H4H3</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H4H2</sub> = 1.2 Hz), 8.29 (1 H, dd, H-2, <sup>3</sup>J<sub>H2H3</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H2H4</sub> = 1.2 Hz), 9.02 (1 H, dd, H-8, <sup>3</sup>J<sub>H8H7</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H8H6</sub> = 1.1 Hz) ppm.**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>)  $\delta$  = 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)  $[C_{10}H_8^+]$ , 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), 90 (1), 89 (3), 88 (3), 87 (3), 77 (12)  $[C_6H_5^+]$ , 76 (49), 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)  $[C_{10}H_8^+]$ , 127 (88)  $[C_{10}H_7^+]$ , 126 (20), 125 (4), 116 (4), 115 (18), 114 (2), 113 (2), 103 (4), 102 (24), 101 (10), 100 (4), 99 (2), 98 (2).

### **9.4.11 Elektrohydroxyethylierung der 1-Halogennaphthaline mit Acetaldehyd**

#### **Elektrohydroxyethylierung von 1-Bromnaphthalin**

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Pt-Netz           | Spannung:           | 5.21V – 6.81 V   |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 150 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 630 mg (26 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2880 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 782 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2mmol)    | Stromausbeute:      | 27 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.6566 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 71 %             |
| Innentemperatur:  | 15 °C             |                     |                  |

| Komponente               | Mengenanteil     |
|--------------------------|------------------|
| Naphthalin               | 4.05 mmol (71 %) |
| 1-Bromnaphthalin (Edukt) | 0.13 mmol (2 %)  |
| 1-(1-Naphthyl)ethanol    | 1.50 mmol (26 %) |

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Graphit-Rohr      | Spannung:           | 5.47 V – 6.55 V  |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 150 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 510 mg (21 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2304 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 695 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2mmol)    | Stromausbeute:      | 30 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.6566 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 91 %             |
| Innentemperatur:  | 0 °C              |                     |                  |

| Komponente               | Mengenanteil     |
|--------------------------|------------------|
| Naphthalin               | 3.60 mmol (50 %) |
| 1-Bromnaphthalin (Edukt) | 0.07 mmol (1 %)  |
| 1-(1-Naphthyl)ethanol    | 3.54 mmol (49 %) |

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Graphit-Rohr      | Spannung:           | 5.55 V – 7.03 V  |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 150 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 430 mg (18 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2160 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 695 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2mmol)    | Stromausbeute:      | 30 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.6566 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 74 %             |
| Innentemperatur:  | -5 °C             |                     |                  |

| Komponente                   | Mengenanteil     |
|------------------------------|------------------|
| Naphthalin                   | 3.24 mmol (54 %) |
| 1-Bromnaphthalin (Edukt)     | 0.17 mmol (3 %)  |
| 1-(1-Naphthyl)ethanol        | 2,42 mmol (41 %) |
| 1-(1-Dihydronaphthyl)ethanol | 0.12 mmol (2 %)  |

**Elektrohydroxyethylierung von 1-Chlornaphthalin**

|                   |                   |                     |                  |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Lösungsmittel:    | DMF               | Elektrolysezelle:   | 80 ml, ungeteilt |
| Kathode:          | Graphit-Rohr      | Spannung:           | 8.60 V – 10.40 V |
| Anode:            | Mg-Opferanode     | Stromstärke:        | 150 mA           |
| Anodenverbrauch:  | 530 mg (22 mmol)  | Experimentelle GLM: | 2700 As          |
| Leitsalz:         | TBAB              | Theoretische GLM:   | 764 As           |
| Leitsalzeinwaage: | 640 mg (2mmol)    | Stromausbeute:      | 28 %             |
| Edukteinwaage:    | 1.3009 g (8 mmol) | Wiederfindung:      | 83 %             |
| Innentemperatur:  | 0 °C              |                     |                  |

| Komponente                | Mengenanteil     |
|---------------------------|------------------|
| Naphthalin                | 3.96 mmol (59 %) |
| 1-Chlornaphthalin (Edukt) | 0.25 mmol (4 %)  |
| 1-(1-Naphthyl)ethanol     | 2.50 mmol (37 %) |

**1-(1-Naphthyl)ethanol:**

(Spektroskopische Daten siehe Kapitel 9.2.2)

**9.5 Gefahrenabschätzung**

In der Literatur findet man zahlreiche Arbeiten und Übersichtsartikel über die toxikologischen Wirkungen chlororganischer Substanzen<sup>[51][52]</sup>. Im allgemeinen ist von einem Anstieg der Toxizität mit zunehmendem Chlorgehalt auszugehen

Unhalogeniertes Dibenzofuran selbst ist nicht toxisch. Mit zunehmendem Halogenierungsgrad nimmt die Toxizität allerdings zu. Die in dieser Arbeit verwendeten mono- bzw. dihalogenierten Kongenere sind sämtlich als relativ untoxisch anzusehen. Eine Übersicht über die Toxizität der PCDF und PCDD gibt Ballschmiter<sup>[10]</sup>.

