

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)Cl₂ (**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 Enthalogenerung von Xenobiotika

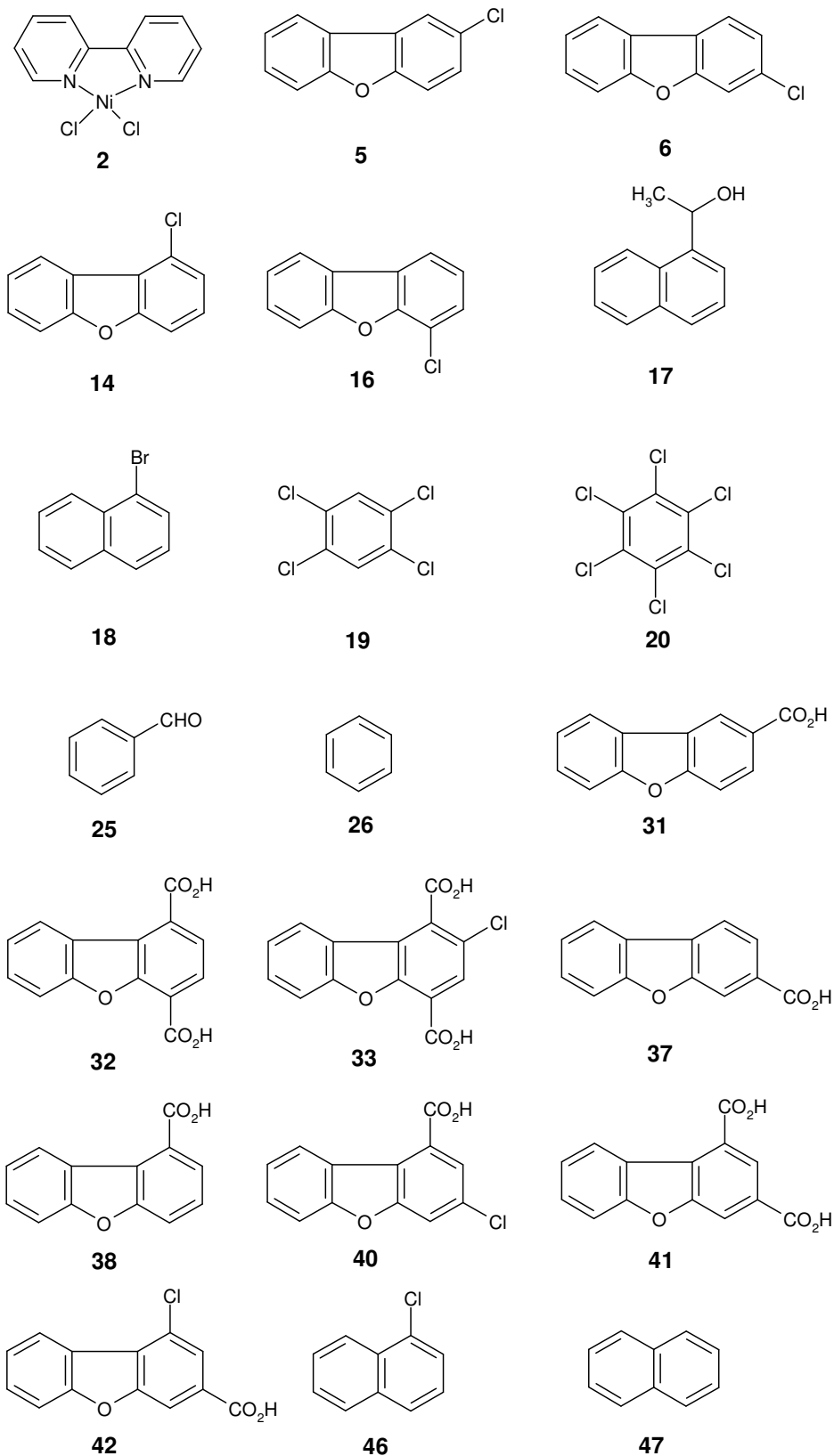
*Indirekte
Elektrocarboxy-
lierung zur
Verbesserung des
Ergebnisses*

hinaus interessante Synthesemöglichkeiten. So konnte bei der Enthaloxygenierung 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 Enthaloxygenierung 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 1

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)Cl₂ (**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.