Die verfügbaren Sicherheitsdaten der in dieser Arbeit untersuchten chlorierten Substanzen und eingesetzten Chemikalien sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt (Angaben aus den Katalogen der Firmen *Merck*, *Fluka* und *Sigma-Aldrich*):

| Substanz                    | Gefahrensymbol | R/S-Sätze                                     | MAK-Werte<br>[ml/m³] | MAK-Werte<br>[mg/m³] |
|-----------------------------|----------------|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Bipyridyl                   | T              | R: 23/25<br>S: 36/37/39-45                    |                      |                      |
| 1-Chlornaphthalin           | Xn             | R: 22<br>S: 23.2-24/25                        |                      |                      |
| 1-Chlor-2-nitrobenzol       | T              | R: 23/24/25-33-52/53<br>S: 28.3-36/37-45      |                      |                      |
| 4-Chlorphenol               | Xn             | R: 20/21/22<br>S: 2-28.1                      |                      |                      |
| Diazomethan                 | T, E           |                                               |                      |                      |
| 3,5-Dichlorphenol           | Xn             | R: 36/38-41<br>S: 26-36/37/39                 |                      |                      |
| Diethylether                | F+             | R: 12-19<br>S: 9-16-29-33                     | 400                  | 1200                 |
| Dimethylformamid            | T              | R: 61-E20/21<br>S: 53-45                      |                      | 30                   |
| Ethanol                     | F              | R: 11<br>S: 7-16                              | 500                  |                      |
| Ethylacetat                 | F, Xi          | R: 11-36-66-67<br>S: 16-26-33                 | 400                  |                      |
| Hexachlorbenzol             | T              | R: 45-48/25<br>S: 53-45                       |                      |                      |
| Hydrazinhydrat, 100%        | T              | R: 45-E23/24/25-34-43<br>S: 53-26-36/37/39-45 |                      |                      |
| Kaliumhydroxid              | C              | R: 35<br>S: 26-37/39-45                       |                      |                      |
| Magnesium                   | F              | R: 11-15<br>S: 7/8-43.6                       |                      |                      |
| N-Methyl-N-nitrosoharnstoff | T              |                                               |                      |                      |
| Naphthalin                  | N              | R: 50/53<br>S: 61                             |                      |                      |
| Natriumhydroxid             | C              | R: 35<br>S: 26-37/39-45                       |                      |                      |
| Natriumnitrit               | C, T, N        | R: 8-25-50<br>S: 45-61                        |                      |                      |
| Natriumtetrafluoroborat     | C, Xn          | R: 34<br>S: 26-28-36/37/39-45                 |                      |                      |

---

|                    |       |                                                     |           |
|--------------------|-------|-----------------------------------------------------|-----------|
| Nickel(II)-chlorid | T     | R: 25-43<br>S. 24-37-45                             |           |
| Raney-Nickel       | F, Xn | R: 17-40-43<br>S: 15-36/37                          |           |
| Salzsäure 37 %     | C     | R: 34-37<br>S: 26-36/37/39-45                       | 7.6       |
| Tetrachlormethan   | T, N  | R: 23/24/25-40-48/23-<br>52/53-59                   | 10<br>64  |
| Toluol             | F, Xn | S: 23.2-36/37-45-59-61<br>R:11-20<br>S: 16-25-29-33 | 50<br>190 |

---



## 10 Röntgenstrukturdaten

Die kristallographischen Daten der in dieser Arbeit aufgeführten Röntgenstrukturanalysen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* unter folgenden Nummern hinterlegt:

| Verbindung                                                                               | CCDC-Nr. |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Dibenzofuran-4-carbonsäuremethylester                                                    | 143347   |
| Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäuredimethylester                                              | 138250   |
| 1,2,3,4-Tetrahydro-3,4-methanodibenzofuran- <i>trans</i> -1,4-dicarbonsäuredimethylester | 138251   |
| 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäuremethylester                                             | 172157   |

Die Strukturen wurden durch direkte Methoden unter Anwendung des Programms *SIR97*<sup>[2]</sup> gelöst und durch *Full-matrix-block last squares on  $F^2$*  unter Zuhilfenahme des Programms *SHELXL97*<sup>[92]</sup> verfeinert.

### 10.1 Dibenzofuran-4-carbonsäuremethylester

|                                 |                                                                                                                            |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chemische Formel ( $M_F$ ):     | $C_{14}H_{10}O_3$                                                                                                          |
| Molekulargewicht:               | 226.22 g/mol                                                                                                               |
| Kristallsystem:                 | monoklin                                                                                                                   |
| Raumgruppe:                     | $P_21/c$                                                                                                                   |
| Kristallfarbe:                  | weiß                                                                                                                       |
| Gitterkonstanten [pm, °]:       | $a = 1633.9 (2)$<br>$b = 1694.8 (2)$<br>$c = 1700.1 (2)$<br>$\alpha = 90.00$<br>$\beta = 166.800 (10)$<br>$\gamma = 90.00$ |
| Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]: | $1075.0 (2) \cdot 10^6$                                                                                                    |

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| Z-Wert:                 | 4       |
| Temperatur:             | 293 (2) |
| R-Faktor:               | 0.0774  |
| R <sub>w</sub> -Faktor: | 0.1734  |
| Goodness-of-fit-value:  | 1.189   |

### **10.2 Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäuredimethylester**

|                                     |                                                                                                                                 |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chemische Formel (M <sub>F</sub> ): | C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>                                                                                  |
| Molekulargewicht:                   | 284.26 g/mol                                                                                                                    |
| Kristallsystem:                     | triklin                                                                                                                         |
| Raumgruppe:                         | P <sub>1</sub>                                                                                                                  |
| Kristallfarbe:                      | weiß                                                                                                                            |
| Gitterkonstanten [pm, °]:           | $a = 1028.3$ (1)<br>$b = 1060.2$ (1)<br>$c = 1301.9$ (1)<br>$\alpha = 80.62$ (1)<br>$\beta = 73.27$ (1)<br>$\gamma = 76.24$ (1) |
| Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]:     | $1313.4$ (2) · 10 <sup>6</sup>                                                                                                  |
| Z-Wert:                             | 4                                                                                                                               |
| Temperatur:                         | 293 (2)                                                                                                                         |
| R-Faktor:                           | 0.0539                                                                                                                          |
| R <sub>w</sub> -Faktor:             | 0.1480                                                                                                                          |
| Goodness-of-fit-value               | 0.905                                                                                                                           |

### **10.3 1,2,3,4-Tetrahydro-3,4-methanodibenzofuran-trans-1,4-dicarbonsäuredimethylester**

|                                     |                                                |
|-------------------------------------|------------------------------------------------|
| Chemische Formel (M <sub>F</sub> ): | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> |
| Molekulargewicht:                   | 300.30 g/mol                                   |
| Kristallsystem:                     | triklin                                        |
| Raumgruppe:                         | P <sub>1</sub>                                 |
| Kristallfarbe:                      | weiß                                           |

---

|                                 |                          |
|---------------------------------|--------------------------|
| Gitterkonstanten [pm, °]:       | $a = 826.2 (1)$          |
|                                 | $b = 910.4 (1)$          |
|                                 | $c = 1125.1 (1)$         |
|                                 | $\alpha = 108.08 (1)$    |
|                                 | $\beta = 91.19 (1)$      |
|                                 | $\gamma = 115.12 (1)$    |
| Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]: | $716.87 (13) \cdot 10^6$ |
| Z-Wert:                         | 4                        |
| Temperatur:                     | 293 (2)                  |
| R-Faktor:                       | 0.0744                   |
| R <sub>w</sub> -Faktor:         | 0.1645                   |
| Goodness-of-fit-value           | 2.750                    |

#### ***10.4 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäuremethylester***

|                                     |                                                  |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Chemische Formel (M <sub>F</sub> ): | C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> Cl |
| Molekulargewicht:                   | 260.676 g/mol                                    |
| Kristallsystem:                     | triklin                                          |
| Raumgruppe:                         | P <sub>1</sub>                                   |
| Kristallfarbe:                      | weiß                                             |
| Gitterkonstanten [pm, °]:           | $a = 747.20(10)$                                 |
|                                     | $b = 1039.10(10)$                                |
|                                     | $c = 1570.10(10)$                                |
|                                     | $\alpha = 83.100(10)$                            |
|                                     | $\beta = 85.540(10)$                             |
|                                     | $\gamma = 78.120(10)$                            |
| Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]:     | 1182.5(2)                                        |
| Z-Wert:                             | 4                                                |
| Temperatur:                         | 293 (2)                                          |
| R-Faktor:                           | 0.0889                                           |
| R <sub>w</sub> -Faktor:             | 0.1746                                           |
| Goodness-of-fit-value               | 1.024                                            |



## 11 Literaturverzeichnis

- [1] Altrogge M.; Elektrochemische Enthalogenierung chlorierter Biphenyle, Dibenzofurane und Dibenzo-*p*-dioxine; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**.
- [2] Altomare A., Cascarano G., Giacobazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G. G., Burla M. C., Polidori G., Camalli M., Spagna R.; *SIR97: A Package for Crystal Structure Solution by Direct Methods and Refinement*. Bari – Perugia – Rome **1997**.
- [3] Amatore C., Jutand A.; Rates and Mechanisms of Electron Transfer/Nickel-Catalyzed Homocoupling and Carboxylation Reactions. An Electrochemical Approach; *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 755-764.
- [4] Andrieux C. P., Gorande A. L., Savéant J. M.; Electron Transfer and Bond Breaking. Examples of Passage from a Sequential to a Concertated Mechanism in the Electrochemical Reductive Cleavage of Arylmethyl Halides; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6892-6904.
- [5] Andrieux C. P., Hapiot P., Savéant J. M.; Repetitive Cyclic Voltammetry of Irreversible Systems; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 349, 299-309.
- [6] Andrieux C. P., Blocman C., Dumas-Bouchiat J. M., Savéant J. M.; 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] Anke T.; *Fungi in Biomediation in Fungal Biotechnologie*, Chapman & Hall London **1997**.
- [8] Autorenkollektiv: *Organikum*, 19. Auflage, J. A. Barth, Leipzig, 1993.
- [9] Ballester M., Molinet C., Castañer J.; Preparation of Highly Strained Chlorocarbons. I. A Powerful Nuclear Chlorinating Agent. Relevant Reactivity Phenomena Traceable to Molecular Strain; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4254-4285.

- [10] Ballschmiter K.; Persistent, Ecotoxic and Bioaccumulative Compounds and their Possible Environmental Effects; *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1771-1780.
- [11] Ballschmiter K., Bacher R.; Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. *Dioxine*, Verlag Chemie, Weinheim, New York **1996**.
- [12] Beck F.; *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1974**.
- [13] Becke A. D.; Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior; *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098-3100.
- [14] Becke A. D.; Density-Functional Thermochemistry. II. The Effect of the Perdew-Wang Generalized-Gradient Correlation Correction; *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9173.
- [15] Beland F. A., Farwell S. O., Callis P. R., Geer R. D.; Reduction Pathways of Organohalogen Compounds Part III.: A Molecular Orbital (CNDO/2) Study of the Chlorinated Benzenes, DDT, and Lindane; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 78, 145-159.
- [16] Bersier P. M., Carlsson L., Bersier J.; Electrochemistry for a Better Environment; *Top. Curr. Chem.* **1994**, 170, 113-229.
- [17] Bilger E.; Enthalogenierung mit metallischem Natrium bei hohen Temperaturen (Degussa-Verfahren); *DECHEMA Jahrestagung*, Frankfurt/Main **1990**.
- [18] Birch J., Hinde A. L., Radom L.; A Theoretical Approach to the Birch Reduction. Structures and Stabilities of the Radical Anions of Substituted Benzenes; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3370-3376.
- [19] Born M., Oppenheimer R.; Zur Quantentheorie der Molekeln; *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457-484.
- [20] Borsari M., Fontanesi C., Gavioli G.; Electrochemical Cleavage of the Carbon-Halogen Bond in Aromatic Compounds; *Current Topics in Electrochemistry* **1997**, 5, 167-181.
- [21] Borsche W., Bothe W.; Über einige neue Derivate des Diphenylenoxyds; *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1908**, 41, 1940-1944.