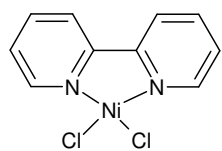
*Indirect
electro-
carboxylation
produced
better results*

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- (**18**) and 1-chloronaphthalene (**46**) produced besides naphthalene (**47**) 1-(1-naphthyl)ethanol (**17**) in good yields.

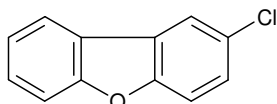
DMF, used in this work as solvent, surprisingly was an interesting electrophile by itself, because it could transfer a formyl group and so formed aldehydes. Hexachlorbenzene (**20**), for example showed excessive electroreductive dehalogenation, that lead to benzaldehyde (**25**) and benzene (**26**)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

*Molecular
modelling to
foresight the
reaction
behavior*

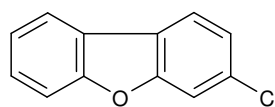
The method of molecular modelling made it possible to compute theoretical models of the substances used in this work. The data calculated by semiempirical and DFT allowed a foresight of the reaction behavior. With the help of the calculated SOMO-Spin density of the radical anion, the preferred regioselectivity 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.



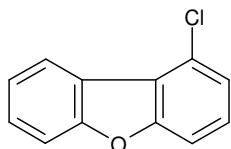
2



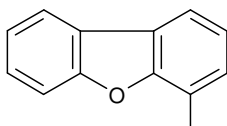
5



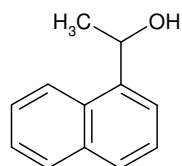
6



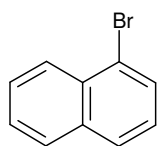
14



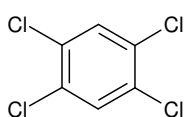
16



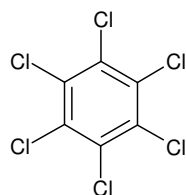
17



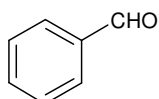
18



19



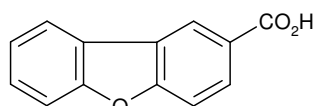
20



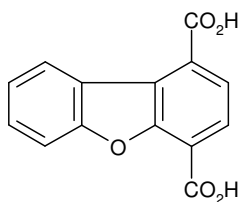
25



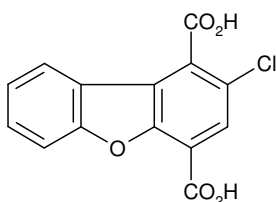
26



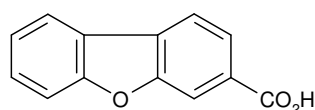
31



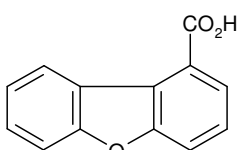
32



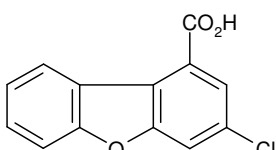
33



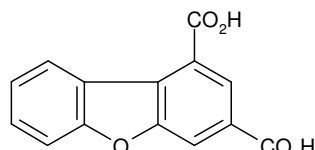
37



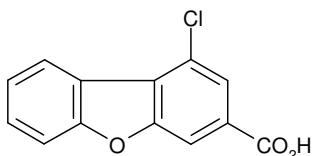
38



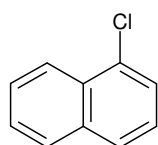
40



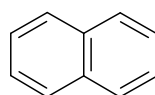
41



42



46



47