- [22] Boujlel K., Martigny P., Simonet J.; Cathodic Redox Catalysis of Aromatic Epoxides; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *144*, 437-442.
- [23] Brewster R. Q., Groening T.; p-Nitrodiphenyl Ether; *Org. Synth.* **1943**, 445-447.
- [24] Brintzinger H., Schneider E.; Die kathodische Enthalogenerung von Halogenbenzolen; *Z. Elektrochem.* **1949**, *53*, 113-115.
- [25] Bunce N. J., Merica S. G., Lipkowski J.; Prospects for the use of electrochemical methods for the destruction of aromatic organochlorine wastes; *Chemosphere* **1997**, *35*, 2719-2726.
- [26] Burnham D. R.; Orientation in the Mechanism of the Birch Reduction of Anisole; *Tetrahedron* **1969**, *25*, 897-904.
- [27] Busch M., Weber W.; Elektrolytische Hydrierung von Brombenzol; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 744-746.
- [28] Cambie R. C., Janssen S. J., Ruthledge P. S., Woodgate P. D.; Syntheses of Dibenzo[b,e][1,4]dioxin Derivatives via Iron Complexes, and further Functionalizations via Directed Metallation; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 387-418.
- [29] Chaussard J., Folest J.-C., Nédélec J.-Y., Périchon J., Sibille S., Troupel M.; Use of Sacrificial Anodes in Electrochemical Functionalization of Organic Halides; *Synthesis* **1990**, 369-381.
- [30] Cikryt P.; Dioxine: Eine unendliche Geschichte?; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 550-559.
- [31] Clarke R., Kuhn A., Okoh E.; Indirect electrochemical processes; *Chem. Ber.* **1975**, *11*, 59-64.
- [32] Conan A., Sibille S., Périchon J.; Metal Exchange between an Electrogenerated Organonickel Species and Zinc Halide: Application to an Electrochemical, Nickel-Catalyzed Reformatsky Reaction; *J. Org. Chem.* **1991**, *51*, 2018-2024.
- [33] Condon-Gueugnot S., Leonel E., Nédélec J. Y., Périchon J.; Electrochemical Arylation of Activated Olefins Using a Nickel Salt as Catalyst; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7684-7686.

- [34] Crosby D. G.; Environmental Chemistry of Pentachlorophenol; *Pure Appl. Chem.* **1981**, *51*, 1051-1080.
- [35] Durandetti M., Devaud M., Périchon J.; Investigation of the reductive coupling of aryl halides and/or ethyl chloroacetate electrocatalyzed by the precursor NiX<sub>2</sub>(bpy) with X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> or MeSO<sub>3</sub><sup>-</sup> and 2,2'-dipyridyl; *New J. Chem.* **1996**, *20*, 659-667.
- [36] Farwell S. O., Beland F. A., Geer R. D.; Reduction Pathways of Organohalogen Compounds, Part I. Chlorinated Benzenes; *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *61*, 303-313.
- [37] Farwell S. O., Beland F. A., Geer R. D.; Reduction Pathways of Organohalogen Compounds, Part II. Polychlorinated Biphenyls; *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *61*, 315-324.
- [38] Feoktistov L. G.; In: *Organic Electrochemistry* (Hrsg. M. M. Baizer u. H. Lund), 2. Aufl., Marcel Dekker, New York **1983**, Kap. VII.
- [39] Fetzner S., Lingens F.; Bacterial Dehalogenases: Biochemistry, Genetics, and Biotechnological Applications; *Microbiological Reviews* **1994**, *58* (4), 641-685.
- [40] Fock V.; Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems; *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126-148.
- [41] Fortnagel P.; Biologische Umwandlung, Entgiftung und Abbau dioxinartiger Verbindungen; *Abschlußbericht zum Verbundprojekt gefördert durch das BMBF, Förderkennzeichen: 0318896C + 0319378B*; Universität Hamburg, **1999**.
- [42] Fry A. J.; *Synthetic Organic Electrochemistry*, 2.Aufl., Wiley & Sons, New York **1989**.
- [43] Gassmann J.; Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur elektrochemischen Enthalogenierung aromatischer und aliphatischer Chlorverbindungen; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**.
- [44] Gassmann J., Voss J., Adiwidjaja G.; Elektroreduction of Organic Compounds, 25. Electrochemical Dehalogenation of Chlorinated Insecticides; *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 953-958.

- 
- [45] Gassmann J., Voss J., Adiwidjaja G.; Elektroreduction of Organic Compounds, 27. Electrochemical Dehalogenation of Endosulfane; *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 417-420.
- [46] Geckeler K. E., Eberhardt W.; Biogene Organochlorverbindungen – Vorkommen, Funktion, Umweltrelevanz; *Naturwissenschaften* **1995**, 82, 2-11.
- [47] Golinske, D.; Elektrochemische Carboxylierung von chlorierten Benzolen und Biphenylen; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**.
- [48] Golinske D., Voss J., Adiwidjaja G.; Electrocarboxylation of Chlorinated Aromatic Compounds; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, 65, 862-880.
- [49] Guena T., Wang L., Gattrell M., MacDougall B.; Mediated Approach for the Electrochemical Reduction of Chlorobenzenes in Nonaqueous Media; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 248-255.
- [50] Hales N. J., Heangy H., Hollinshead J. H., Lai S. M. F., Singh P.; The Dechlorination of some Highly Chlorinated Naphthalene Derivatives; *Tetrahedron* **1995**, 51, 7777-7790.
- [51] Henschler D.; *Toxizität chlororganischer Verbindungen: Einfluß der Einführung von Chlor in organische Moleküle*, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1997-2012.
- [52] Henschler D.; *Toxikologie chlororganischer Verbindungen*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim **1994**.
- [53] Hitchman M. L., Spackman R. A., Ross N. C., Agra C.; Disposal Methods for Chlorinated Aromatic Waste; *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 423-430.
- [54] Homberger E., Reggiani G., Sambeth J., Wipf H.; The Seveso Accident: Its Nature, Extent and Consequences; *Ann. Occup. Hyg.* **1979**, 22, 327ff.
- [55] Hutzinger O., Fink M., Thoma H.; PCDD und PCDF: Gefahr für Mensch und Umwelt?; *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 5, 165-170.
- [56] Informationsmaterial der Fa. Kohleöl-Anlage Bottrop GmbH, Bottrop **1991**.
- [57] Jakobsson E., Asplund L.; 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.
- [58] Jang D. O., Hypophosphorous Acid Mediated Dehalogenation in Water; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5367-5368.
- [59] Jedral W., Merica S. G., Bunce N. J.; Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes; *Electrochem. Commun.* **1999**, 1, 108-110.
- [60] Kannan K., Imagawa, T., Blankenship A. L., Giesy J. P.; 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.
- [61] Knapp R.; *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*; J. Wiley & Sons, New York **1979**, 49.
- [62] Knorre H., Langer M., Pohl G.; A Process for Regenerating Spent Lubricating Oils; Degussa AG, Patent DE 2813200C2, **1979**.
- [63] Kohn W., Sham L. J.; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects; *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133-1138.
- [64] Kranz O.; Untersuchungen zur elektrochemischen Enthalogenisierung von chlorierten Phenolethern und Phenolen; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1996**.
- [65] Kranz O.; Elektroreduktion chlorierter Aromaten und Dipropylether in protischen Lösungsmitteln; *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [66] Kyriacou, D.; *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1994**.
- [67] Lassová L., Lee H. K., Hor T. S. A.; Catalytic Dehalogenation of Highly Chlorinated Benzenes and Aroclors Using PdCl<sub>2</sub>(dppf) and NaBH<sub>4</sub>: Efficiency, Selectivity, and Base Support; *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3538-3543.
- [68] Laule G., Hawk R.; Oxidation of 4,4'-Dichlorobiphenyl at a Ruthenium Dioxide Anode; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 213, 329-332.

- [69] Lawin P. B., Hutson A. C., Kariv-Miller E.; Reduction of Organic Compounds at Lead Cathodes and Mediation by Dimethylpyrrolidinium Ion; *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 526-529.
- [70] Lee C., Yang W., Parr R. G.; Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density; *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785-789.
- [71] Lemmrich M.; Enthalogenierung von chlorierten Aromaten durch Elektroreduktion in Methanol; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1989**.
- [72] Lenoir D.; Umweltchemie; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 323-328.
- [73] Lenoir D., Metzger J. O.; Umweltchemie 1998; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47, 291-294.
- [74] Li H., Liao S., Xu Y.; Catalytic Hydrogenolysis of Aromatic Halides with Sodium Hydride of Nanometric Size; *Chem. Lett.* **1996**, 1059-1060.
- [75] Li H., Liao S., Xu Y., Yu D.; Highly Active Polymer-Supported Palladium-Cobalt Catalysts for the Hydrodehalogenation of Organic Chlorides; *Synth. Commun.* **1997**, 27, 829-836.
- [76] Liu Y., Schwartz J.; Titanium Catalyzed Reduction of Aromatic Halides by Sodium Borohydride; *Tetrahedron* **1995**, 51, 4471-4482.
- [77] Marques C. A., Selva M. Tundo P.; Facile Hydrodehalogenation with Hydrogen and Pd/C Catalyst under Multiphase Conditions; *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5256-5260.
- [78] Merck-Chemikalien-Katalog 1999.
- [79] Mil'tsov S. A., Karavan V. S., Nikiforov V. A., Tribulovich V. G., Varentsov V. V.; Selective Reduction of Polychlorinated Naphthalenes with Zinc; *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, 37, 698-702.
- [80] Naumann K.; Chlorchemie der Natur; *Chem. Unserer Zeit* **1993**, 27, 33-41.
- [81] Nédélec J.-Y., Périchon J.; The sacrificial anode in electroorganic synthesis: Recent applications and mechanistic features; *Trends in Organic Chemistry* **1992**, 3, 173-178.

- [82] Nünnecke D; Elektrochemische Enthalogenie von chlorierten Aromaten mittels Nickel(II)-Komplexen als Mediatoren in Methanol; *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [83] Nünnecke D., Voss J.; Electroreduction of Organic Compounds, 32. Electrodehalogenation of Chloroarenes in Methanol Mediated by Nickel Complexes; *Acta Chem. Scand.* **1999**, 53, 824-829.
- [84] Olivero S., Duñach E.; Selectivity in the Tandem Cyclization – Carboxylation Reaction of Unsaturated Haloaryl Ethers Catalyzed by Electrogenerated Nickel Complexes; *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1885-1891.
- [85] Petersen D.; Elektroreduktive Enthalogenie von chlorierten Benzolen in protischen Lösungsmitteln; *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1988**.
- [86] Petersen D., Lemmrich M., Altrogge M, Voss J.; Elektroreduktion organischer Verbindungen, XV. Elektrochemische Enthalogenie von chlorierten Benzolen und Biphenylen in Methanol; *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1105-1107.
- [87] Petrier C., Micolle M., Merlin G., Luche J.-L., Reverdy G.; Characteristics of Pentachlorophenolate Degradation in Aqueous Solution by Means of Ultrasound; *Environ. Sci. Technol* **1992**, 26 (8), 1639-1642.
- [88] Rollin Y., Troupel M., Tuck D. G., Périchon J.; 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.
- [89] Schneider M., Stieglitz L., Will R., Zwick G.; Formation of polychlorinated Naphthalenes on Fly Ash; *Chemosphere* **1998**, 37, 2055-2070.
- [90] Schreiner G., Wiedmann T., Schimmel H., Ballschmiter K.; Influence of the Substitution Pattern and the Microbial Degradation of Mono- to Tetrachlorinated Dibenzo-*p*- dioxins and Dibenzofurans; *Chemosphere* **1997**, 34, 1315-1331.
- [91] Sease J. W., Reed R. C.; Catalytic Electrochemical Reduction of the Carbon-Chlorine Bond; *Tetrahedron Lett.* **1975**, 393-396.
- [92] Sheldrick G. M.; *SHELXL97: Program for Crystal Refinement*; University of Göttingen, Göttingen **1997**.

- [93] Shono T.; Electroorganic Chemistry in Organic Synthesis; *Tetrahedron* **1984**, *40*, 811-850.
- [94] Simonet J.; Electrogenenerated 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.
- [95] Simonet J., LeGuillanton G.; Les électrolyses indirectes et les transferts monoélectronique en solution; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 180-194.
- [96] Steckhan E.; Indirekte elektro-organische Synthesen ein modernes Kapitel der organischen Elektrochemie; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 681-699.
- [97] Steckhan E.; Organic Syntheses with Electrochemically Regenerable Redox Systems; *Top. Curr. Chem.* **1987**, *142*, 1-70.
- [98] Stewart J. J. P.; *Computational Chem.* **1989**, *10*, 209.
- [99] Stiles M.; Nickel Complexes as Soluble Catalysts for Reductive Dehalogenation of Aromatic Halides; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5381-5385.
- [100] Tabaei S.-M. H., Pittman C. U., Mead K. T.; Dehalogenation of Organic Compounds. 3. Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls, 4-Chlorobiphenyl, and Chloro-*p*-xylene with Alkoxyborohydrides; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6669-6671.
- [101] Tadesse B., Donaldson J. D., Grimmes S. M.; Contaminated and Polluted Land: A General Review of Decontamination Management and Control; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1994**, *60* (3), 227-240.
- [102] Tascadda P., Duñach E.; Electrosynthesis of Benzolactones by Nickel-Catalyzed Carboxylation of Epoxide-Functionalized Aromatic Halides; *Synlett* **2000**, *2*, 245-247.
- [103] Theisen P. D., Heathcock C. H.; Improved Procedure for Preparation of Optically Active 3-Hydroxyglutarate Monoesters and 3-Hydroxy-5-oxoalkanoic Acids; *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2374-2378.
- [104] Torii S.; The New Role of Electroreductive Mediators in Electroorganic Synthesis; *Synthesis* **1986**, 873-886.

- [105] Uchino M., Asagi K., Yamamoto A., Ikeda S.; Preparation and Properties of Aryl(dipyridyl)nickel Halide Complexes; *J. Organomet. Chem.* **1975**, 84, 93-103.
- [106] Utley J.; Applications of Electrochemistry to Organic Synthesis. *Chemistry & Industry* **1994**, 215-219.
- [107] Utley J.; Trends in organic electrosynthesis; *J. Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 157-167.
- [108] VDI; Dioxin – Eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung; *VDI-Berichte* **1987**, 636.
- [109] Voss J., Altrogge M., Golinske D., Kranz O., Nünnecke D., Petersen D., Waller E.; Degradation of Chlorinated Arenes by Electroreduction; In: *Treatment of Contaminated Soils* (Hrsg: R. Stegmann), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2001**.
- [110] Voss J., Altrogge M., Wilkes H., Francke W.; Electroreduction of Organic Compounds, XVIII. Electrochemical Dehalogenation of chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-*p*-dioxins in Methanol; *Z. Naturforsch.* **1990**, 46b, 400-402.
- [111] Voss J., Golinske D., Kranz O., Nünnecke D.; 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.
- [112] Voss J., Waller E., Kränke P.; Electroreduction of Organic Compounds, 31; Electroreduction of 2- and 3-Chlorodibenzofuran in Deuterated Methanol; *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 430-436.
- [113] Wada Y., Yin H., Kitamura T., Yanagida S.; Photoreductive dechlorination of chlorinated benzene derivatives catalyzed by ZnS nanocrystallites; *Chem. Commun.* **1998**, 2683-2684.
- [114] Waller E.; Elektrochemische Enthalogenie polychlorierter Naphthaline sowie Elektroreduktion monochlorierter Dibenzofurane; *Dissertation*, Universität Hamburg, **1997**.

- [115] Wassmundt F. W., Pedmonte R. P.; An Improved Synthesis of Dibenzofurans by a Free-Radical Cyclization; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4991-4994.
- [116] Wawzonek S., Wearing D.; Polarographic Studies in Acetonitrile and Dimethylformamide. IV. Stability of Anion-free Radicals; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2067.
- [117] Wellmann J., Steckhan E.; Reductive Coupling of Benzylic and Allylic Halides with Catalytic Amounts of Chromium(II) Reagent Using an Electrochemical Regeneration Procedure; *Synthesis* **1978**, 901-902.
- [118] Wendt H.; Electrocatalysis in Organic Electrochemistry; *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1513-1525.
- [119] West R., Kusuda K.; Octachlorocycloheptatriene and Heptachlorotropenium Ion; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7354-7355.
- [120] Wilkes H., Wittich R.-M., Timmis K. N., Fortnagel P., Francke W.; Degradation of Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-*p*-dioxins by *Sphingomonas* sp. Strain RW1; *Appl. Environ. Microbiol.* **1996**, *62*, 367-371.
- [121] Wolf R., Steckhan E.; Indirect Electrochemical Reduction of gem-Dibromocyclopropanes by Electrogenerated Chromium(II) and Direct Cathodic Reduction; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *130*, 367-372.
- [122] Wu J. M., Huang H. S., Livengood C. D.; Ultrasonic Destruction of Chlorinated Compounds in Aqueous Solution; *Environ. Prog.* **1992**, *11* (3), 195-201.
- [123] Yang C., Pittman C. U. Jr.; Dechlorination of Pentachlorophenol and 1,2,4-Trichlorobenzene Using NaBH<sub>4</sub> and NaBH<sub>4</sub>/LiCl at 125-315 °C in Glyme Solvents; *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 517-525.
- [124] Yoon N. M., Choi J., Lee H. J.; Facile Reduction of Aryl Halides with Borohydride Exchange Resin-Nickel Acetate; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 543-545.
- [125] Zanareskin L. N., Aver'yanov V. A.; Polychlorobiphenyl: problem of the pollution of the environment and technological neutralisation methods. *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 713-724.

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

## 12 Abbildungsverzeichnis

|              |                                                                                                                                                |      |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Abbildung 1  | Modell zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht <sup>[12][42]</sup>                                                                      | 2-11 |
| Abbildung 2  | Übersicht möglicher Reaktionsverläufe bei der Elektroreduktion organischer Halogenverbindungen                                                 | 2-13 |
| Abbildung 3  | Schema der verwendeten Elektrolysezelle                                                                                                        | 2-15 |
| Abbildung 4  | Prinzip der indirekten Elektrolyse am Beispiel einer Elektroreduktion                                                                          | 2-18 |
| Abbildung 5  | Reversible Elektronenauf- bzw. abnahme des Mediators (a) und Elektronen-aufnahme des Mediators mit anschließender Reduktion des Substrates (b) | 2-21 |
| Abbildung 6  | Mechanismus der durch Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> katalysierten Elektrocboxylierung                                                                | 2-21 |
| Abbildung 7  | Produktverteilung der Elektroformylierung von Hexachlorbenzol ( <b>20</b> ) in Abhängigkeit des Kathodenmaterials                              | 4-32 |
| Abbildung 8  | Ortep-Plot des Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäuredimethylesters                                                                                    | 4-35 |
| Abbildung 9  | Ortep-Plot von 1,2,3,4-Tetrahydro-3,4-methanodibenzofuran-trans-1,4-dicarbonsäuredimethylester                                                 | 4-37 |
| Abbildung 10 | Produktverteilung nach der Elektrocboxylierung von ( <b>6</b> ) an einer Zink- bzw. Stahldrahtnetz-Kathode                                     | 4-38 |
| Abbildung 11 | Reaktionsverlauf der Elektrocboxylierung von 3-Chlordibenzofuran ( <b>6</b> ) an einer Zink-Kathode                                            | 4-39 |
| Abbildung 12 | Ortep-Plot des Methylesters der Dibenzofuran-4-carbonsäure                                                                                     | 4-41 |
| Abbildung 13 | Ortep-Plot des Methylesters der 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure                                                                              | 4-43 |
| Abbildung 14 | Produktverteilung der Elektrocboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran ( <b>15</b> ) bei verschiedenen Temperaturen                             | 4-44 |
| Abbildung 15 | Reaktionsverlauf der indirekten Elektrocboxylierung von 1,3-Dichlordibenzofuran ( <b>15</b> )                                                  | 4-50 |
| Abbildung 16 | Reaktionsverlauf der indirekten Elektrocboxylierung von 1-Chlornaphthalin ( <b>46</b> ) mit Ni(bipy)Cl <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) als Mediator  | 4-55 |
| Abbildung 17 | DFT-Reaktionspfade der vier Monochlordibenzofurane                                                                                             | 5-64 |
| Abbildung 18 | Übergangszustände der Monochlordibenzofuran-Radikalanionen                                                                                     | 5-65 |
| Abbildung 19 | Semiempirische Reaktionspfade der vier Monochlordibenzofurane                                                                                  | 5-66 |
| Abbildung 20 | SOMO-Spindichteverteilungen der Dibenzofuranradikalanionen                                                                                     | 5-67 |
| Abbildung 21 | SOMO-Spindichteverteilung der Radikalanionen von 2- ( <b>5</b> ) bzw. 3-Chlordibenzofuran ( <b>6</b> ) bei ausgewählten C-Cl-Bindungsabständen | 5-68 |
| Abbildung 22 | SOMO-Spindichteverteilungen der Radikalanionen der Dibenzofuran-1-( <b>38</b> ) bzw. -4-carbonsäure ( <b>34</b> )                              | 5-69 |
| Abbildung 23 | SOMO-Spindichteverteilungen der Radikalanionen der 2-Chlordibenzofuran-1- bzw. -4-carbonsäure                                                  | 5-70 |
| Abbildung 24 | DFT-Reaktionspfade der Chlorabspaltung beim Radikalanion von Pentachlorbenzoesäure                                                             | 5-71 |
| Abbildung 25 | SOMO-Spindichte beim Radikalanion der Pentachlorbenzoesäure                                                                                    | 5-72 |
| Abbildung 26 | SOMO-Spindichteverteilung im Radikalanion der Tetrachlorisophthalsäure                                                                         | 5-73 |
| Abbildung 27 | SOMO-Spindichteverteilung am Radikalanion der 2,4,5-Trichlorbenzoesäure                                                                        | 5-73 |
| Abbildung 28 | SOMO-Spindichte beim Radikalanion der 2,5-Dichlorterephthalsäure                                                                               | 5-74 |
| Abbildung 29 | Übersicht der in der Zusammenfassung erwähnten Verbindungen                                                                                    | 7-82 |



## 13 Verzeichnis der Verbindungsnamen

- (1) TCDD
- (2) Ni(bipy)Cl<sub>2</sub>
- (3) Bipyridyl
- (4) Ni(bipy)<sub>2</sub>
- (5) 2-Chlordibenzofuran
- (6) 3-Chlordibenzofuran
- (7) Dibenzofuran
- (8) 2-Nitrodibenzofuran
- (9) 3-Nitrodibenzofuran
- (10) 2-Aminodibenzofuran
- (11) 3-Aminodibenzofuran
- (12) 1-Chlor-2-nitrobenzol
- (13) 2-Bromdibenzofuran
- (14) 1-Chlordibenzofuran
- (15) 1,3-Dichlordibenzofuran
- (16) 4-Chlordibenzofuran
- (17) 1-(1-Naphthyl-)ethanol
- (18) 1-Bromnaphthalin
- (19) 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
- (20) Hexachlorbenzol
- (21) 2,5-Dichlorterephthalsäure
- (22) 2,4,5-Trichlorbenzoesäure
- (23) Pentachlorbenzoesäure
- (24) Pentachlorbenzol
- (25) Benzaldehyd
- (26) Benzol
- (27) Chlorbenzol
- (28) Tetrachlorterephthalsäure
- (29) Tetrachlorisophthalsäure
- (30) 1,4-Dihydrodibenzofuran
- (31) Dibenzofuran-2-carbonsäure
- (32) Dibenzofuran-1,4-dicarbonsäure
- (33) 2-Chlordibenzofuran-1,4-dicarbonsäure
- (34) Dibenzofuran-4-carbonsäure
- (35) 1,2-Dihydrodibenzofuran-1,4-dicarbonsäure
- (36) 1,2,3,4-Tetrahydro-3,4-methanodibenzofuran-trans-1,4-dicarbonsäuredimethylester
- (37) Dibenzofuran-3-carbonsäure
- (38) Dibenzofuran-1-carbonsäure
- (39) Dibenzofuran-4-carbonsäure
- (40) 3-Chlordibenzofuran-1-carbonsäure
- (41) Dibenzofuran-1,3-dicarbonsäure
- (42) 1-Chlordibenzofuran-3-carbonsäure
- (43) 2-Chlordibenzo-*p*-dioxin

- (44)** Dibenzo-*p*-dioxin-2-carbonsäure
- (45)** Dibenzo-*p*-dioxin
- (46)** 1-Chlornaphthalin
- (47)** Naphthalin
- (48)** Naphthalin-1-carbonsäure
- (49)** 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-dicarbonsäure
- (50)** 1,2-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure

## Publikationen

- Golinske D., Voss J., Adiwidjaja G.; Electrocarboxylation of Chlorinated Aromatic Compounds; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, 65, 862-880.
- Voss J., Altrogge M., Golinske D., Kranz O., Nünnecke D., Petersen D., Waller E.; Degradation of Chlorinated Arenes by Electroreduction. In: *Treatment of Contaminated Soils* (Hrsg. R. Stegmann), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2001**.
- Voss J., Golinske D., Kranz O., Nünnecke D.; 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.
- Voss J., Altrogge M., Golinske D., Kranz O., Nünnecke D., Waller E.; *Poster: SFB188 – Reinigung kontaminierter Böden, Teilprojekt: Elektrochemie*, Universität Hamburg und TU Harburg **1999**.



## **Danksagung**

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. J. Voß für die stete Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt hierbei Dr. Olaf Kranz für seine Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die Unterstützung bei der GC- und GC/MS-Analytik.

Dr. Dirk Nünnecke danke ich für die Kooperation bei der Entwicklung der Methode der indirekten Elektrocarboxylierung.

Stefan Bruns danke ich für die Einführung und Unterstützung bei den DFT-Rechnungen.

Kerstin Polchow und Ulrich Schmidt danke ich herzlich für interessante Gespräche über verschiedene Themen die nicht unbedingt nur auf die Chemie bezogen waren.

Alexandra Schnell danke ich für die freundliche Zusammenarbeit bei der erfolgreichen Durchführung der Wassmundt-Synthese.

Bei Herrn M. Didschun und Herrn M. Krasmann bedanke ich mich herzlich für die Anfertigung verschiedener präparativer Arbeiten. Bei Frau E. Juhas, Frau S. Weidner und Frau I. Schult sowie Herrn Dr. V. Sinnwell möchte ich mich für die NMR-Messungen bedanken, bei Frau A. Meiners und Herrn M. Preuß für die Anfertigung von Massenspektren. Herrn Dr. G. Adiwidjaja danke ich herzlich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Bei Antje Koplin bedanke ich mich herzlich für die übernommenen Sekretariatsaufgaben bei meinen Publikationen.

Meinen Eltern danke ich ganz herzlich für ihre Geduld und Unterstützung im Laufe meines Chemiestudium.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner lieben Frau Susanne für das Durchsehen dieser Arbeit und vor allem für ihre Unterstützung gerade auch bei schwierigen Angelegenheiten.